

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



Ιωάννης Πούλιος

ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

ΤΕΛΕΙΑ, ΜΕΡΙΚΑ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ

ΑΝΑΜΕΙΞΙΜΩΝ ΥΓΡΩΝ

Διαγράμματα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικών συστημάτων τέλεια και μερικά αναμειξιμων υγρών

(α) Δυαδικά συστήματα τέλεια αναμειξιμων υγρών. Στα συστήματα αυτά η μερική τάση ατμών καθενός από τα δύο υγρά συστατικά στην αέρια φάση – που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση σε ορισμένη, σταθερή θερμοκρασία – είναι μικρότερη από την τάση ατμών του συστατικού αυτού σε καθαρή κατάσταση και στην ίδια φυσικά θερμοκρασία. Τέτοια συστήματα μπορεί να ακολουθούν το γνωστό **νόμο του Raoult**, να εμφανίζουν θετικές ή, τέλος, να παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο αυτό.

1. **Συστήματα που ακολουθούν το νόμο του Raoult** είναι αυτά που συμπεριφέρονται σχεδόν σαν ιδανικά και οι δυνάμεις συνάφειας F_{A-B} ανάμεσα στα ανομοιοειδή μόρια των δύο υγρών είναι περίπου ίσες με το μέσο γεωμετρικό όρο των δυνάμεων συνοχής F_{A-A} , F_{B-B} ανάμεσα στα ομοιοειδή μόρια του κάθε υγρού συστατικού ξεχωριστά. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι να παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά κανονικά διαγράμματα τάσης ατμών – σύστασης ή σημείου ζέσης – σύστασης, χωρίς να εμφανίζεται δηλαδή μέγιστο ή ελάχιστο. Για τα συστήματα αυτά ισχύει ο γνωστός **κανόνα του Konowaloff**: Οι ατμοί είναι πιο πλούσιοι στο πιητικότερο από τα δύο υγρά συστατικά σε σύγκριση με την υγρή φάση, με την οποία βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Δηλαδή, σε σχέση με την υγρή φάση οι ατμοί περιέχουν σε μεγαλύτερη αναλογία εκείνο το συστατικό που – όταν προστίθεται στο δυαδικό σύστημα – αυξάνει την ολική τάση ατμών.

Στην *αέρια φάση* λοιπόν των συστημάτων αυτών οι μερικές τάσεις ατμών των δύο υγρών συστατικών A και B είναι – σύμφωνα με το *νόμο του Dalton* – ανάλογες των μοριακών κλασμάτων τους (N') στη φάση αυτή, ενώ η ολική τάση ατμών ισούται με το άθροισμα των μερικών τάσεων ατμών των συστατικών. Δηλαδή είναι

$$p_A = N'_A p_{0A}, \quad p_B = N'_B p_{0B}$$

και

$$p_{0A} = p_A + p_B$$

Στην *υγρή φάση* των συστημάτων αυτών ισχύει, όπως είπαμε, ο νόμος του Raoult, σύμφωνα με τον οποίο οι τάσεις ατμών των συστατικών είναι ανάλογες των μοριακών κλασμάτων τους (N) στη φάση αυτή. Δηλαδή είναι

$$p_A = N_A p_A^0, \quad p_B = N_B p_B^0$$

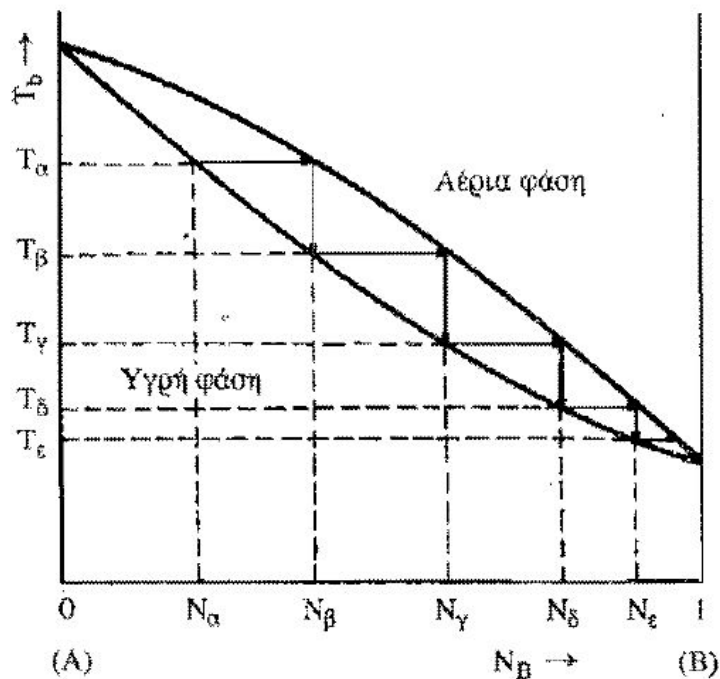
όπου p_A^0, p_B^0 είναι οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών A και B στην ίδια θερμοκρασία. Επειδή όμως είναι $N_A + N_B = 1$, από το συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων τελικά παίρνουμε

$$p_{ολ} = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)N_B$$

Έτσι από τις τελευταίες σχέσεις προκύπτει η σχέση

$$N'_B = \frac{N_B p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)N_B}$$

από την οποία φαίνεται ότι σε κάθε σύσταση του διαλύματος αντιστοιχεί μία μόνο σύσταση της αέριας φάσης που είναι, ωστόσο, διαφορετική από τη σύσταση της υγρής φάσης.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ζέσης - σύστασης δυαδικού συστήματος που ακολουθεί το νόμο του Raoult.

Τώρα, τα *διαγράμματα σημείου ζέσης (T_b) - σύστασης (N_B)* κάτω από σταθερή εξωτερική πίεση για τα δυαδικά συστήματα της κατηγορίας αυτής έχουν τη μορφή του παραπάνω σχήματος. Από το διάγραμμα αυτό

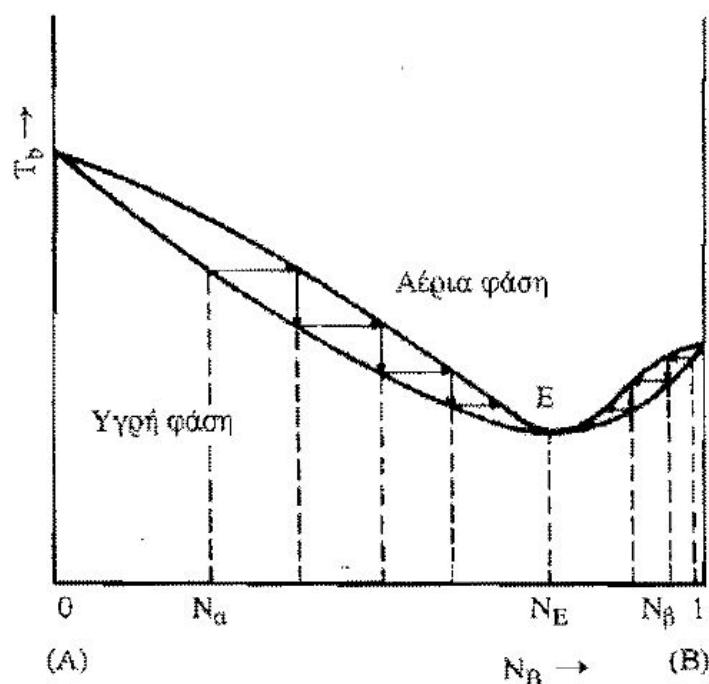
γίνεται φανερό ότι, όταν βράζει ένα τέτοιο σύστημα με αρχική σύσταση N_a , τότε:

(α) Το σημείο ζέσης του διαλύματος (υγρή φάση) συνεχώς ανέρχεται και τείνει στο σημείο ζέσης του λιγότερου πτητικού συστατικού Α.

(β) Η σύσταση του διαλύματος συνέχεια εμπλουτίζεται σε λιγότερο πτητικό συστατικό, το οποίο τελικά απομένει στον αποστακτήρα σε καθαρή κατάσταση.

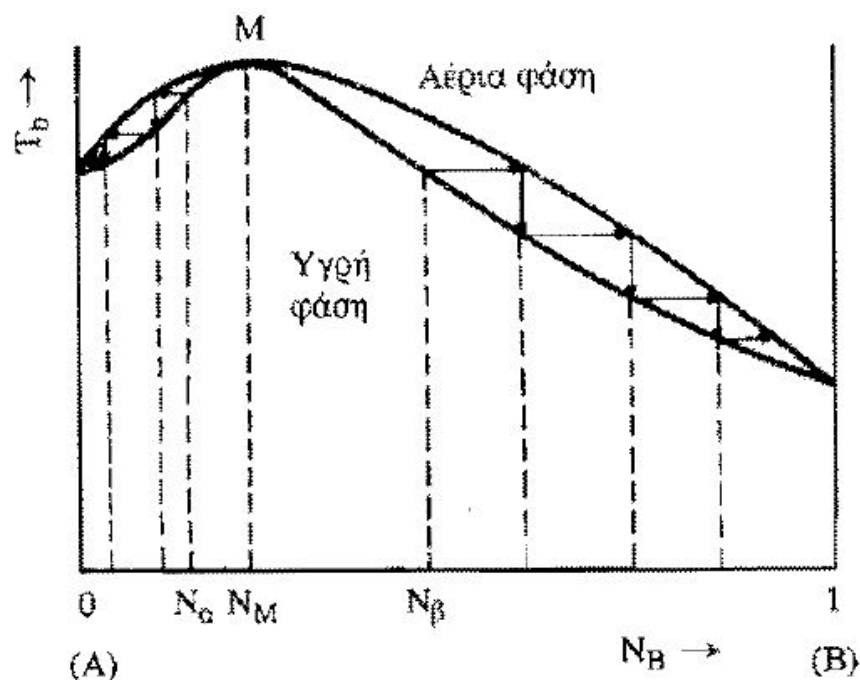
(γ) Το σημείο ζέσης της αέριας φάσης (δηλαδή του συμπυκνώματος των ατμών) συνέχεια ελαττώνεται και τείνει στο σημείο ζέσης του πιο πτητικού συστατικού Β, επειδή συνέχεια αυξάνεται το μοριακό του κλάσμα στους ατμούς.

(δ) Η σύσταση, τέλος, της αέριας φάσης συνεχώς εμπλουτίζεται σε πτητικό συστατικό, που τελικά αποστάζει σε καθαρή κατάσταση. Έτσι, στα συστήματα αυτά μπορεί να γίνει τέλειος διαχωρισμός των δύο υγρών συστατικών σε καθαρή κατάσταση, πράγμα που στην πράξη επιτυγχάνεται με τη γνωστή **κλασματική απόσταξη** σε συσκευές που λέγονται **κλασματικές στήλες**.



Σχήμα 2. Διάγραμμα σημείου ζέσης - σύστασης δυαδικού συστήματος με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

2. Συστήματα που παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Στα συστήματα αυτά οι δυνάμεις συνάφειας F_{A-B} είναι μικρότερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των επιμέρους δυνάμεων συνοχής F_{A-A} , F_{B-B} . Έτσι, στα διαγράμματα σημείου ζέσης - σύστασης των συστημάτων της κατηγορίας αυτής εμφανίζεται *αζεοτροπικό ελάχιστο* που αντιστοιχεί στη σύσταση και στο σημείο ζέσης του **αζεοτροπικού μείγματος** για ορισμένη και σταθερή εξωτερική πίεση, όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Ανάλογα με την αρχική σύσταση του διαλύματος (υγρή φάση) κατά την απόσταξη ενός τέτοιου συστήματος παραμένει στον αποστακτήρα καθαρό υγρό A ή B, ενώ αποστάζει το αζεοτροπικό μείγμα να είναι ενιαία, καθαρή υγρή ουσία. Η μεταβολή, ωστόσο, της εξωτερικής πίεσης προκαλεί μεταβολή τόσο στη σύσταση όσο και στο σημείο ζέσης του αζεοτροπικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι κριτήριο διάκρισης ανάμεσα σε μία καθαρή υγρή χημική ένωση και σε ένα αζεοτροπικό μείγμα, αφού η σύσταση της χημικής ένωσης δεν αλλάζει με την πίεση.

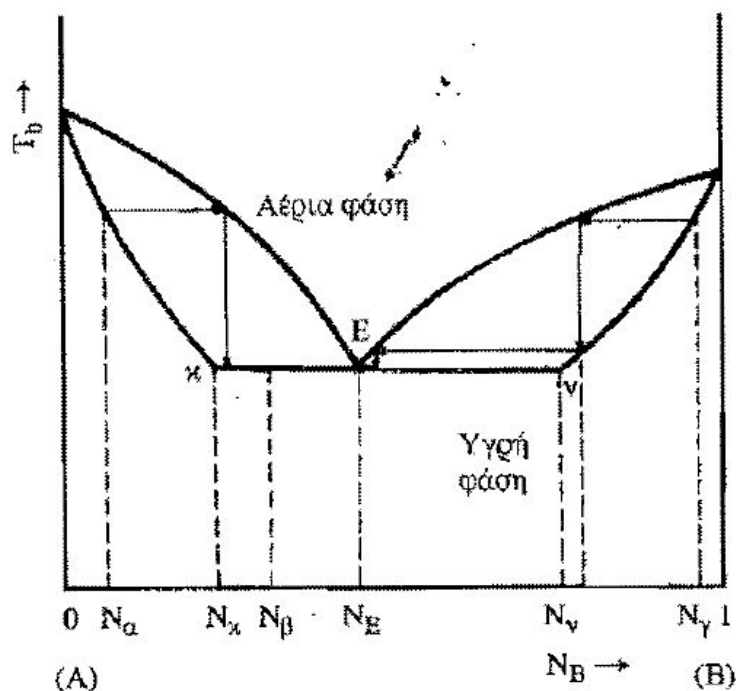


Σχήμα 3. Διάγραμμα σημείου ζέσης - σύστασης δυαδικού συστήματος με αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

3. Συστήματα που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Σε αυτά οι δυνάμεις συνάφειας F_{A-B} είναι μεγαλύτερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των δυνάμεων συνοχής F_{A-A} και F_{B-B} ανάμεσα στα ομοειδή μόρια των καθαρών υγρών συστατικών. Στα διαγράμματα σημείου ζέσης - σύστασης των συστημάτων αυτής της κατηγορίας εμφανίζεται *αζεοτροπικό μέγιστο* με ορισμένη σύσταση και

ορισμένο σημείο ζέσης του αζεοτροπικού μείγματος για σταθερή εξωτερική πίεση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Ανάλογα με την αρχική σύσταση της υγρής φάσης κατά την απόσταξη των συστημάτων αυτών στον αποστακτήρα παραμένει τώρα το αζεοτροπικό μείγμα, ενώ αποστάζει σε καθαρή κατάσταση το ένα από τα δύο υγρά συστατικά Α ή Β.

(β) Διαδικά συστήματα μερικά αναμειξιμών υγρών. Στα διαδικά συστήματα υγρών που αναμιγνύονται μερικώς, τα διαγράμματα σημείου ζέσης - σύστασης έχουν συνήθως τη μορφή του σχήματος 4. Στα συστήματα της κατηγορίας αυτής διακρίνονται τέσσερις ξεχωριστές περιπτώσεις ανάλογα με την αρχική σύσταση τους συστήματος.



Σχήμα 4. Διάγραμμα σημείου ζέσης - σύστασης δυαδικού συστήματος μερικά αναμειξιμών υγρών με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

1. Για σύσταση σε N_B (με Β συμβολίζεται πάλι το πιο πτητικό υγρό) μέσα στην περιοχή $0 - N_\kappa$ το σύστημα είναι *μονοφασικό*, ισχύει σε αυτό πρακτικά ο νόμος του Raoult και βράζοντάς το:

(α) Το διάλυμα (υγρή φάση) συνεχώς εμπλουτίζεται σε λιγότερο πτητικό συστατικό (Α) που τελικά παραμένει στον αποστακτήρα σε καθαρή κατάσταση.

(β) Το σημείο ζέσης του διαλύματος συνέχεια ανέρχεται και τείνει στο σημείο ζέσης του λιγότερο πτητικού υγρού Α.

(γ) Η κλασματική απόσταξη του (συμπύκνωμα αέριας φάσης) οδηγεί τελικά σε υγρό μείγμα με σύσταση N_E που αποτελείται όμως από δύο φάσεις (διφασικό).

2. Για σύσταση σε N_B μέσα στην περιοχή $N_v - 1$ το σύστημα είναι πάλι *μονοφασικό* και δείχνει την ίδια συμπεριφορά όπως στην περίπτωση (1), μόνο που στον αποστακτήρα παραμένει τώρα σε καθαρή κατάσταση το πτητικότερο υγρό (B).

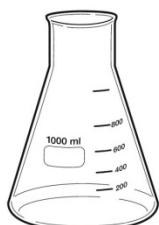
3. Για σύσταση σε N_B στην περιοχή $N_K - N_E$ το σύστημα είναι πια *διφασικό*. Η φάση που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία είναι κορεσμένο διάλυμα του υγρού B στο υγρό A, ενώ η φάση που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία είναι, αντίθετα, κορεσμένο διάλυμα του A στο B υγρό. Η σύσταση της πρώτης φάσης σε πτητικότερο συστατικό B είναι N_K και της δεύτερης φάσης N_v . Αν θέσουμε τώρα σε βρασμό ένα τέτοιο σύστημα:

(α) το σημείο ζέσης του θα είναι σταθερό,

(β) η (διφασική) υγρή του φάση θα εμπλουτίζεται σε στοιβάδα με σύσταση N_K , ώσπου να μείνει πια μόνον αυτή η στοιβάδα, το σύστημα δηλαδή να γίνει μονοφασικό και να ακολουθήσει παραπέρα την περίπτωση (1), ώστε στον αποστακτήρα να απομείνει τελικά καθαρό υγρό A,

(γ) το σημείο ζέσης των ατμών (αέρια φάση) και η σύστασή τους θα είναι σταθερά και θα ανταποκρίνονται σε μείγμα *αζεοτροπικού ελαχίστου* και σύσταση N_E , πράγμα που αποκλείει το διαχωρισμό των δύο υγρών.

4. Τέλος, για σύσταση N_B μέσα στην περιοχή $N_E - N_v$ το σύστημα θα είναι πάλι *διφασικό* και θα ισχύουν, όσα αναφέρθηκαν στην περίπτωση (3) με τη διαφορά ότι στον αποστακτήρα θα απομείνει σε καθαρή κατάσταση το πιο πτητικό συστατικό B.

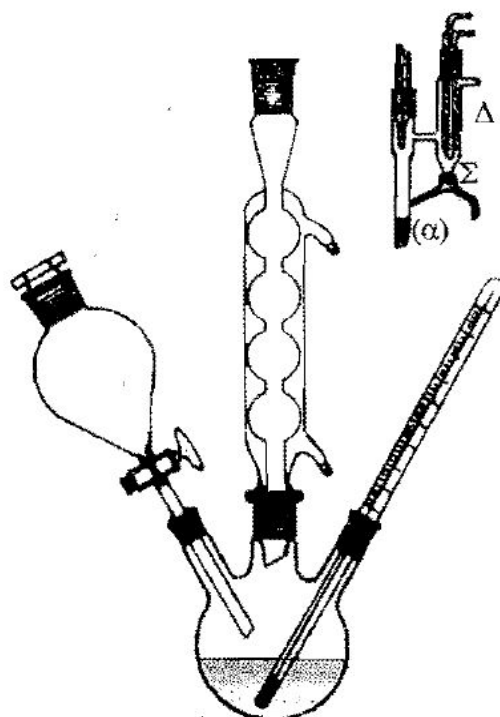


Πειραματικό μέρος

(α) Για την παρακολούθηση της *μεταβολής του σημείου ζέσης με τη σύσταση της υγρής φάσης* των δυαδικών συστημάτων χρησιμοποιείται συσκευή, όπως αυτή που εικονίζεται στο σχήμα 5. Αφού καθαριστεί και στεγνωθεί η τρίλαιμη φιάλη και το διαχωριστικό χωνί, συναρμολογείται η συσκευή και ρίχνουμε στην τρίλαιμη φιάλη 50 ml καθαρού υγρού A, περνώντας τα μέσα από το διαχωριστικό χωνί. Αφού βεβαιωθούμε ότι από τον ψυκτήρα περνάει νερό της βρύσης για την ψύξη, θερμαίνεται η φιάλη με το λύχνο, ώσπου

να βράζει το υγρό. Τότε, με τη βοήθεια του θερμομέτρου ακριβείας ($0,1^\circ$ ή $0,2^\circ\text{C}$) σημειώνεται το σημείο ζέσης του υγρού Α.

Από το διαχωριστικό κωνί ρίχνουμε τότε στη φιάλη 5 ml του υγρού Β, αφού προηγουμένως ψυχθεί το περιεχόμενο της φιάλης κατά 5°C τουλάχιστον με την έγκαιρη απομάκρυνση του λύχνου. Στη συνέχεια τίθεται το διάλυμα ξανά σε βρασμό, σημειώνεται το νέο σημείο ζέσης και η εργασία επαναλαμβάνεται μετά από προσθήκη κάθε φορά 5 ml υγρού Β, ώσπου ο όγκος του να φτάσει συνολικά τα 50 ml, σημειώνοντας κάθε φορά το σημείο ζέσης.



Σχήμα 5. Διάταξη για την παρακολούθηση της εξάρτησης του σημείου ζέσης από τη σύσταση δυαδικών συστημάτων.

Στο σημείο αυτό απομακρύνεται και σβήνεται ο λύχνος, αποσυνδέεται με προσοχή η τρίλαιμη φιάλη από τον ψυκτήρα – που για να μη σπάσει πρέπει να είναι καλά πιασμένος στη λαβίδα του – αδειάζεται, καθαρίζεται και στεγνώνεται. Τώρα τοποθετούνται στη φιάλη 50 ml του υγρού Β, συναρμολογείται η συσκευή, όπως προηγουμένως, και προσδιορίζεται το σημείο ζέσης του υγρού Β. Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η εργασία της πρώτης φάσης, προσθέτοντας τώρα κάθε φορά 5 ml του υγρού Α, ώσπου ο συνολικός όγκος του να γίνει 45 ml και καταγράφονται για κάθε σύσταση τα σημεία ζέσης. Τα σημεία ζέσης αυτά αντιστοιχούν κάθε φορά στη σύσταση της υγρής φάσης, που παραμένει σταθερή στη διάρκεια του

βρασμού με τη βοήθεια του κάθετου ψυκτήρα, ο οποίος δεν αφήνει το σύστημα να αποστάξει και να αλλοιωθεί έτσι η σύστασή του.

Ταυτόχρονα, με τη βοήθεια μίας ληκύθου ή και από πίνακες βρίσκονται οι πυκνότητες των καθαρών υγρών Α και Β στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και μετατρέπεται η κατ' όγκο περιεκτικότητα των μειγμάτων σε μοριακά κλάσματα του πιο πτητικού συστατικού (Β) βάσει της γνωστής σχέσης

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} = \frac{w_A M_A}{w_A M_B + w_B M_A}$$

Στη σχέση αυτή είναι M_A , M_B τα μοριακά βάρη των υγρών Α και Β αντίστοιχα και w_A , w_B τα βάρη τους, τα οποία υπολογίζονται από τους όγκους και τις πυκνότητες για κάθε σύσταση τους συστήματος.

(β) Ωστόσο, στα διαγράμματα σημείου ζέσης – σύστασης της υγρής φάσης δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί το σημείο ζέσης και η σύσταση του αζεοτροπικού μείγματος – αν υπάρχει – όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες καμπύλες των σχημάτων 2 και 3. Αυτό επιτυγχάνεται μόνο με την παρακολούθηση της *μεταβολής του σημείου ζέσης με τη σύσταση της αέριας φάσης* που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση. Το σκοπό αυτό εξυπηρετεί ένα *ειδικό επίθεμα* (σχήμα 5α) στη συσκευή του σχήματος 5, που τοποθετείται ανάμεσα στην τρίλαιμη φιάλη και στον ψυκτήρα και επιτρέπει να λαμβάνονται δείγματα συμπυκνώματος ατμών για κάθε σύσταση της υγρής φάσης κάθε φορά στη θερμοκρασία ζέσης του. Για αυτό, άλλωστε, το δείγμα λαμβάνεται, αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο θερμόμετρο ακριβείας. Εξάλλου, η ποσότητα τους δείγματος είναι μόνο μερικές σταγόνες, ώστε πρακτικά να μην αλλοιώνεται η σύσταση της υγρής φάσης.

Με τη στρόφιγγα διπλής ενέργειας Σ μπορούμε λοιπόν να πάρουμε λίγο συμπύκνωμα ατμών που έχουν υγροποιηθεί στο χώρο Δ του ειδικού επιθέματος και που η σύστασή τους ανταποκρίνεται στην αέρια φάση, η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση ορισμένης σύστασης και σημείου ζέσης. Με την ίδια στρόφιγγα, το υπόλοιπο του συμπυκνώματος μεταφέρεται από το επίθεμα πάλι στην τρίλαιμη φιάλη.

Η σύσταση τώρα του συμπυκνώματος προσδιορίζεται *διαθλασμετρικώς*. Έτσι, παρασκευάζεται μία σειρά μειγμάτων των δύο υγρών – μικρού όγκου (10 ml) και γνωστής σύστασης σε όλη την περιοχική περιεκτικότητας 0 – 100% v/v – με τη βοήθεια δύο αριθμημένων σιφωνίων. Με το διαθλασίμετρο μετριέται ο δείκτης διάθλασης των μειγμάτων και κατασκευάζεται *καμπύλη αναφοράς* για τη μεταβολή του

με τη σύσταση (% v/v). Με βάση την καμπύλη αυτή και την τιμή του δ.δ. του δείγματος που παίρνουμε κάθε φορά από το επίθεμα βρίσκεται η σύστασή του (% v/v), η οποία ανταποκρίνεται στη σύσταση της αέριας φάσης. Με τη βοήθεια της τελευταίας σχέσης η σύσταση αυτή εκφράζεται επίσης σε μοριακά κλάσματα του πηχτικότερου συστατικού (N'_B).

Όλα τα πειραματικά δεδομένα τόσο της υγρής όσο και της αέριας φάσης δίνονται συγκεντρωτικά σε πίνακα, ενώ παρέχονται και οι πυκνότητες και τα μοριακά βάρη των δύο υγρών.

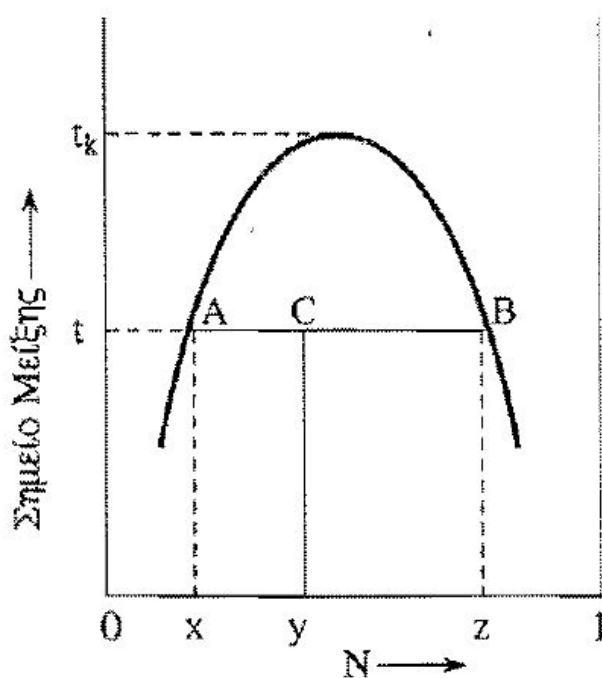
Υγρή φάση						Αέρια φάση	
V_A (cm^3)	V_B (cm^3)	w_A (g)	w_B (g)	N_B	t_b ($^{\circ}\text{C}$)	Υγρό B % v/v	N'_B
50	0			0		0	0
"	5						
"	10						
"	15						
"	⋮						
"	50						
45	"						
40	"						
35	"						
⋮	"						
⋮	"						
0	50			1		100	1
M_A :	M_B :	$d_A(\text{g cm}^{-3})$:		$d_B(\text{g cm}^{-3})$:			

Με βάση τις τιμές του πίνακα κατασκευάζεται τελικά κοινό διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης (N_B) τόσο της υγρής (διάλυμα) όσο και της αέριας (συμπυκνωμένοι ατμοί σε ισορροπία με το διάλυμα στην ίδια θερμοκρασία) φάσης, όπως αυτά των σχημάτων 1 – 4. Μόνον από ένα τέτοιο διάγραμμα μπορεί να εκτιμηθεί με σχετική ακρίβεια το σημείο ζέσης και η σύσταση του αζεοτροπικού μείγματος, αν φυσικά το εξεταζόμενο σύστημα παρουσιάζει αζεοτροπικό μέγιστο ή ελάχιστο.

Διαγράμματα σημείου μείξης – σύστασης σε δυαδικό σύστημα μερικά αναμειξιμων υγρών

Τα περισσότερα υγρά αναμειγνύονται συνήθως σε όλες τις αναλογίες. Υπάρχουν, ωστόσο, και συστήματα που αποτελούνται από δύο υγρά συστατικά που αναμειγνύονται μερικά. Σε ορισμένη θερμοκρασία και για

ορισμένη περιοχή σύστασης τα συστατικά των συστημάτων αυτών μπορεί να αναμειγνύονται τέλεια, ενώ για άλλη περιοχή σύστασης μπορεί να εμφανίζονται δύο φάσεις, που κάθε μία είναι κορεσμένο διάλυμα του ενός υγρού στο άλλο και αντίθετα. Οι περιοχές, για τις οποίες έχουμε τέλεια ανάμειξη (μία μόνο φάση) των δύο υγρών, μεταβάλλουν όρια με τη θερμοκρασία, με την οποία συνήθως αυξάνεται η αμοιβαία διαλυτότητα του ενός στο άλλο υγρό. Μάλιστα, πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία τα δύο υγρά αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται **κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης ή κρίσιμο σημείο μείξης** t_k και είναι χαρακτηριστική για κάθε σύστημα. Σε μερικά συστήματα η αμοιβαία διαλυτότητα των συστατικών τους αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, οπότε κάτω από μία ορισμένη τιμή της πάλι τα δύο υγρά αναμειγνύονται τέλεια. Τέλος υπάρχουν και συστήματα που παρουσιάζουν ταυτόχρονα μέγιστη και ελάχιστη κρίσιμη θερμοκρασία μείξης. Από όλα αυτά τα συστήματα τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά με τη μέγιστη θερμοκρασία μείξης.



Σχήμα 6. Διάγραμμα σημείου μείξης – σύστασης δυαδικού συστήματος.

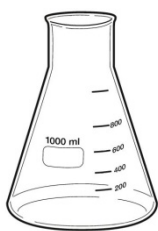
Το διάγραμμα μεταβολής του σημείου μείξης ενός τέτοιου συστήματος με τη σύστασή του – που εκφράζεται συνήθως σε μοριακό κλάσμα ενός από τα συστατικά – έχει τη μορφή του σχήματος 6. Κάτω από σταθερή πίεση ο **νόμος των φάσεων του W. Gibbs** για το σύστημα αυτό μπορεί να γραφτεί με τη μορφή

$$\varepsilon = 3 - \Phi$$

από όπου προκύπτει ότι – όσο στο σύστημα υπάρχουν δύο φάσεις (Φ) – αυτό θα έχει ένα μόνο **βαθμό ελευθερίας** (ε) και συνεπώς η θερμοδυναμική του κατάσταση μπορεί να καθορισθεί μόνον από τη σύσταση ή μόνον από τη θερμοκρασία. Έτσι λ.χ. στη θερμοκρασία t τα δύο υγρά συστατικά του συστήματος αναμειγνύονται τέλεια για τις συστάσεις που περιλαμβάνονται μέσα στις περιοχές μοριακού κλάσματος $0 - x$ και $z - 1$. Στις περιοχές αυτές το σύστημα είναι μονοφασικό. Στην περιοχική μοριακού κλάσματος $x - z$ το σύστημα αποτελείται από δύο φάσεις, κάθε μία από τις οποίες έχει σταθερή σύσταση που ανταποκρίνεται στις τιμές x και z του μοριακού κλάσματος αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον *κανόνα του μοχλού* οι σχετικές ποσότητες των δύο αυτών φάσεων A και B για τη σύσταση π.χ. y του συστήματος δίνονται από τη σχέση

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}}$$

Αυτές οι δύο φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία λέγονται **συζυγή διαλύματα** και, όπως είπαμε, είναι κορεσμένα διαλύματα του ενός υγρού στο άλλο και αντίθετα. Από το διάγραμμα φαίνεται ακόμη ότι πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία μείξης (t_k) του συστήματος τα δύο υγρά αναμειγνύονται τέλεια σε όλες τις αναλογίες.

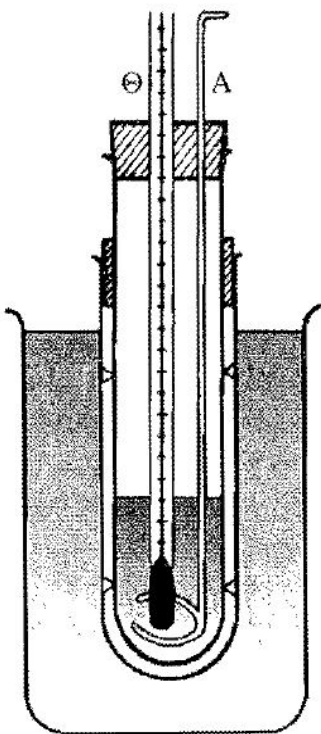


Πειραματικό μέρος

Για τον προσδιορισμό του σημείου μείξης ενός συστήματος δύο μερικώς αναμειξιμών υγρών χρησιμοποιείται η απλή συσκευή του σχήματος 7. Αυτή αποτελείται από δύο συγκεντρικούς σωλήνες με διαφορετική διάμετρο, θερμόμετρο $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ και αναδευτήρα, και είναι τοποθετημένη σε υδρόλουτρο με διαφανή τοιχώματα ή σε μεγάλο ποτήρι ζέσης. Ο εξωτερικός σωλήνας παίζει ρόλο αερομανδύα για την ομαλή θέρμανση και ψύξη του περιεχομένου του εσωτερικού σωλήνα.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος βάζουμε αρχικά στον εσωτερικό σωλήνα 10 ml υγρού A και 2 ml υγρού B και θερμαίνουμε στο υδρόλουτρο το μείγμα αναδεύοντάς το συνεχώς, ώσπου να γίνει διαυγές. Τη στιγμή της διαύγασης σημειώνουμε τη θερμοκρασία στο θερμόμετρο. Απομακρύνεται η συσκευή από το υδρόλουτρο, αφήνεται να ψυχθεί αργά και σημειώνουμε ξανά τη θερμοκρασία τη στιγμή που εμφανίζεται το πρώτο θόλωμα στο σύστημα. Η θερμοκρασία αυτή είναι ίδια με τη

θερμοκρασία διαύγασης, αν η θέρμανση και η ψύξη γίνονται όσο το δυνατό πιο αργά. Η θερμοκρασία αυτή παριστάνει το σημείο μείξης του συστήματος που μελετούμε. Αν, ωστόσο, οι θερμοκρασίες διαύγασης και θολώματος δε συμπίπτουν, ως σημείο μείξης λαμβάνεται ο μέσος όρος τους. Τώρα προσθέτουμε στο σύστημα άλλα 2 ml υγρού B – δηλαδή συνολικά 4 ml – και η εργασία επαναλαμβάνεται, καταγράφοντας το νέο σημείο μείξης για την καινούρια σύσταση του συστήματος. Η πειραματική αυτή διαδικασία συνεχίζεται, ώσπου να προστεθούν συνολικά 10 ml του υγρού B, ενώ καταγράφονται κάθε φορά τα αντίστοιχα σημεία μείξης. Στο σημείο αυτό αδειάζουμε τη συσκευή, την καθαρίζουμε, της στεγνώνουμε και βάζουμε τώρα 10 ml υγρού B και 2 ml υγρού A. Βρίσκουμε το σημείο μείξης του συστήματος αυτού καθώς και των μειγμάτων που προκύπτουν, προσθέτοντας κάθε φορά από 2 ml υγρό A μέχρι 8 ml συνολικά.



Σχήμα 7. Συσκευή προσδιορισμού του σημείου μείξης δυαδικού συστήματος μερικώς αναμειξιμών υγρών.

Με τη βοήθεια των πυκνοτήτων των δύο καθαρών υγρών μετατρέπουμε την περιεκτικότητα % v/v των μειγμάτων σε μοριακά κλάσματα ενός από τα δύο υγρά, πάντοτε του ίδιου – λ.χ. του B – ανεξάρτητα από την πορεία που ακολουθήθηκε στα δύο σκέλη του πειράματος. Με τα πειραματικά

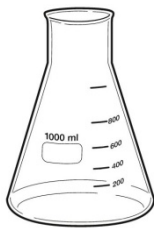
δεδομένα και τις μετρήσεις καταστρώνεται πίνακας, όπου δίνονται και οι πυκνότητες και τα μοριακά βάρη των καθαρών υγρών.

V_A (cm^3)	V_B (cm^3)	w_A (g)	w_B (g)	N_B	t ($^{\circ}\text{C}$)
10	2				
"	4				
"	6				
"	8				
"	10				
8	"				
6	"				
4	"				
2	"				
M_A :	M_B :	$d_A(\text{g cm}^{-3})$:	$d_B(\text{g cm}^{-3})$:		

Από τις τιμές του πίνακα αυτού κατασκευάζεται τελικά διάγραμμα του σημείου μείξης με το μοριακό κλάσμα του υγρού B, από το οποίο φυσικά προσδιορίζεται το κρίσιμο σημείο μείξης του συστήματος.

Επίδραση της συγκέντρωσης τρίτης ουσίας στο κρίσιμο σημείο μείξης δυαδικού συστήματος

Το κρίσιμο σημείο μείξης δύο υγρών που αναμειγνύονται μερικώς μεταβάλλεται αισθητά με την προσθήκη μίας τρίτης ουσίας στο σύστημα. Η έκταση και η κατεύθυνση αυτής της μεταβολής εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη φύση της τρίτης ουσίας αντίστοιχα. Έτσι, αν η ουσία αυτή είναι διαλυτή στο ένα υγρό και πρακτικά αδιάλυτη στο άλλο, παρατηρείται αύξηση και μάλιστα σημαντική στο κρίσιμο σημείο μείξης του συστήματος, που οφείλεται στην ελάττωση της αμοιβαίας διαλυτότητας των δύο υγρών. Αν αντίθετα η ουσία είναι διαλυτή και στα δύο υγρά, τότε η αμοιβαία τους διαλυτότητα αυξάνει με αποτέλεσμα την ελάττωση του κρίσιμου σημείου μείξης τους. Από την άλλη μεριά οι μεταβολές αυτές είναι τόσο μεγαλύτερες όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της τρίτης ουσίας. Πάνω στην ιδιότητα αυτή βασίζεται και η γνωστή **μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης του Crismer**, η οποία επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό της ουσίας που προσθέτουμε στο σύστημα των δύο μερικά αναμειξιμών υγρών.



Πειραματικό μέρος

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μίας ξένης ουσίας σε ένα σύστημα δύο υγρών που αναμειγνύονται μερικά χρησιμοποιούμε τη συσκευή του σημείου μείξης του σχήματος 7 που περιγράφηκε στην προηγούμενη άσκηση.

Ακολουθώντας την πειραματική πορεία της άσκησης αυτής, βρίσκουμε για το σύστημα των δύο υγρών το κρίσιμο σημείο μείξης, πρώτα χωρίς την παρουσία της τρίτης ουσίας και μετά με διάφορη κάθε φορά συγκέντρωση της ουσίας αυτής. Μετά κατασκευάζουμε διάγραμμα (καμπύλη αναφοράς) του κρίσιμου σημείου μείξης με τη συγκέντρωση της ουσίας στο σύστημα. Με τη βοήθεια τώρα της καμπύλης αναφοράς μπορούμε να προσδιορίσουμε την περιεκτικότητα της ουσίας σε ένα από τα δύο υγρά, βρίσκοντας το κρίσιμο σημείο μείξης του διαλύματος αυτού με το άλλο υγρό σε καθαρή κατάσταση.

Βιβλιογραφία

Ι.Α.Μουμιτζής, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ-ΧΗΜΕΙΑ, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη.