



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής
Εργ. Φυσικοχημείας**

A.Π.Θ.

Τηλ. 2310-997785

poulios@chem.auth.gr

photocatalysisgroup.web.auth.gr



Εκπαιδευτικό Υλικό στη διεύθυνση

photocatalysisgroup.web.auth.gr



Θερμοδυναμικά διαγράμματα ισορροπίας στερεών και υγρών φάσεων

Στερεά διαλύματα και γενικότερα **στερεά συστήματα διασποράς και επαφής** συναντώνται συχνά στη φυσικοχημεία, και παρουσιάζουν ιδιαίτερο πρακτικό και θεωρητικό ενδιαφέρον.

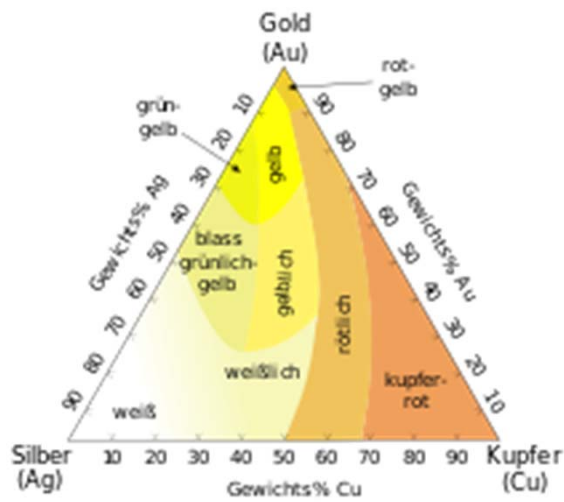
Στη κατηγορία αυτή υπάγονται πολλά συστήματα αλάτων, π.χ. $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4-Fe_2(SO_4)_3$ κ.α. και σχεδόν όλα τα μεταλλικά κράματα.

Στα κράματα τα μεταλλικά συστατικά συνήθως σχηματίζουν μικτούς κρυστάλλους υπό μορφή στερεών διαλυμάτων ή δίνουν απλά στερεά μικροετερογενή συστήματα διασποράς. Μπορούν όμως τα συστατικά ενός κράματος να σχηματίσουν μεταξύ τους και χημικές ενώσεις που τελικά βρίσκονται σε διασπορά στο στερεό σύστημα (κράμα). Οι ενώσεις αυτές στα κράματα λέγονται γενικά **διαμεταλλικές ενώσεις**. Σε πολλά δε κράματα τα συστατικά αυτά βρίσκονται και υπό τις τρεις παραπάνω καταστάσεις.



ΚΡΑΜΑΤΑ

Φυσικοχημεία II, Διαλύματα



Χρώμα κραμάτων αποτελούμενα από Χρυσό (Au), Άργυρο (Ag) και Χαλκά (Cu)

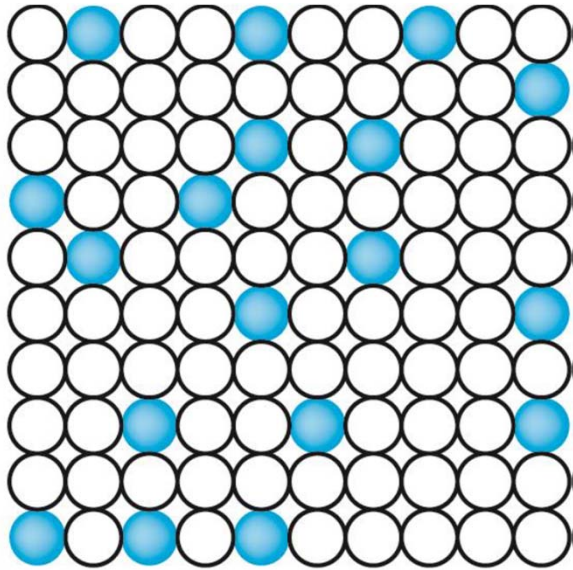


Επειδή τα περισσότερα των χημικών στοιχείων είναι μέταλλα γι' αυτό ο αριθμός των διαμεταλλικών ενώσεων είναι πολύ μεγάλος και ως συνήθως δημιουργούνται ενώσεις ανεξάρτητες των συνηθισμένων κανόνων σθένους.

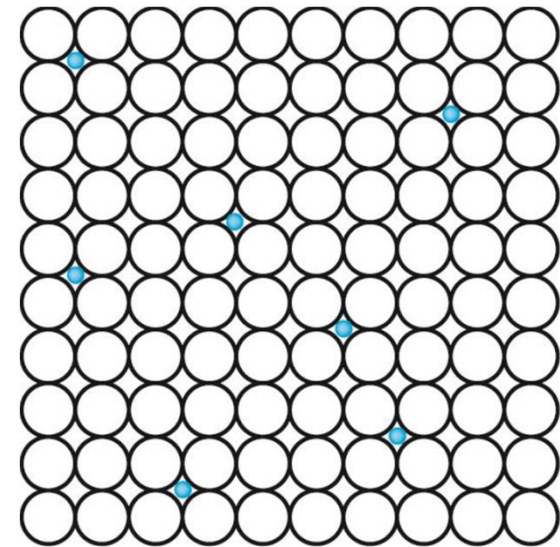
Ο σχηματισμός των διαμεταλλικών ενώσεων καθορίζεται κυρίως από τρεις παράγοντες:

- Από το μέγεθος των μεταλλικών ατόμων.
- Από την κρυσταλλική δομή των ενδιάμεσων καταστάσεων.
- Από το λόγο του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους προς τον αριθμό των ατόμων στη διαμεταλλική ένωση.

Στην περίπτωση των κραμάτων βρέθηκε, ότι, όταν τα μεταλλικά άτομα των δύο συστατικών είναι περίπου του ίδιου μεγέθους και ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους μένει κατά το σχηματισμό του κράματος αμετάβλητος, τότε δημιουργούνται κράματα που για μεγάλη περιοχή συστάσεως αποτελούν απλά στερεά διαλύματα και που δεν έχουν σε διασπορά καμία διαμεταλλική ένωση, π.χ. το σύστημα Ag — Au. (**Στερεά διαλύματα αντικατάστασης**). Όταν όμως τα μεγέθη των ατόμων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, τότε τα άτομα του μεγαλύτερου μεγέθους καθορίζουν την όλη δομή του στερεού συστήματος, ενώ τα άτομα του μικρότερου μεγέθους διασπείρονται και διατάσσονται στους ενδιάμεσους χώρους του όλου πλέγματος του πρώτου συστατικού (**Στερεά διαλύματα παρεμβολής**).



Στερεά διαλύματα αντικατάστασης



Στερεά διαλύματα παρεμβολής



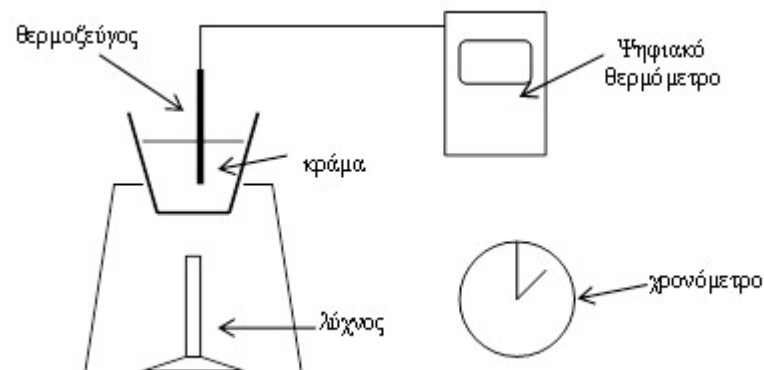
Μεταξύ των δύο αυτών ακραίων περιπτώσεων, που παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο θεωρητικό ενδιαφέρον, βρίσκονται όλες οι περιπτώσεις των διαμεταλλικών ενώσεων σε διασπορά στο όλο σύστημα, με χημικούς τύπους που εξαρτώνται πολύ από τα σχετικά μεγέθη των ατόμων των δύο συστατικών. Λίγες μόνο από τις διαμεταλλικές ενώσεις έχουν χημικούς τύπους που βρίσκονται σε κάποια συμφωνία με τα σθένη των δύο συστατικών, όπως π.χ. Al_2Zn_3 , SbAg_3 , K_3Bi , ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπάρχει συμφωνία (π.χ. NaZn_{12} , NaCd_3 , Cu_5Zn_8 , NiZn_3 , NiCd_4 κ. Α.).

Όταν ο Zn προστίθεται στο Cu (με πλέγμα κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο) το πρώτο αποτέλεσμα είναι η δημιουργία απλού στερεού διαλύματος, στο οποίο ο Cu εκτοπίζεται άτομο προς άτομο από τον Zn και έτσι το πλέγμα μένει αμετάβλητο. Όταν όμως αυτό συνεχισθεί και η σύσταση γίνει περίπου CuZn , το πλέγμα μεταβάλλεται σε ενδοκεντρωμένο κυβικό (β φάση, ορείχαλκος). Παραπέρα αύξηση της αναλογίας σε Zn οδηγεί στη λεγόμενη γ φάση, Cu_5Zn_8 , με δομή σύμπλοκου κρυστάλλου. Τέλος ακολουθεί η καλούμενη δ φάση, CuZn_3 , με εξαγωνικό πλέγμα πυκνής διάταξης.



Θερμική ανάλυση και καμπύλες απόψυξης συστατικών

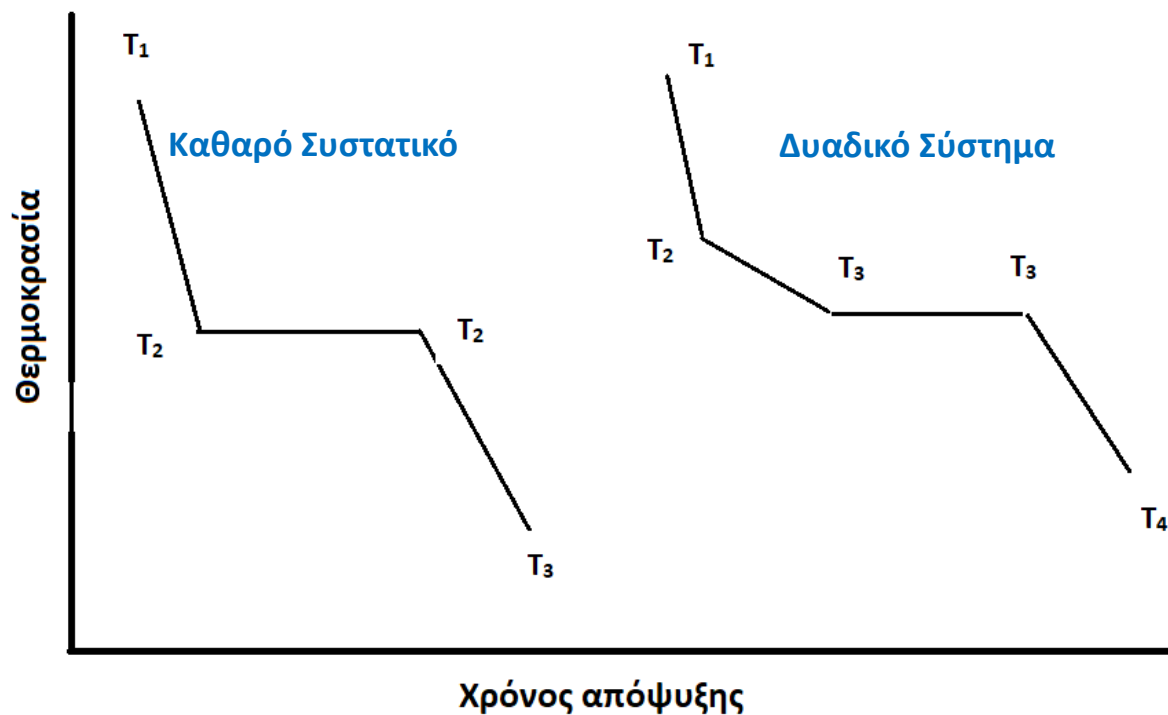
Με τη **θερμική ανάλυση** είναι δυνατή η παρακολούθηση της ταχύτητας, με την οποία ένα σύστημα που βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση τήξης ψύχεται μέχρι τέλειας πήξης ή στερεοποίησής του. Η ταχύτητα αυτή ελάττωσης της θερμοκρασίας λέγεται συχνά **ταχύτητα απόψυξης**. Η ταχύτητα ψύξης συστήματος που βρίσκεται στην κατάσταση τήξης παρακολουθείται συνήθως με ένα θερμοηλεκτρικό σύστημα, του οποίου η μια συγκόλληση προστατεύεται με ειδικό θερμοάντοχο σωλήνα. Ο σωλήνας αυτός εμβαπτίζεται μέσα στο τηγμένο σύστημα, ενώ όλο το υπόλοιπο μέρος του κυκλώματος, που παίζει και το ρόλο της άλλης συγκόλλησης, βρίσκεται μακριά από αυτό και σε σταθερή θερμοκρασία (του περιβάλλοντος). Το όργανο είναι κατάλληλα βαθμολογημένο και δίνει σε κάθε στιγμή απευθείας τη θερμοκρασία του προς μελέτη συστήματος.





Θερμική ανάλυση και καμπύλες απόψυξης συστατικών

Για την παρακολούθηση της απόψυξης **ενός και μόνο συστατικού** ξεκινούμε παίρνοντας σαν κατάσταση αφετηρίας το τήγμα θερμοκρασίας T_1 . Στη συνέχεια με το θερμοηλεκτρικό σύστημα μετράμε τις θερμοκρασίες που έχει το τήγμα σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Συνεχίζουμε την ίδια διαδικασία και κατά το στάδιο της πήξης ή στερεοποίησης και κατόπι στο στερεό σύστημα που έχει σχηματιστεί.





Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων

Οι καμπύλες απόψυξης συστημάτων που αποτελούνται από δύο συστατικά, τα οποία είναι στερεά σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, έχουν μορφή που εξαρτάται γενικά από τους παρακάτω παράγοντες:

1. Από τη διαλυτότητα της στερεής φάσης των συστατικών στην υγρή φάση του συστήματος.
2. Από την ικανότητα των συστατικών να σχηματίζουν μικτούς κρυστάλλους.
3. Από τη δυνατότητα αυτών να δίνουν χημική ένωση καθορισμένης σύστασης.

Θερμοδυναμικά διαγράμματα γενικώς στην περίπτωση των δυαδικών στερεών συστημάτων ονομάζονται τα διαγράμματα σημείου πήξης (ή τήξης) - σύστασης αυτών. Τα διαγράμματα αυτά προσφέρονται ιδιαίτερα για τη θερμοδυναμική μελέτη της συνύπαρξης στερεής και υγρής φάσης. Κατά τη μελέτη γενικά της ισορροπίας μεταξύ υγρής και στερεής φάσης των συστημάτων, που στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι στερεά, αγνοείται η αέρια φάση, θεωρώντας πάντοτε ότι αυτή βρίσκεται υπό σταθερή πίεση και μάλιστα συνήθως 1 atm. Θεωρούμε δηλ. ότι η όλη μελέτη γίνεται μέσα σε ανοικτά δοχεία υπό την ατμοσφαιρική πίεση.



Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος δύο συστατικών είναι $f = 2 + 2 - \phi = 4 - \phi$, η δε μέγιστη τιμή του f (για $\phi = 1$) είναι 3. Επειδή έχουμε σταθερή πίεση, απομένουν δύο βαθμοί ελευθερίας, θερμοκρασία και σύσταση του μίγματος. **Επομένως η κατάσταση του συστήματος μπορεί να αποδοθεί με δισδιάστατο διάγραμμα σημείου πήξης-σύστασης.**

Με την ψύξη ενός υγρού δυαδικού διαλύματος αποχωρίζεται στερεό, που αποτελείται είτε από καθαρές ουσίες, είτε από μικτούς κρυστάλλους.

Στη συνέχεια θα εξετασθούν με τη βοήθεια των καμπύλων απόψυξης-σύστασης οι τρεις κυριότερες κατηγορίες των δυαδικών συστημάτων, ξεκινώντας από ένα σύστημα αποτελούμενο από τα συστατικά A και B.

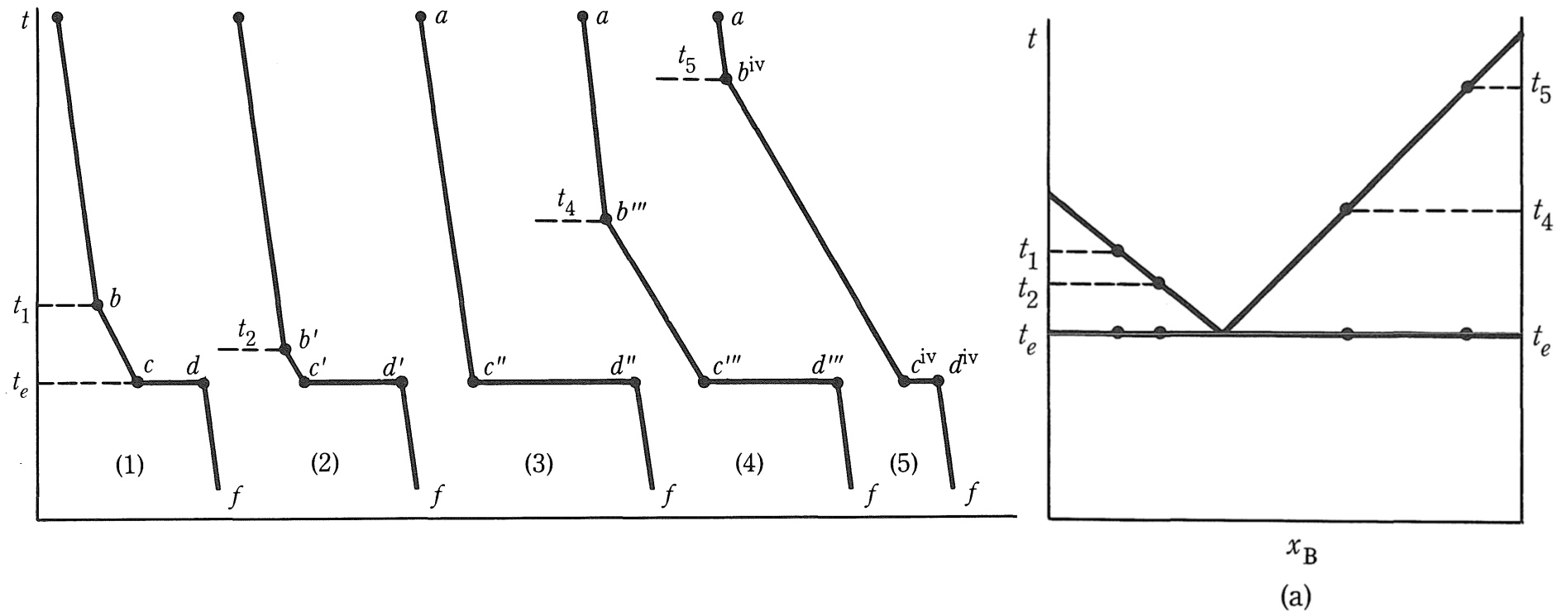


Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων

Για την *πλήρη θερμική ανάλυση* ενός δυαδικού συστήματος παρασκευάζονται πολλά μίγματα με διαφορετική σύσταση των δύο συστατικών A και B και τήκονται μέσα σε κατάλληλο φούρνο. Κατόπιν παρακολουθείται η απόψυξη του μίγματος κάθε σύστασης και λαμβάνεται η καμπύλη απόψυξης αυτού, δηλ. η καμπύλη θερμοκρασίας - χρόνου. Από τις επί μέρους αυτές καμπύλες όλων των συστάσεων λαμβάνεται τελικά το θερμοδυναμικό διάγραμμα του όλου συστήματος. Κάθε καμπύλη ψύξης δίνει ένα σημείο στην καμπύλη. Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάζονται τα διαγράμματα σημείου πήξης-συστάσεως.

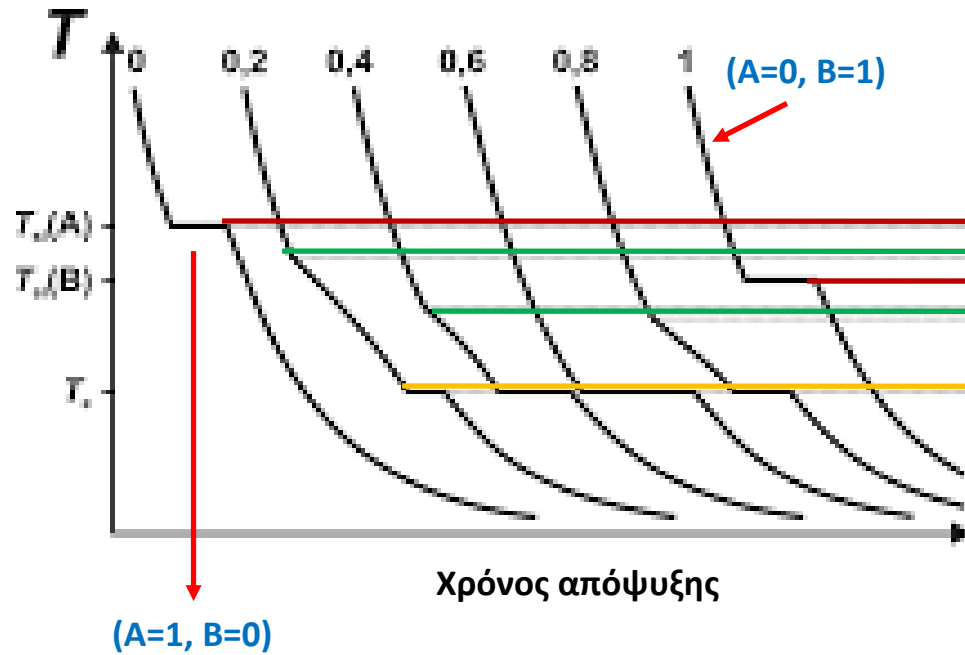


Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων

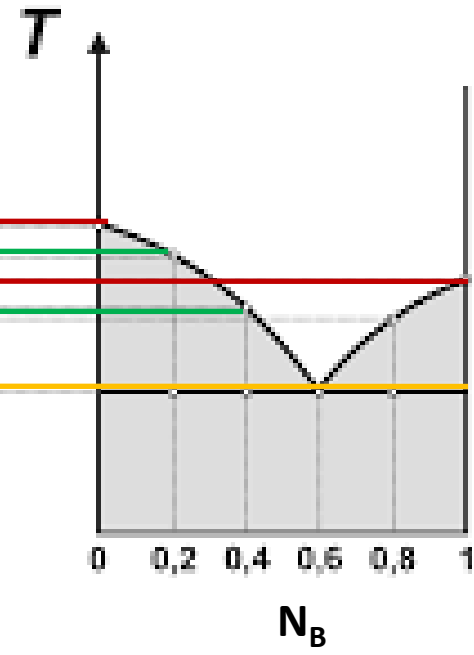




Καμπύλες απόψυξης δυαδικού συστήματος A-B



Διάγραμμα σημείου πήξης-σύστασης δυαδικού συστήματος A-B





Θερμοδυναμικά διαγράμματα ισορροπίας στερεών και υγρών φάσεων

- 1^η Κατηγορία:** Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή, όσο και στη στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα
- 2^η Κατηγορία:** Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση.
- 3^η Κατηγορία:** Διαλύματα αλάτων σε ισορροπία με τη στερεή φάση



Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται κατά τον τρόπο αυτό μπορούν να υπαχθούν γενικά στους ακόλουθους τρεις τύπους, I, II και III, όπως και στην περίπτωση των διαγραμμάτων των σημείων ζέσεως - συστάσεως δυαδικών υγρών συστημάτων.

Διαγράμματα τύπου I, χωρίς μέγιστο ή ελάχιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).

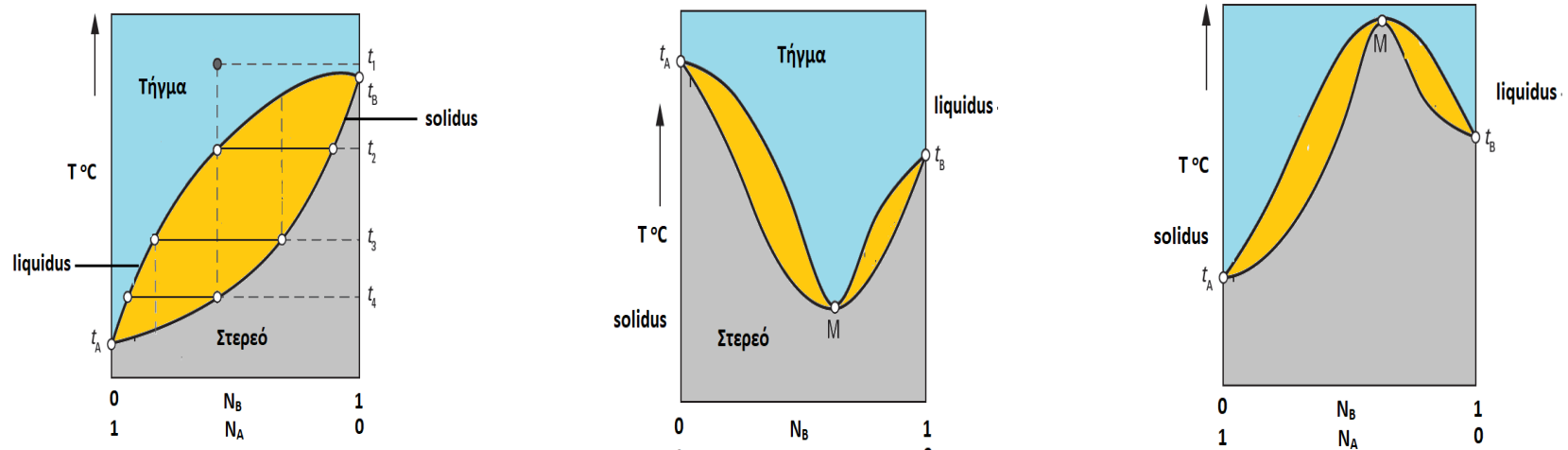
Διαγράμματα τύπου II, με ελάχιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).

Διαγράμματα τύπου III, με μέγιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).



Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα

Τα συστήματα αυτά είναι ανάλογα των συστημάτων υγρό-ατμός, με μόνη τη διαφορά ότι στη θέση του ατμού μπαίνει το υγρό (τήγμα) και στη θέση του υγρού το στερεό. Η καταγραφή μέσω της θερμικής ανάλυσης πολλών σημείων, όπου αρχίζει και τελειώνει η κρυστάλλωση, για όλες τις δυνατές συστάσεις, μας δίνει διάγραμμα με διπλή καμπύλη. Πάνω από την ανώτερη καμπύλη θα υπάρχει μόνο υγρή φάση (τήγμα) και κάτω από την κατώτερη, μόνο στερεή φάση (δημιουργία μικτών κρυστάλλων). Τα σημεία που περιλαμβάνονται μεταξύ των δύο αυτών καμπύλων αντιστοιχούν στη συνύπαρξη στερεής και υγρής φάσης.



Η καμπύλη της υγρής φάσης ονομάζεται **καμπύλη liquidus** (εξάρτηση του σημείου πήξης από τη σύσταση), ενώ εκείνη της στερεής φάσης, **καμπύλη solidus** (εξάρτηση του σημείου τήξης από τη σύσταση). Οι δύο αυτές καμπύλες περικλύουν την περιοχή συνύπαρξης του στερεού και του διαλύματος (τήγματος).



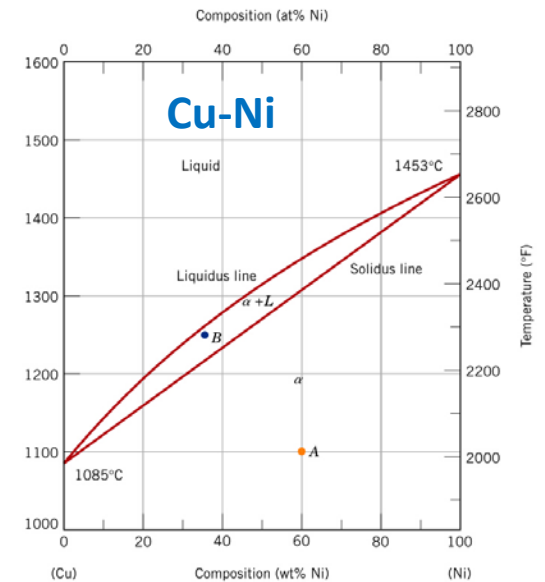
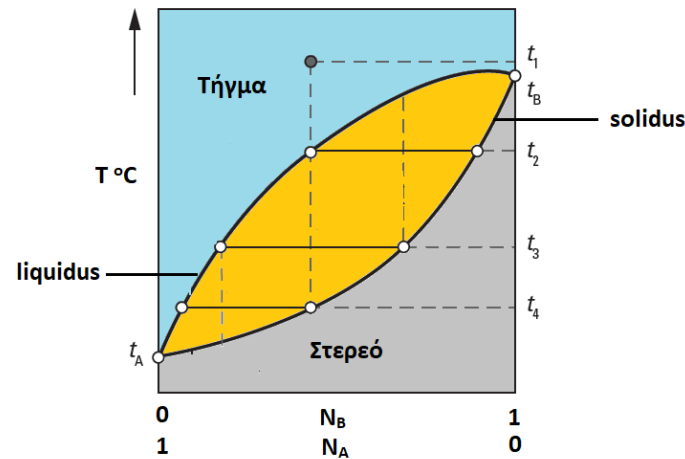
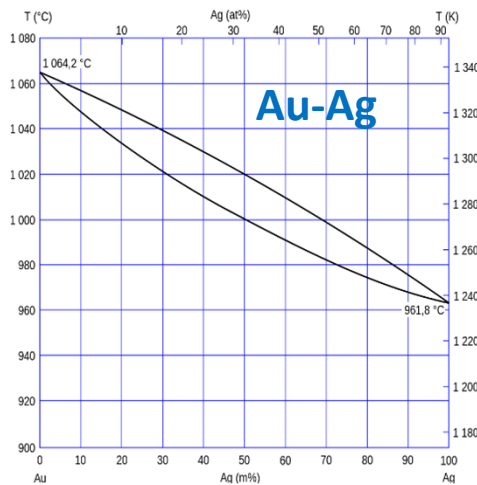
Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα

Στον **τύπο I** υπάγεται π.χ. το σύστημα Ag-Au, του οποίου το θερμοδυναμικό διάγραμμα δίνεται στην επόμενη κάρτα. Από το θερμοδυναμικό διάγραμμα που αντιστοιχεί στον τύπο I παρατηρούμε ότι στην ίδια θερμοκρασία η υγρή φάση έχει διαφορετική σύσταση από τη στερεή, με την οποία βρίσκεται σε ισορροπία. Πάνω στη διαφορά αυτή της σύστασης μεταξύ στερεής και υγρής φάσης στηρίζεται, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των συστημάτων υγρού-ατμού, η **κλασματική κρυστάλλωση**, με τη βοήθεια της οποίας μπορούν να διαχωρισθούν τα δύο συστατικά των συστημάτων της κατηγορίας αυτής. Ισχύουν και στην περίπτωση αυτή όσα εξετάσθηκαν εκτενέστερα στα διαγράμματα σημείου ζέσεως - σύστασης.

Τέτοιου είδους διαγράμματα παρουσιάζουν διαδικα συστήματα αποτελούμενα από συστατικά τα οποία έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή ή μικρή διαφορά στις ακτίνες των ατόμων τους (<15%) ή παρόμοια ηλεκτροαρνητικότητα και σθένος.



Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα



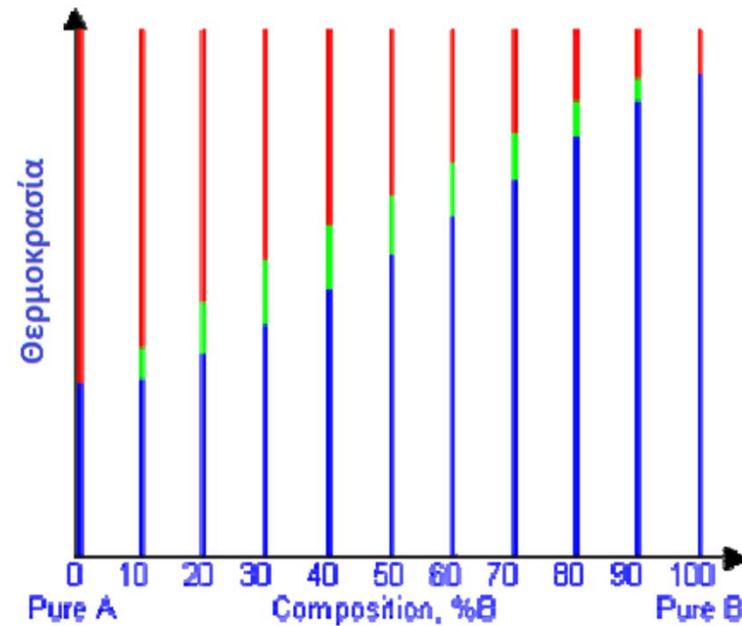
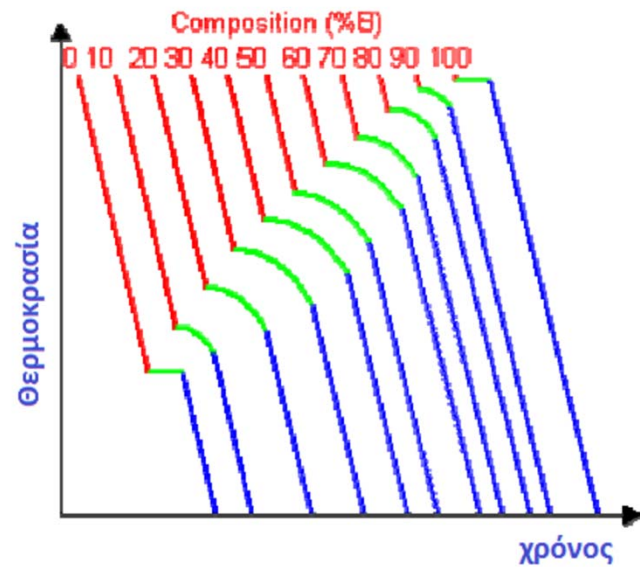
Θερμοδυναμικά διαγράμματα σημείου πήξης-σύστασης συστημάτων του τύπου I.

Τέτοιου είδους διαγράμματα παρουσιάζουν διαδικά συστήματα αποτελούμενα από συστατικά τα οποία έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή ή μικρή διαφορά στις ακτίνες των ατόμων τους (<15%) ή παρόμοια ηλεκτροαρνητικότητα και σθένος.

Παραδείγματα: Ag-Pb, Cu-Ni, Co-Ni, Au-Ag, AgCl-NaCl, PbCl₂-PbBr₂, Ναφθαλένιο-Χλωροφόρμιο.



Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή, όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα

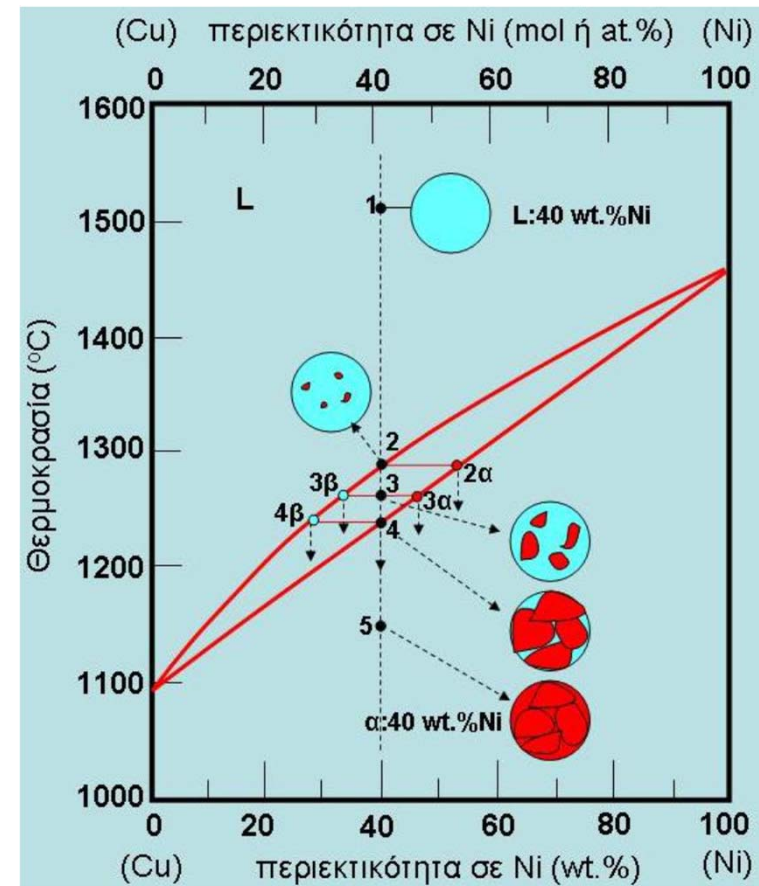




Έστω ισόμορφο σύστημα μετάλλων Cu-Ni σύστασης 40 wt.% Ni (σημείο 1, εικόνα). Στην ισορροπία το σύστημα θα αποτελείται από μια ομογενή υγρή φάση η οποία έχει τη σύσταση του μίγματος (40 wt. Ni). Το τήγμα ψύχεται και φθάνει στο σημείο 2 που είναι και το σημείο τομής με τη γραμμή liquidus. Σε αυτό το σημείο αρχίζουν να εμφανίζονται οι πρώτοι μικροσκοπικοί πυρήνες στερεάς φάσης α και με σύσταση που προσδιορίζεται από το σημείο 2α δηλαδή 54 wt.% Ni. Η σύσταση της υγρής φάσης L θα συνεχίζει να είναι σχεδόν όση η σύσταση του μίγματος. Το κλάσμα μάζας της υγρής φάσης στο μίγμα συνεχίζει να είναι σχεδόν 1. Περαιτέρω ψύξη οδηγεί το σύστημα στο σημείο 3 που βρίσκεται εντός της διφασικής περιοχής. Η στερεά φάση αυξάνεται και καταλαμβάνει μεγαλύτερο κλάσμα μάζας στο μίγμα εις βάρος της υγρής φάσης. Επιπρόσθετα η σύσταση της στερεάς φάσης μεταβάλλεται και είναι αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο 3α. Δηλαδή από 54 wt% Ni τώρα έχει 46 wt.% Ni.

Εν συνεχεία με περαιτέρω ψύξη το σύστημα οδηγείται στο σημείο 4. όπου τελειώνει η στερεοποίηση. Η σύσταση του στερεού που δίνεται από το σημείο 4 θα είναι σχεδόν ίδια με τη σύσταση του κράματος (40 wt.% Ni), ενώ η σύσταση του λίγου υγρού που απέμεινε θα δίνεται από το σημείο 4β (28 wt.% Ni). Στο σημείο 5 θα έχουμε ένα πολυκρυσταλλικό κράμα μόνο από τη φάση α και με ομοιόμορφη σύσταση ίση με την ολική σύσταση του μίγματος.

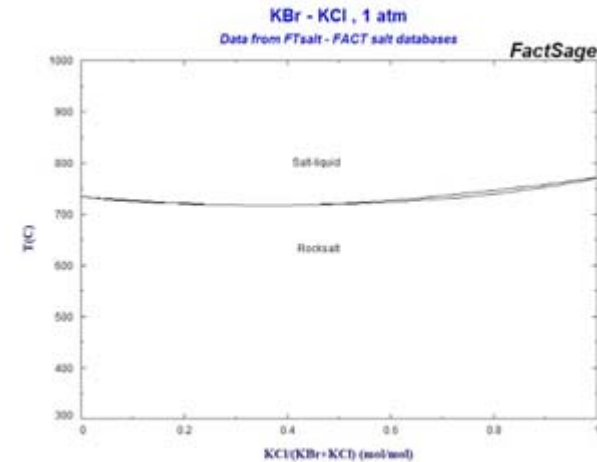
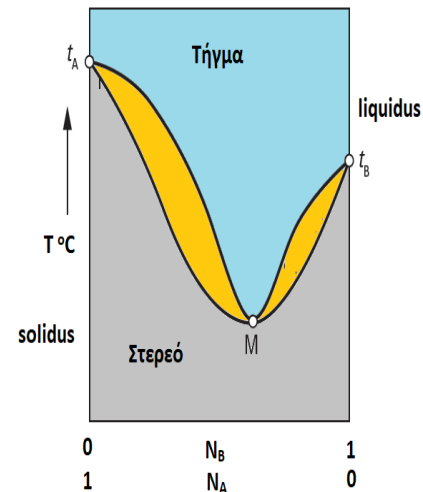
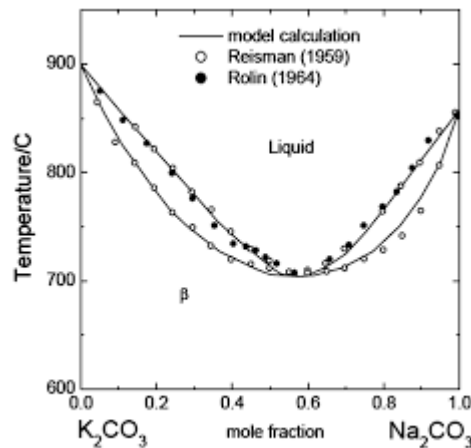
Β.Θ. Ζασπάλης, Επιστημη και τεχνολογία Υλικών II, Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων, Α.Π.Θ.



Εικόνα Εξέλιξη των μικροδομών κατά την ψύξη κράματος του συστήματος Cu-Ni.



Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή, όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα

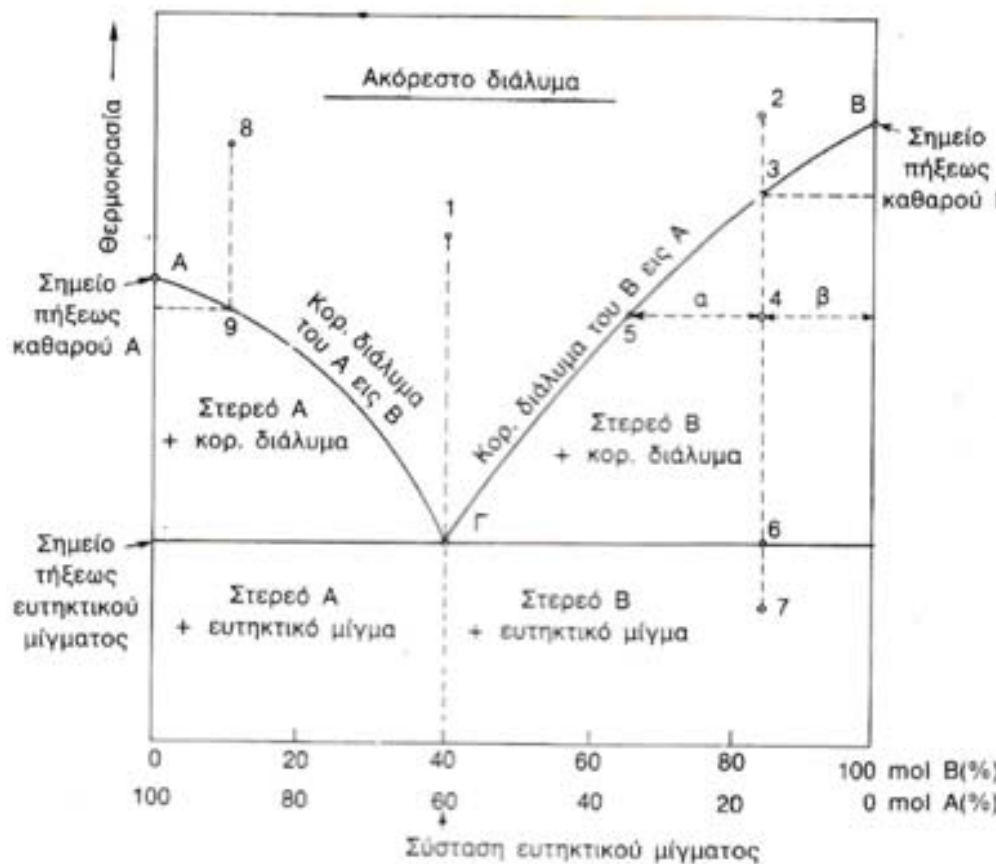


Στον τύπο II οι καμπύλες των σημείων πήξης του συστήματος της υγρής φάσεως (liquidus) και της στερεής φάσης (solidus) διέρχονται από ένα ελάχιστο που είναι κοινό σημείο και των δύο καμπυλών. Μοιάζει δηλαδή η περίπτωση αυτή με την αντίστοιχη των συστημάτων υγρών - ατμών με ελάχιστο στο σ.ζ., τα οποία δίνουν αζεοτροπικό μίγμα. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται η έκφραση **«ατηκοτροπικό μίγμα»** (α-τήκω-τρέπω). Και εδώ τα συστατικά αναμειγνύονται στη στερεή φάση πλήρως σε όλες τις αναλογίες, δημιουργώντας μικτούς κρυστάλλους. Όπως και στα συστήματα υγρού-ατμού, η κρυστάλλωση οδηγεί (ανάλογα με την αρχική σύσταση του μίγματος) στην αποβολή του ενός μόνο καθαρού συστατικού και στην παραμονή στο τήγμα του μίγματος με την χαμηλότερη θερμοκρασία.

Παραδείγματα: Cu-Mn, Ni-Mn, Al_2O_3 - CrO_3 , KCl-NaCl, As-Sb, κ.α.



Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση. (ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Βασική Θεώρηση, Ν. Κατσάνος)



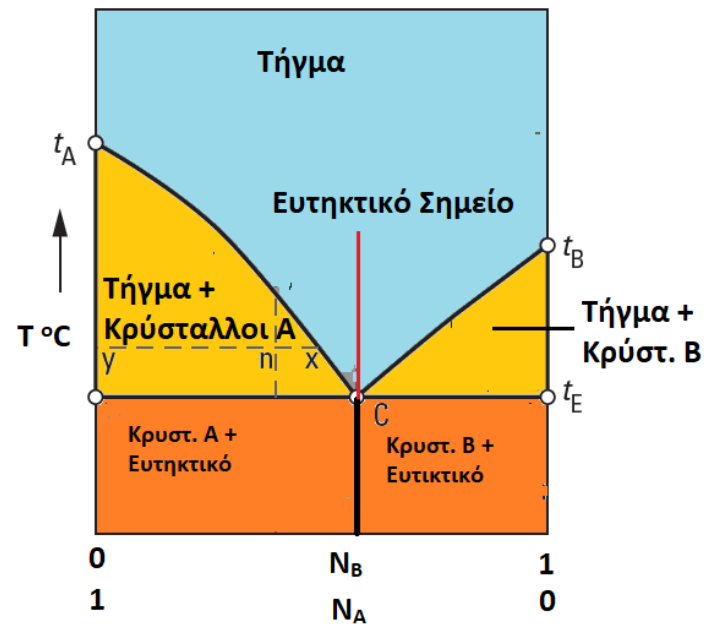
Προσθήκη συστατικού B σε καθαρό A κατεβάζει το σημείο πήξης του τελευταίου κατά μήκος της καμπύλης ΑΓ, ενώ προσθήκη συστατικού A σε καθαρό B προκαλεί ταπείνωση του σημείου πήξης του τελευταίου κατά μήκος της καμπύλης ΒΓ. Οι καμπύλες ΑΓ και ΒΓ δίνουν τη θερμοκρασία, στην οποία διάλυμα ορισμένης σύστασης βρίσκεται σε ισορροπία προς καθαρό στερεό συστατικό A ή B, αντίστοιχα. Οι δύο καμπύλες συναντώνται στο κατώτατο σημείο Γ το οποίο ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**. Σε **ευτηκτικό σύστημα**, υπάρχει μια συγκεκριμένη σύσταση κράματος, η οποία ονομάζεται ευτηκτική αναλογία, και έχει το εξής χαρακτηριστικό: ένα κράμα με ευτηκτική σύσταση λιώνει στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται ευτηκτική θερμοκρασία. Γι' αυτό το λόγο τα συστήματα αυτά ονομάστηκαν ευτηκτικά (ευ-τήκω), που σημαίνει ότι λιώνουν εύκολα. Το σημείο του διαγράμματος φάσεων που αντιστοιχεί στην ευτηκτική θερμοκρασία και σύσταση, ονομάζεται ευτηκτικό σημείο. Στο σημείο αυτό βρίσκονται σε ισορροπία προς την υγρή φάση αμφότερα τα στερεά συστατικά A και B, υπό μορφή μίγματος ος καθαρών μικροσκοπικών κρυστάλλων των δύο συστατικών (**ευτηκτικό μίγμα**).

$f = 4 - \phi = 4 - 3 = 1 \implies$ Με την πίεση σταθερή $\implies f = 0$ Ευτηκτικό σημείο



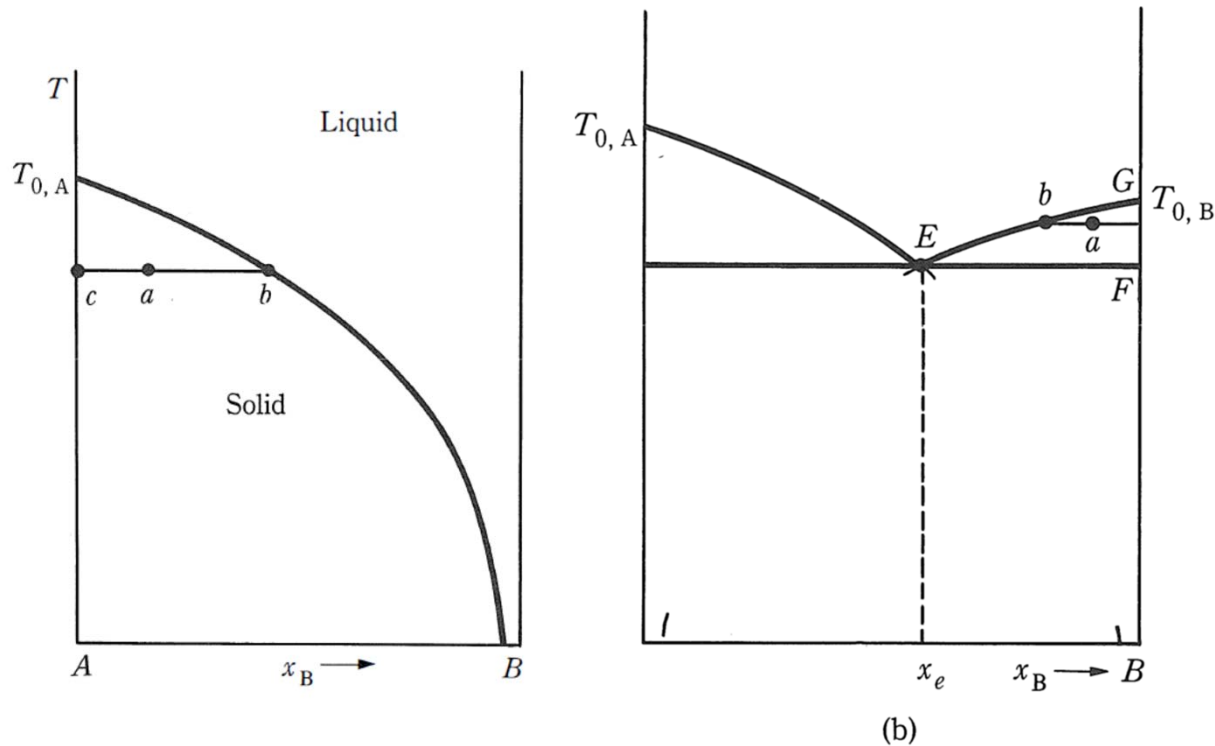
Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση

Η ευτηκτική θερμοκρασία είναι η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία τήξης, τόσο σε σύγκριση με το μείγμα σε οποιαδήποτε άλλη αναλογία ανάμειξης, όσο και σε σύγκριση με τις καθαρές μορφές των συστατικών του μείγματος.





Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων



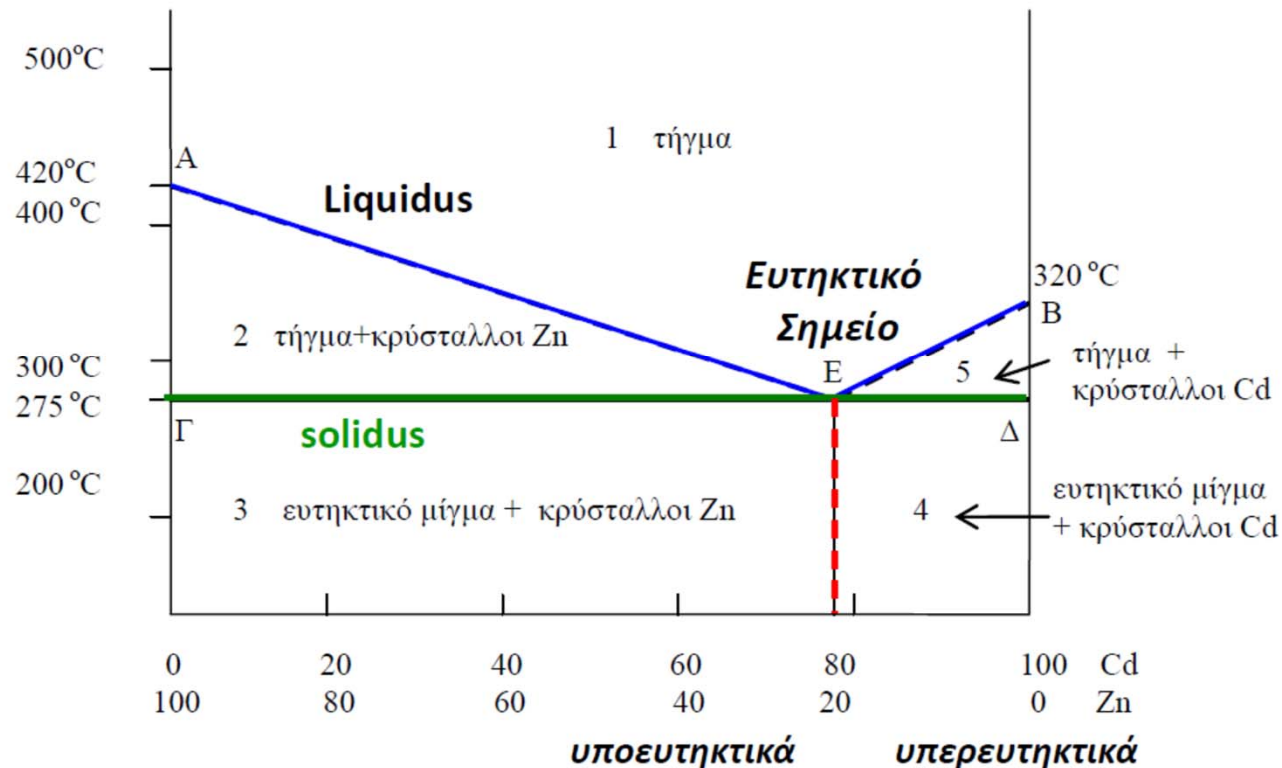
$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{\text{fus}, A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0A}} \right),$$

A point such as a represents solution of composition b in equilibrium with solid of composition c, that is, pure A. The lower the temperature, the greater the relative amount of solid for a specified overall composition.



Καμπύλη απόψυξης κράματος Zn-Cd

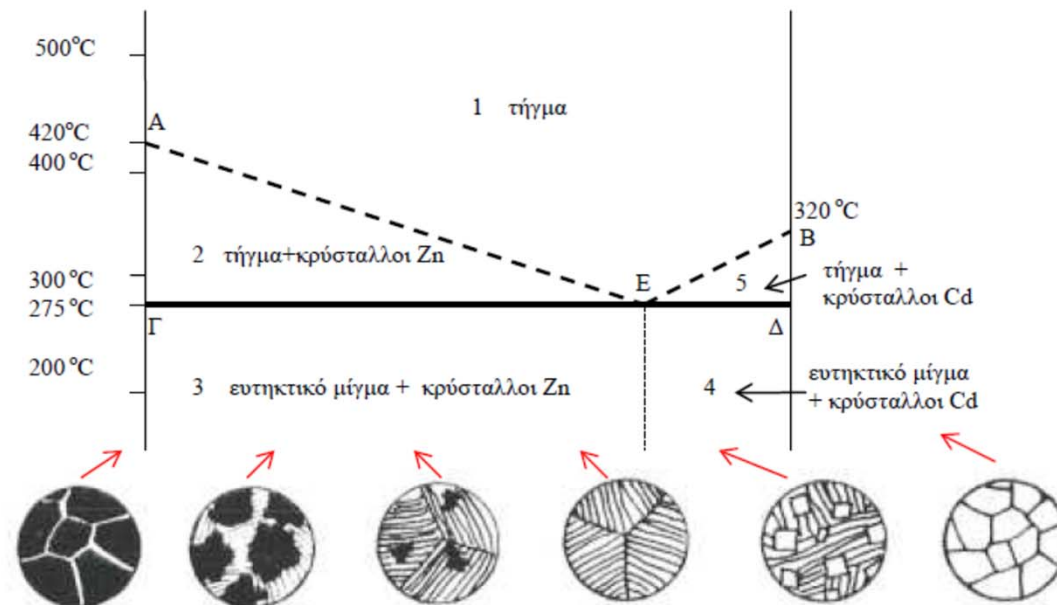
Η ευτηκτική θερμοκρασία είναι η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία τήξης, τόσο σε σύγκριση με το μείγμα σε οποιαδήποτε άλλη αναλογία ανάμειξης, όσο και σε σύγκριση με τις καθαρές μορφές των συστατικών του μείγματος.





Καμπύλη απόψυξης κράματος Zn-Cd

Εικόνα Εξέλιξη των μικροδομών κατά την ψύξη κράματος του συστήματος Zn-Cd

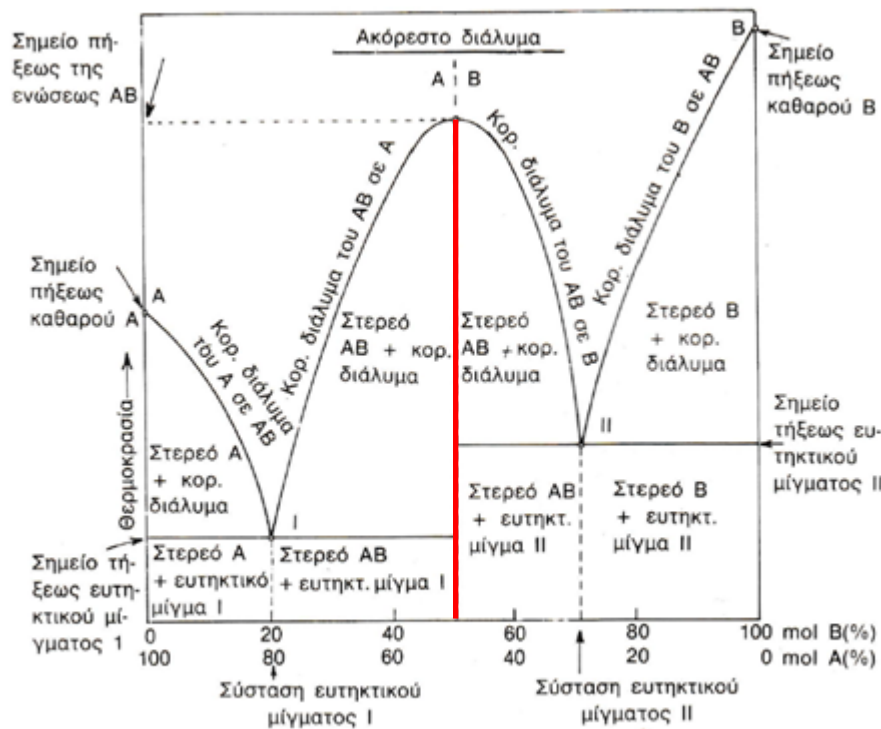


- Το λευκό χρώμα αντιστοιχεί σε καθαρό Cd
- Το μαύρο αντιστοιχεί σε καθαρό Zn.
- Οι γραμμωτοί κόκκοι αντιστοιχούν σε κράμα που έχει την ευτηκτική σύσταση (ευτηκτικό μίγμα) και διακρίνονται οι επάλληλες στρώσεις Cd (λευκό) και Zn (μαύρο).

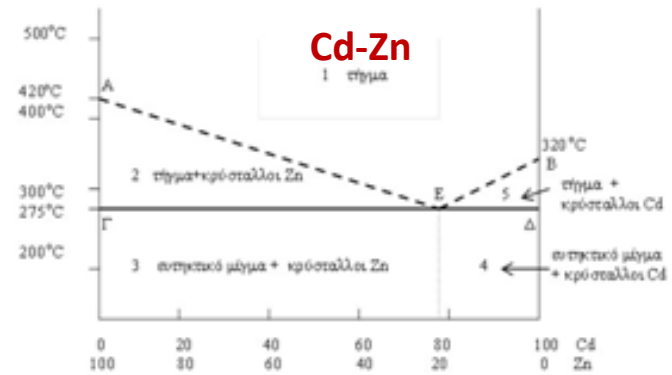
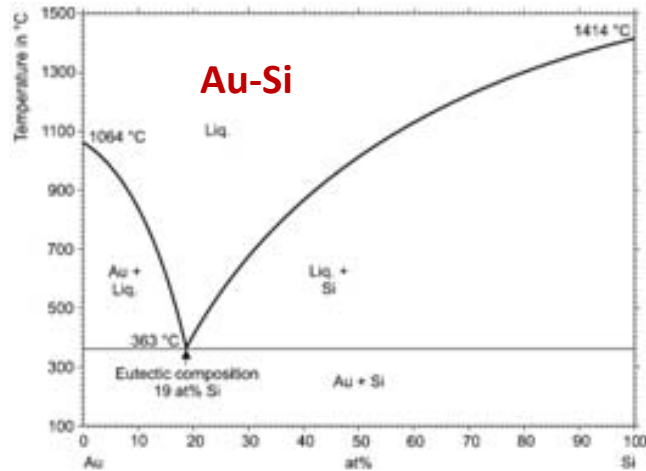


Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση

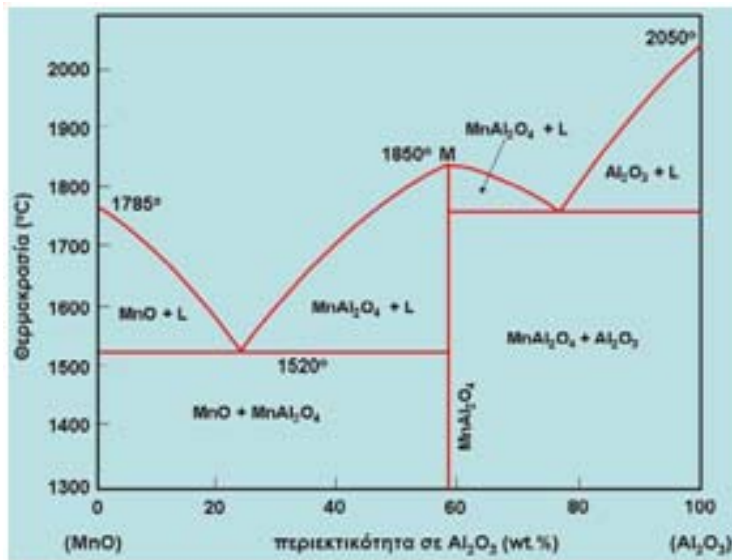
Σχηματισμός χημικής ένωσης



Στη περίπτωση που τα συστατικά A και B σχηματίζουν χημική ένωση, π.χ. του τύπου AB, τόσο το A, όσο και το B μπορούν να δώσουν με την ένωση AB διάγραμμα ανάλογο με το προηγούμενο. Τα δύο αυτά διαγράμματα, τοποθετούμενα το ένα δίπλα στο άλλο σε κοινή τεταγμένη, δίνουν το διπλανό διάγραμμα. Στην κατηγορία αυτή το ευτηκτικό σχηματίζεται από το συστατικό A και την ένωση AB ή από το συστατικό B και την ένωση AB. Συνεπώς στην περίπτωση αυτή το οριζόντιο τμήμα, δηλ. το παράλληλο προς τον άξονα των συστάσεων αντιστοιχεί στην συναποβολή του A και της AB ή της AB και του B, οδηγώντας στο σχηματισμό δύο ευτηκτικών συστημάτων (Ευτηκτικό μεταξύ A και AB και ευτηκτικό μεταξύ AB και B).

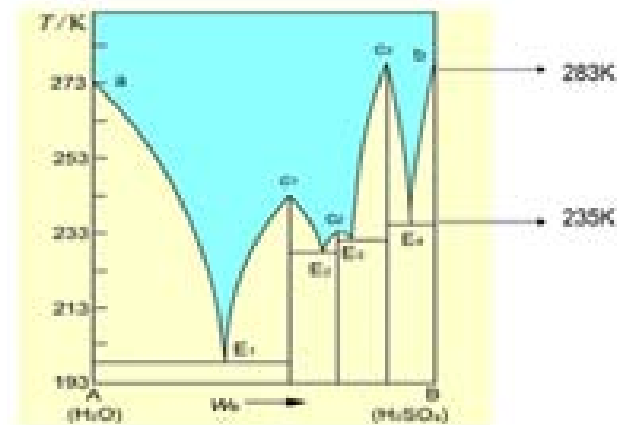


MnO-Al₂O₃



Au-Si

H₂O-H₂SO₄ phase diagram



H₂SO₄ · 4H₂O (C₁) H₂SO₄ · 2H₂O (C₂) H₂SO₄ · H₂O (C₃)



3^η Κατηγορία: Διαλύματα αλάτων σε ισορροπία με τη στερεή φάση

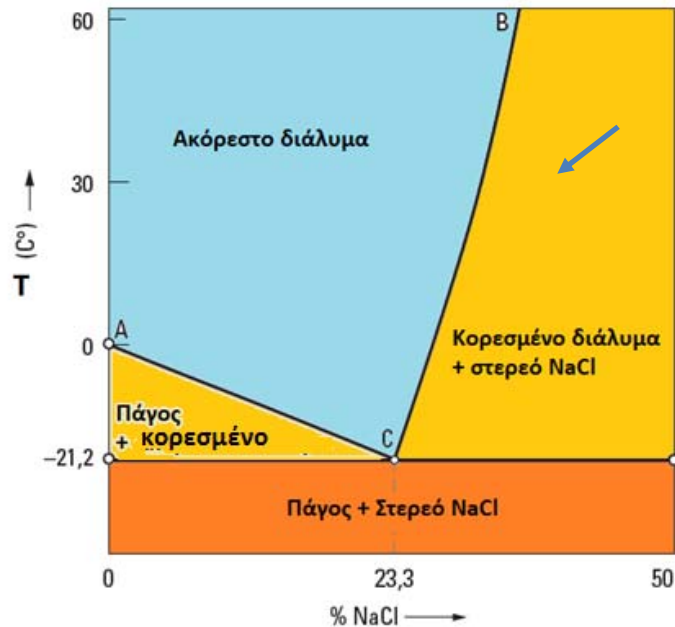
Στην κατηγορία των προαναφερθέντων συστημάτων ανήκουν και τα κορεσμένα υδατικά διαλύματα αλάτων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με τα συσταικά τους στην στερεή φάση. Τα συστήματα αυτά αποτελούν πολύ συχνά τη βάση για την παρασκευή στο εργαστήριο συστημάτων ψύξης και αποτελούνται από πάγο, νερό και άλας. Τη συμπεριφορά ενός τέτοιου συστήματος μπορούμε να προσεγγίσουμε χρησιμοποιώντας το μίγμα $H_2O-NaCl$.

Υδατικά συστήματα παραγωγής χαμηλών θερμοκρασιών

| Σύσταση | Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C) | Σύσταση | Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C) |
|------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| 100 g H_2O + 100 g Eis | 0 | 100 g H_2O + 133 g NH_4SCN | -18 |
| 100 g H_2O + 75 g $NaNO_3$ | -5,3 | 100 g Πάγος + 23,3 g $NaCl$ | -21,2 |
| 100 g H_2O + 140 g KI | -12 | 100 g Πάγος + 143 g $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ | -50 |



3^η Κατηγορία: Διαλύματα αλάτων σε ισορροπία με τη στερεή φάση



Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του δυαδικού συστήματος NaCl-H₂O, όπου απεικονίζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες οι θερμοδυναμικώς διακριτές φάσεις μπορούν να βρεθούν σε ισορροπία. Το σύστημα H₂O-NaCl έχει ένα ευτηκτικό σημείο και η συμπεριφορά του είναι ανάλογη των συστημάτων με ευτηκτικό. Για το καθαρό νερό (0% σε NaCl), το σημείο πήξης βρίσκεται ακριβώς στους 0°C, δηλ. στη θερμοκρασία αυτή βρίσκεται σε ισορροπία το νερό με τον πάγο. Για διαλύματα NaCl η θερμοκρασία, στην οποία βρίσκεται σε ισορροπία ο πάγος με το διάλυμα NaCl μειώνεται, η μείωση δε αυτή δίνεται από την ευθεία AC. Η αλλιώς με τη μείωση της θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα μετατροπή του νερού σε πάγο, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή δίνεται από την ευθεία AC. Το σημείο C είναι το ευτηκτικό σημείο του συστήματος, όπου συνυπάρχουν (βρίσκονται σε ισορροπία) πάγος- NaCl και ακόρεστο διάλυμα. Η συγκέντρωση του NaCl στο σημείο αυτό είναι 23.3% και η θερμοκρασία -21.2 °C. Άρα η προσθήκη στο σύστημα νερό πάγος στους 0 °C άλατος ποσότητας ίσης με την αντίστοιχη του ευτηκτικού σημείου οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας στους -21.2 °C. Η θερμοκρασία αυτή παραμένει σταθερή όσο συνυπάρχει το μίγμα κορεσμένο διάλυμα-πάγος-άλας`



Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος τριών συστατικών είναι

$$f = 3 + 2 - \Phi = 5 - \Phi,$$

η δε μέγιστη τιμή του f (για $\Phi = 1$) είναι 4. Όταν η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές απομένουν δύο βαθμοί ελευθερίας. **Επομένως η κατάσταση του τριαδικού συστήματος μπορεί να αποδοθεί με δισδιάστατο διάγραμμα ισοσκελών ορθογώνιων τριγώνων ή με ισόπλευρα τρίγωνα.**



Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά

Η ισορροπία φάσεων τριαδικών μιγμάτων, συνήθως, μετριέται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και αναπαρίσταται, είτε σε ισοσκελή ορθογώνια τριγωνικά διαγράμματα είτε, συνήθως, σε ισόπλευρα τριγωνικά διαγράμματα, όπως αυτό του επόμενου σχήματος για το τριαδικό σύστημα αποτελούμενο από τα συστατικά Α, Β και Γ. Οι συστάσεις στις τρεις πλευρές του τριγώνου μπορεί να δίνονται, είτε σε κλάσματα βάρους, είτε σε γραμμομοριακά κλάσματα και, όπως στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων ισχύει

$$N_A + N_B + N_\Gamma = 1$$

Σ' αυτά τα διαγράμματα φάσεων κάθε κορυφή του τριγώνου αντιστοιχεί σε ένα από τα συστατικά του μίγματος (καθαρά συστατικά), ενώ οι πλευρές του τριγώνου αντιστοιχούν στα επιμέρους δυαδικά μίγματα. Η περιεκτικότητα σε κάθε συστατικό «διαβάζεται» στην πλευρά του τριγώνου, που καταλήγει στην κορυφή του καθαρού συστατικού. Κάθε σημείο μέσα στο τριγωνικό διάγραμμα αντιστοιχεί σε τριαδικό μίγμα.

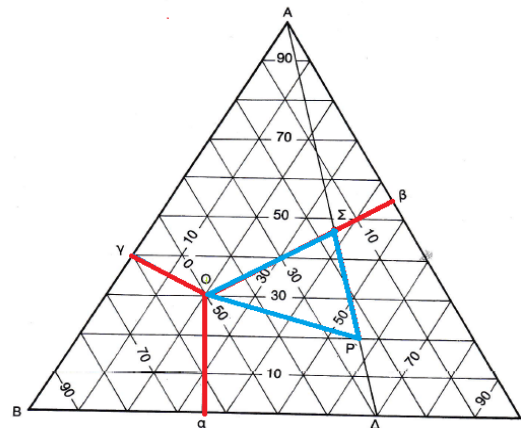
Για να βρούμε τη σύσταση των επί μέρους ουσιών, που απαρτίζουν ένα τριαδικό σύστημα, χρησιμοποιώντας ένα τριγωνικό διάγραμμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δύο μεθόδους και συγκεκριμένα τη μέθοδο των παράλληλων ευθειών και τη μέθοδο των κάθετων ευθειών.



Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά

Η αρχή, που χρησιμοποιείται εδώ, είναι ότι το άθροισμα των αποστάσεων οποιουδήποτε σημείου εντός του τριγώνου από τις τρεις πλευρές του είναι σταθερό και ίσο με το ύψος του τριγώνου. Αν το ύψος παριστάνει την όλη ποσότητα του τριαδικού συστήματος (βάρος ή γραμμομόρια) και αυτό διαιρεθεί σε 100 ίσα μέρη, η σύσταση οποιουδήποτε συστήματος μπορεί να παρασταθεί με ένα σημείο εντός του τριγώνου. Κάθε σημείο της πλευράς ΒΓ, όπως π.χ. το σημείο α, αποκονίζει τη περιεκτικότητα του δυαδικού συστήματος ΒΓ (δεν υπάρχει το συστατικό Α). Την ίδια πληροφορία μας δίνουν και οι πλευρές ΑΓ (σημείο β) και ΑΒ (σημείο γ). Σημείο, που βρίσκεται εντός του τριγώνου ΑΒΓ, εκπροσωπεί τη σύσταση ενός τριαδικού συστήματος, η οποία δίνεται από τις κάθετες από το σημείο αυτό στις απέναντι πλευρές. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 29 το σημείο Ο αναφέρεται σε μίγμα εκφρασμένο σε γραμμομοριακά κλάσματα, αποτελούμενο από 30 % Α (κάθετος Οα, $N_A=0.3$), 50 % Β (κάθετος Οβ, $N_B=0.5$) και 20 % Γ (κάθετος Ογ, $N_\Gamma=0.2$).

Επιπλέον, με τη βοήθεια του τριγώνου ΑΒΓ μπορούμε να υπολογίσουμε σύσταση μίγματος, που δημιουργείται από την ανάμιξη δύο ή τριών διαφορετικών τριαδικών συστημάτων. Στη πρώτη περίπτωση η σύσταση μίγματος που προκύπτει από την ανάμιξη των τριαδικών συστημάτων Ο και Ρ στο σχήμα 29 θα παριστάνεται από σημείο που βρίσκεται στην ευθεία ΟΡ, ενώ η σύσταση μίγματος, που προκύπτει από την ανάμιξη 3 τριαδικών συστημάτων Ο, Ρ και Σ (Σχήμα 29), θα βρίσκεται εντός του τριγώνου ΟΡΣ.





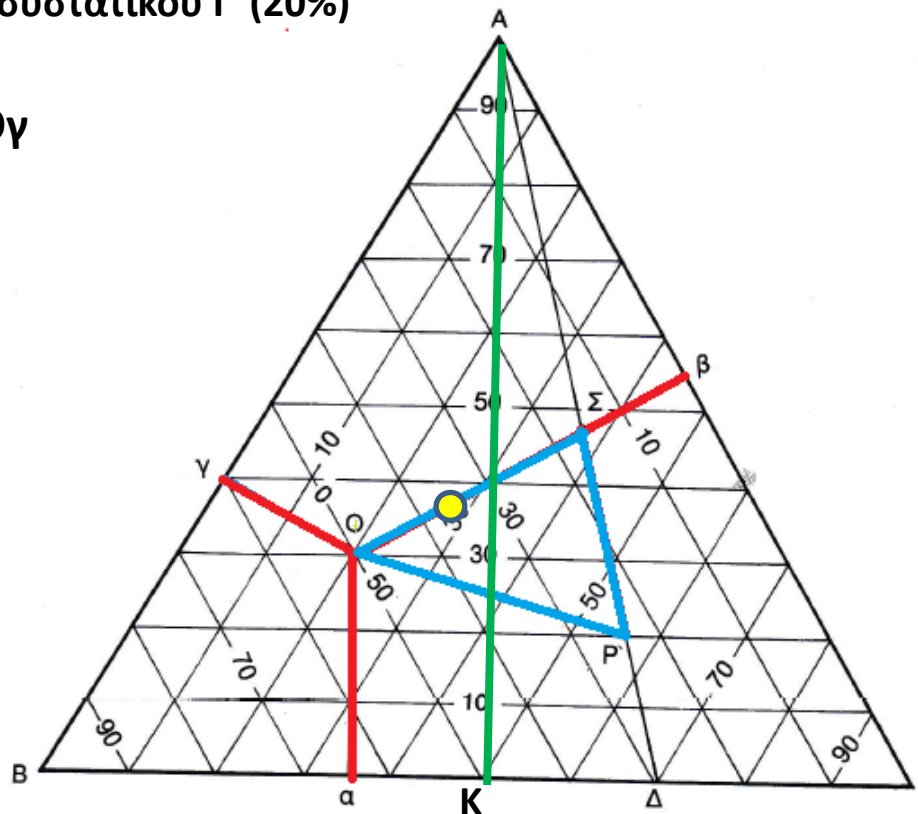
Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά

Ο_α: Περιεκτικότητα του συστατικού Α (30%)

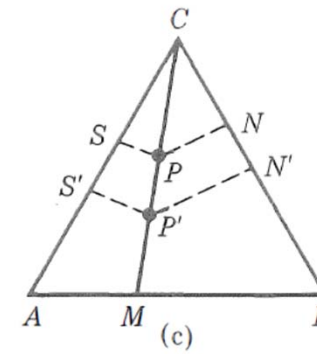
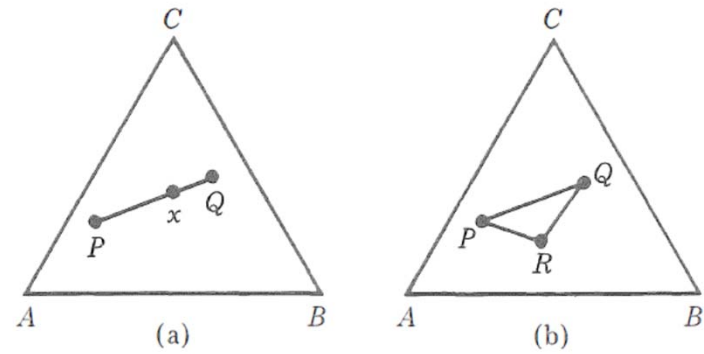
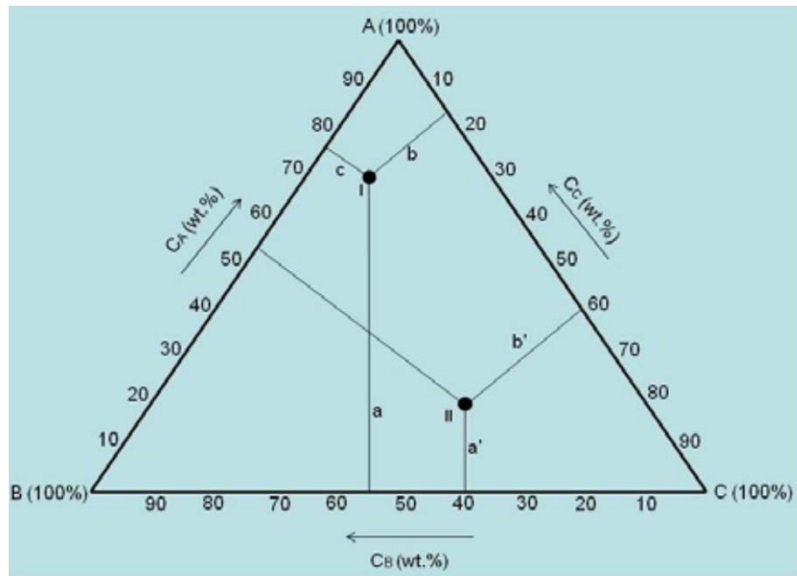
Ο_β: Περιεκτικότητα του συστατικού Β (50%)

Ο_γ: Περιεκτικότητα του συστατικού Γ (20%)

$$AK = O_{\alpha} + O_{\beta} + O_{\gamma}$$



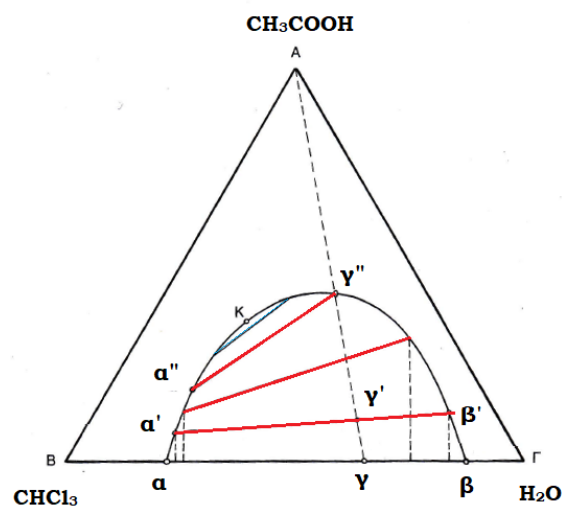
Κατά μήκος οποιασδήποτε ευθείας (π.χ. ΑΔ), που ξεκινά από μια κορυφή, η σχέση των άλλων δύο συστατικών είναι ίδια. Όλα τα σημεία της ευθείας ΑΔ παριστάνουν συστήματα, στα οποία η σχέση των ποσοτήτων των συστατικών Β και Γ είναι σταθερή (B:Γ=7:3).





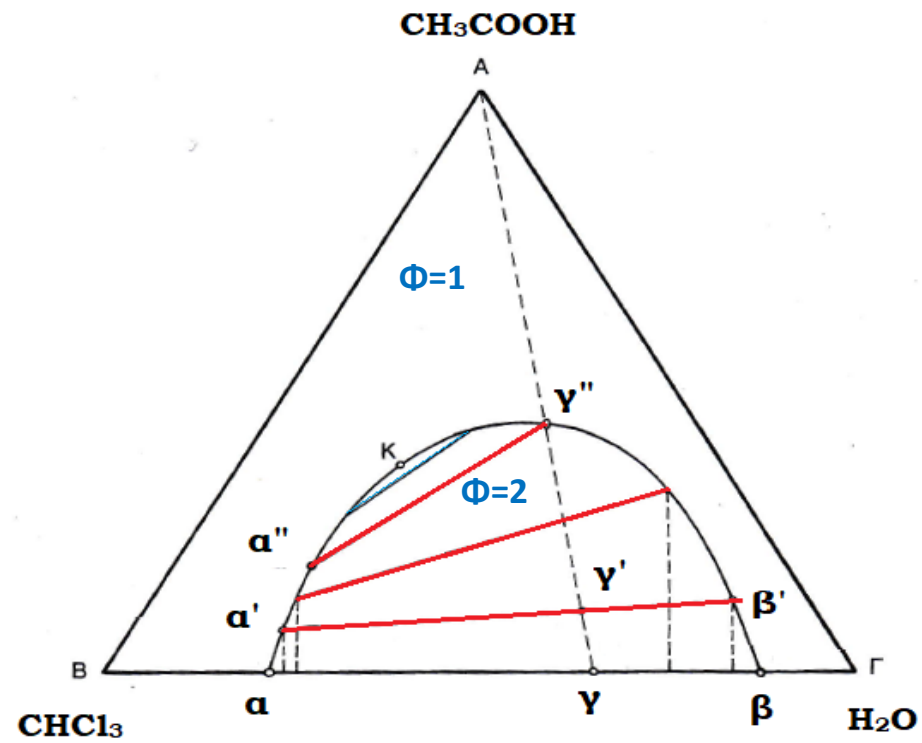
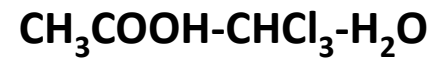
Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά-Παράδειγμα

Παρακάτω θα εξετάσουμε, ως παράδειγμα, το τριαδικό σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Στο σύστημα αυτό το χλωροφόρμιο δεν διαλύεται πλήρως στο νερό, με αποτέλεσμα σε συγκεκριμένες συστάσεις να δημιουργείται σύστημα μερικώς αναμίξιμων υγρών. Το οξικό οξύ, αντίθετα είναι διαλυτό και στο νερό και στο χλωροφόρμιο. Το τριγωνικό διάγραμμα του προαναφερθέντος συστήματος δίνεται στο παρακάτω σχήμα. Τα σημεία της πλευράς AB παριστάνουν το δυαδικό σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CHCl}_3$, στο οποίο τα δύο υγρά αναμιγνύονται πλήρως σε κάθε αναλογία. Το ίδιο συμβαίνει και για το σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$, το οποίο παριστάνεται από την πλευρά AG. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για το σύστημα $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$, στο οποίο τα επί μέρους υγρά δεν αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες. Αν ξεκινήσουμε με καθαρό CHCl_3 (σημείο B) και προσθέτουμε σταδιακά νερό, παίρνουμε ένα ομογενές διάλυμα μέχρι το σημείο α της ΒΓ. Στο σημείο αυτό το CHCl_3 γίνεται κορεσμένο σε H_2O και η περαιτέρω προσθήκη νερού οδηγεί στη δημιουργία μιας δεύτερης φάσης με σύσταση β, η οποία είναι πλούσια σε νερό και κορεσμένη σε CHCl_3 . Άρα, κάθε σημείο μεταξύ των α και του β παριστάνει δύο φάσεις σε ισορροπία, οι σχετικές ποσότητες των οποίων, ως γνωστό, δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Ως επόμενο βήμα, ξεκινάμε από σύσταση του δυαδικού μίγματος $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ ίση με γ και προσθέτουμε μικρή ποσότητα οξικού οξέος. Τότε ο λόγος $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ παραμένει σταθερός και η σύσταση μετακινείται στην ευθεία Αγ, έστω στο σημείο γ'. Η σύσταση των δύο φάσεων έχει τώρα μεταβληθεί και παριστάνεται από τα σημεία α' και β', οι δε αποστάσεις από τις πλευρές του τριγώνου δίνουν τις σχετικές ποσότητες των συστατικών κάθε φάσης. Οι αποστάσεις των α' και β' από τη πλευρά ΒΓ δίνουν την περιεκτικότητα των δύο φάσεων σε οξικό οξύ. Οι περιεκτικότητες αυτές ως προς το οξικό οξύ είναι διαφορετικές στις δύο φάσεις με πλουσιότερη αυτή στο νερό. Η συνεχής προσθήκη οξικού οξέος επιφέρει αλλαγή της σύστασης στις δύο φάσεις, η οποία μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των κόκκινων ευθειών, οι οποίες ονομάζονται *συζυγείς ευθείες* και δεν μπορεί να είναι παράλληλες, λόγω της διαφορετικής κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις. Στο σημείο γ'' το σύστημα γίνεται μονοφασικό (ομογενές) και η εύρεση της σύστασης γίνεται σύμφωνα με τον κλασικό τρόπο.





Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά





Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά
Μελέτη του τριαδικού συστήματος προπανόλη, επτάνιο και νερό-Εργαστηριακή Άσκηση

Χρησιμοποιούνται τρεις προχοϊδες που περιέχουν προπανόλη, επτάνιο και νερό. Παρασκευάζονται δέκα διαφορετικά μίγματα προπανόλης - επτανίου σε κωνικές φιάλες περιεκτικότητας επί τοις εκατό κατ' όγκο σε προπανόλη 10, 20, 30, 50, 60, 70, 80, 90, 95 και 98 σε ποσότητες των 10 ml. Κάθε μίγμα "τιτλοδοτείται" με το νερό. Σαν τελικό σημείο λαμβάνεται η πρώτη εμφάνιση μόνιμης θολερότητας, που οφείλεται στην παρουσία της δεύτερης φάσης. Η προσθήκη του νερού γίνεται κατά μικρές ποσότητες και ακολουθεί έντονη ανάδευση ύστερα από κάθε προσθήκη.

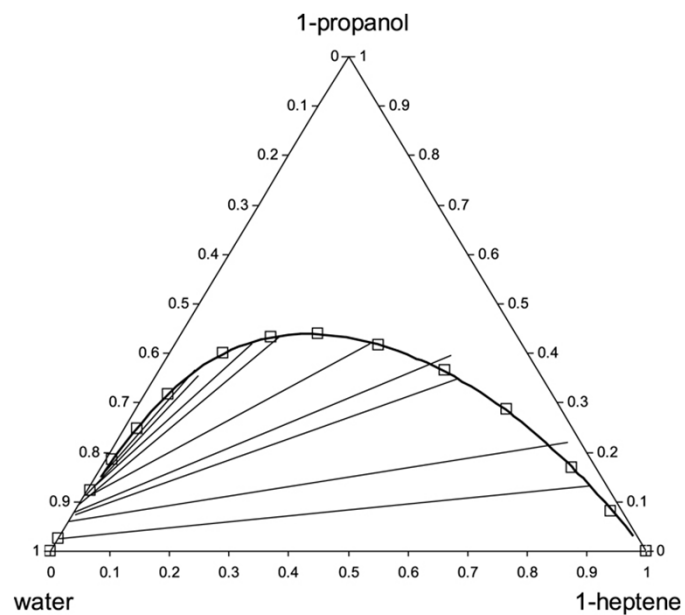
Από την ποσότητα του νερού που χρειάζεται κάθε φορά για να αρχίσει η εμφάνιση της δεύτερης φάσης υπολογίζεται η επί τοις εκατό κατ' όγκο σύσταση του κάθε συστατικού στο σημείο αυτό. Στη συνέχεια κατασκευάζεται το τριαδικό διάγραμμα.

| α/α | Προπανόλη / επτάνιο (% v/v) | Προπανόλη (ml) | Επτάνιο (ml) | H ₂ O (ml) | Μίγμα (ml) | Προπανόλη (% v/v) | Επτάνιο (% v/v) | H ₂ O (% v/v) |
|-----|-----------------------------|----------------|--------------|-----------------------|------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 10 | 1 | 9 | 0,2 | 10,2 | 9,8 | 88,2 | 2,0 |
| 2 | 20 | | | 0,3 | | | | |
| 3 | 30 | | | 0,5 | | | | |
| 4 | 50 | | | 1,0 | | | | |
| 5 | 60 | | | 1,5 | | | | |
| 6 | 70 | | | 2,2 | | | | |
| 7 | 80 | | | 4,2 | | | | |
| 8 | 90 | | | 9,0 | | | | |
| 9 | 95 | | | 15 | | | | |
| 10 | 98 | | | 22 | | | | |



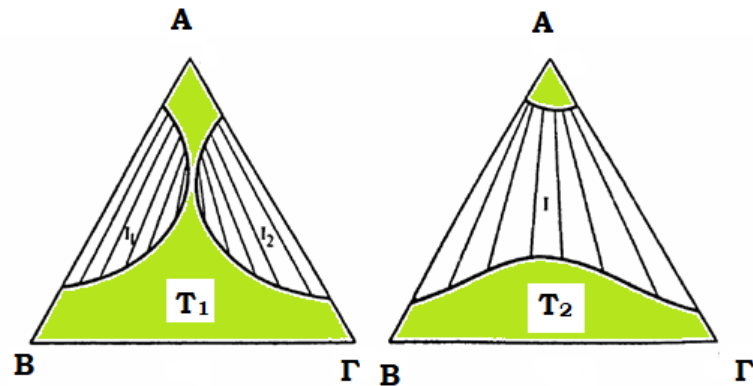
Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά
Μελέτη του τριαδικού συστήματος προπανόλη, επτάνιο και νερό

| a/a | Προπανόλη / επτάνιο (% v/v) | Προπανόλη (ml) | Επτάνιο (ml) | H ₂ O (ml) | Μίγμα (ml) | Προπανόλη (% v/v) | Επτάνιο (% v/v) | H ₂ O (% v/v) |
|-----|-----------------------------|----------------|--------------|-----------------------|------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 10 | 1 | 9 | 0,2 | 10,2 | 9,8 | 88,2 | 2,0 |
| 2 | 20 | | | 0,3 | | | | |
| 3 | 30 | | | 0,5 | | | | |
| 4 | 50 | | | 1,0 | | | | |
| 5 | 60 | | | 1,5 | | | | |
| 6 | 70 | | | 2,2 | | | | |
| 7 | 80 | | | 4,2 | | | | |
| 8 | 90 | | | 9,0 | | | | |
| 9 | 95 | | | 15 | | | | |
| 10 | 98 | | | 22 | | | | |

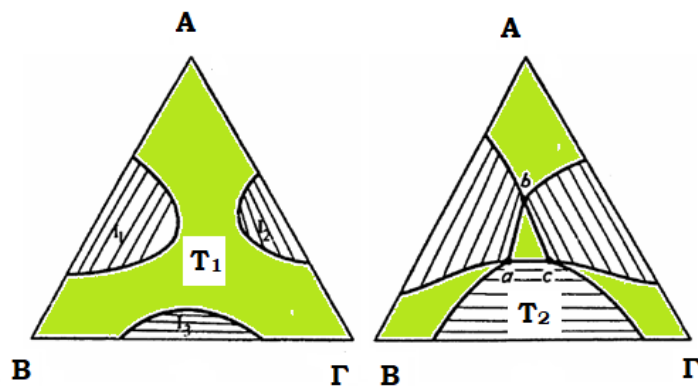




Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά



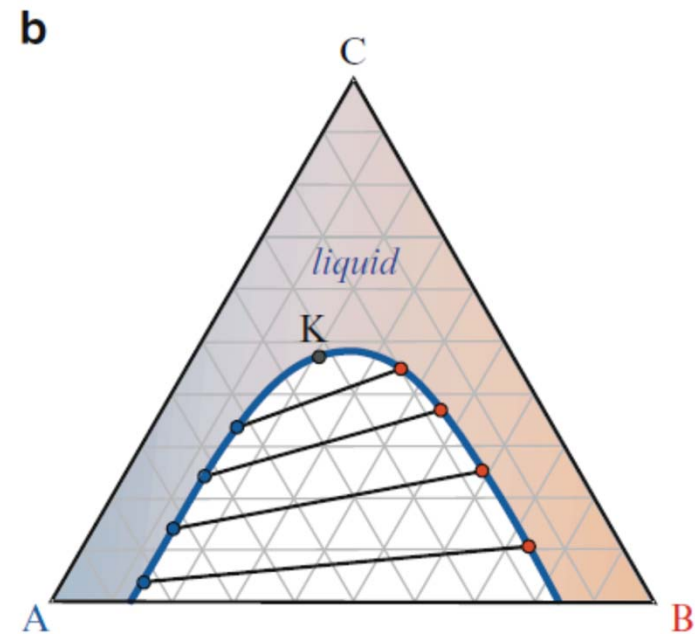
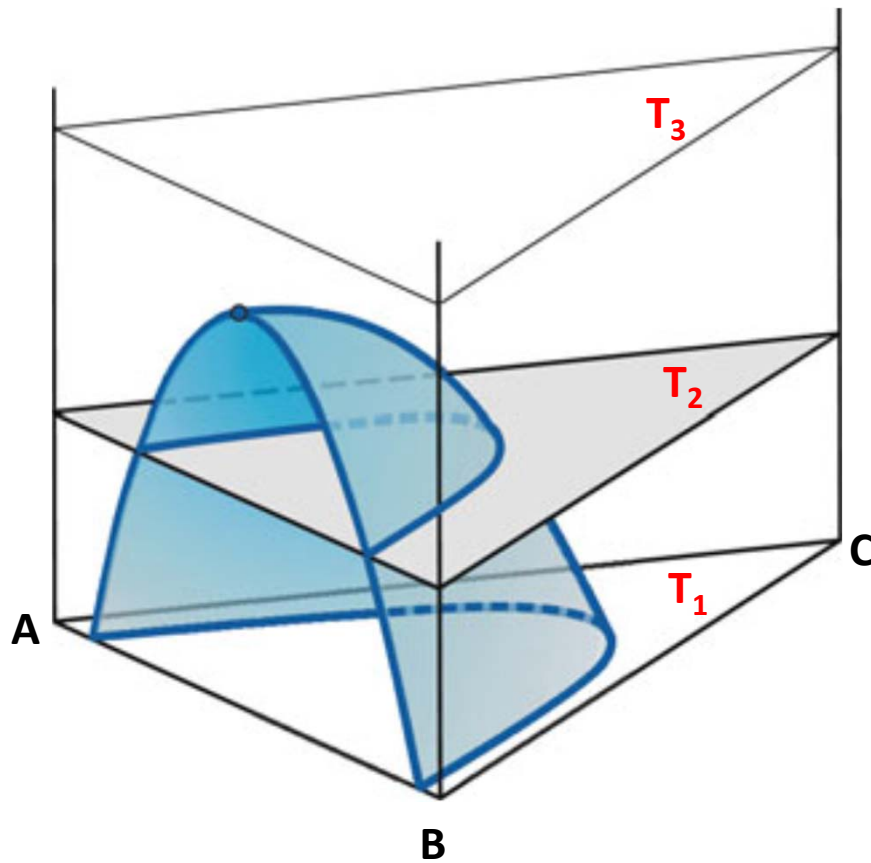
Τριγωνικό διάγραμμα τριών συστατικών με τα ζεύγη A, B και A,Γ να είναι μερικώς αναμίξιμα, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 > T_2$).



Τριγωνικό διάγραμμα τριών συστατικών με τα ζεύγη A, B και A,Γ και B, Γ να είναι μερικώς αναμίξιμα, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 > T_2$).

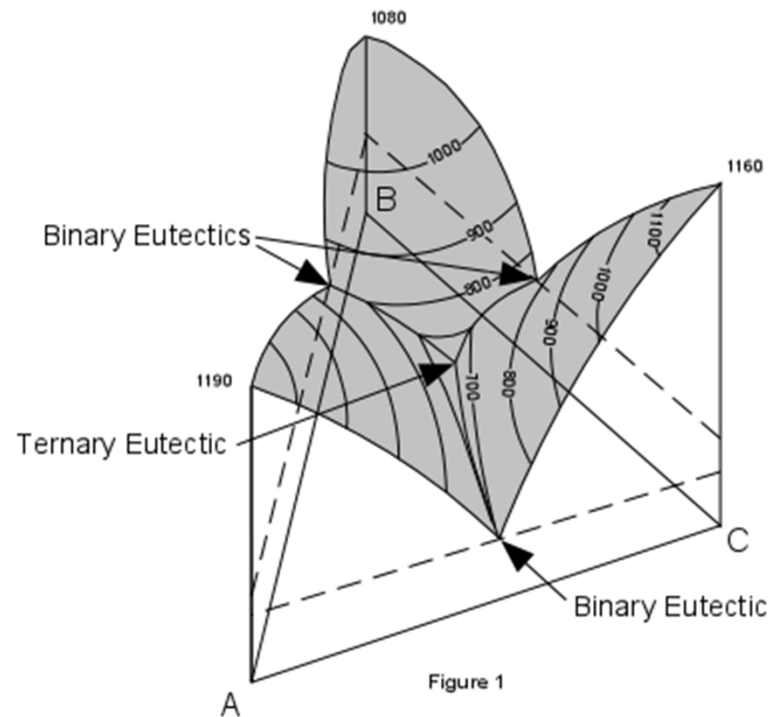


Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία μερικά αναμείξιμα συστατικά, σε διαφορετικές θερμοκρασίες



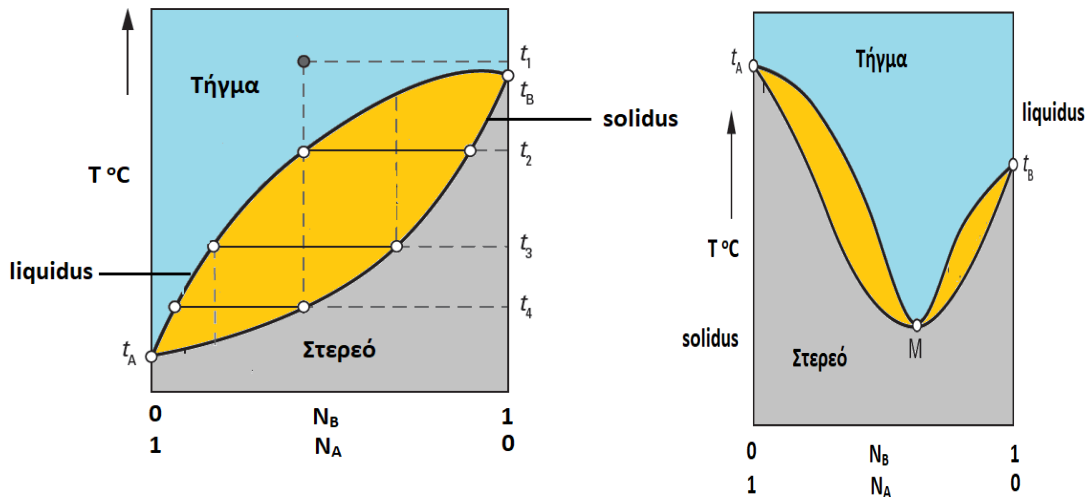


Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά, με ευτηκτικό



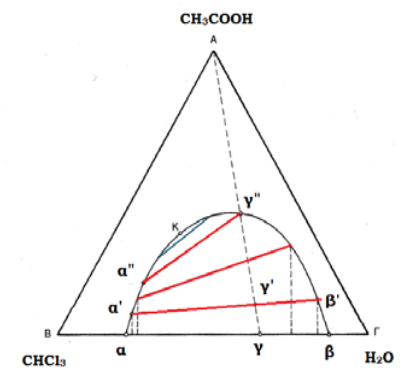
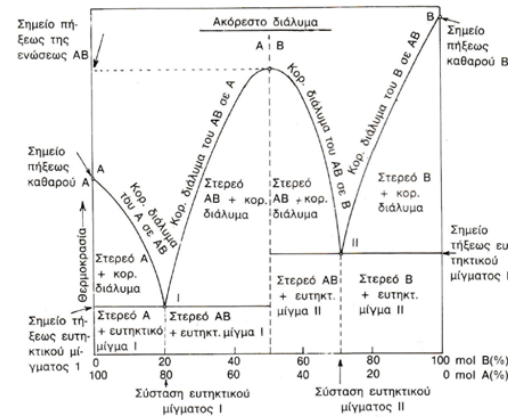
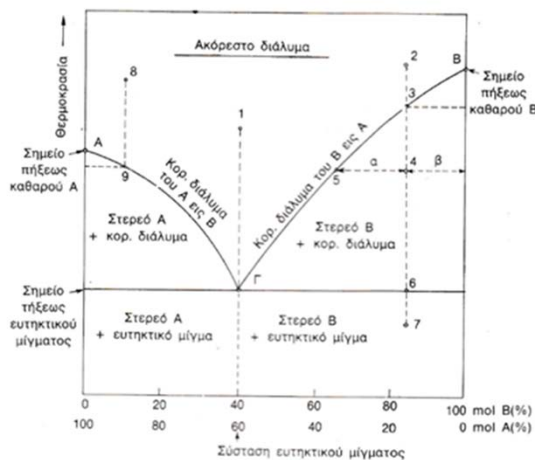


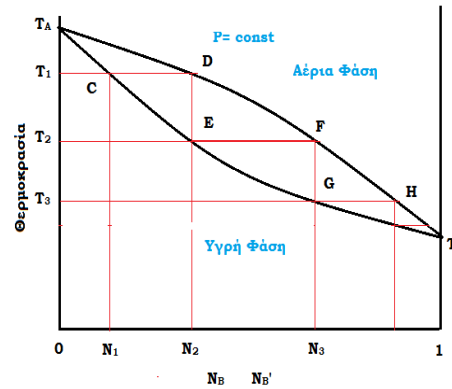
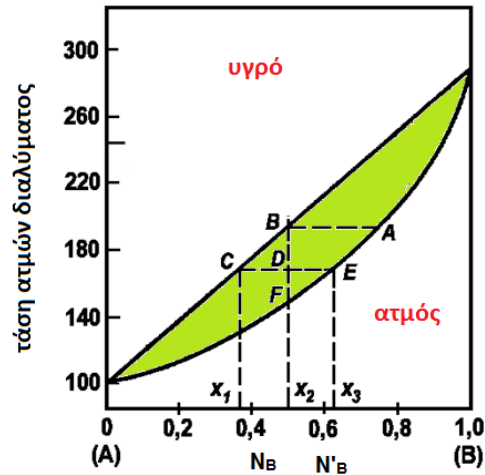
Τα συστατικά A και B είναι τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή κατάσταση πλήρως αναμίξιμα



Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση

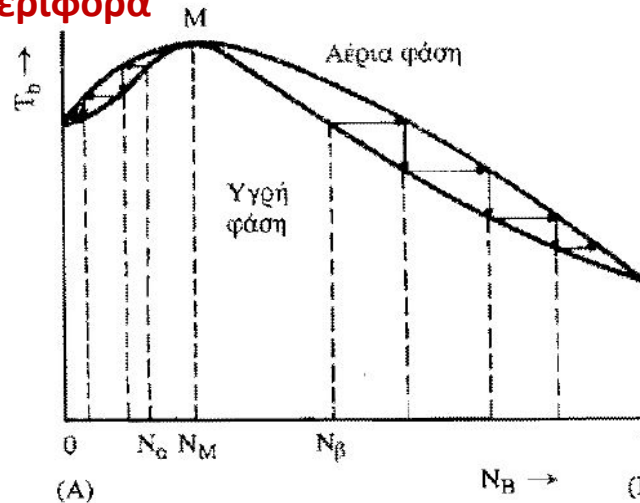
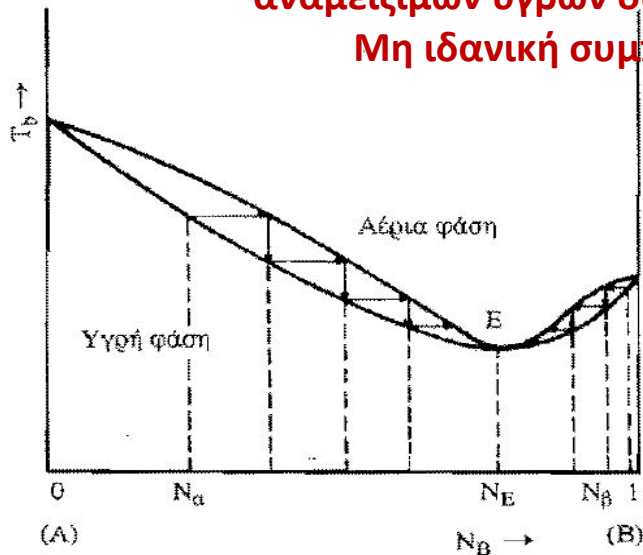
Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά





Ισορροπία φάσεων πλήρως αναμειξίμων υγρών δύο συστατικών-Ιδανική συμπεριφορά

Ισορροπία φάσεων πλήρως αναμειξίμων υγρών δύο συστατικών-Μη ιδανική συμπεριφορά



Ισορροπία φάσεων μερικών αναμειξίμων υγρών

