

Ισορροπία συστημάτων τριών συστατικών: Εφαρμογή σε τριαδικό μίγμα υγρών

Αντώνης Καραντώνης

1 Εισαγωγή

Σκοπός της εργαστηριακής άσκησης είναι η κατανόηση της έννοιας της ισορροπίας φάσεων, η μελέτη της αμοιβαίας διαλυτότητας τριών συστατικών και η κατανόηση της γραφικής της αναπαράστασης συναρτήσει της επί τοις εκατό κατ' όγκον σύστασης του μίγματος υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Ειδικότερα, μελετάται το σύστημα οξικό οξύ - τολουόλιο - νερό (CH_3COOH - C_7H_8 - H_2O).

2 Ομογενή και ετερογενή συστήματα

Η *φάση* ενός φυσικού συστήματος είναι ένας χώρος του συστήματος όπου κάθε φυσική ιδιότητα είναι ομοιόμορφη (ίδια). Παραδείγματα φυσικών ιδιοτήτων είναι η πυκνότητα, ο δείκτης διάθλασης και η χημική σύσταση. Μία απλή περιγραφή της φάσης είναι ότι είναι μία περιοχή του υλικού η οποία είναι χημικά ομοιόμορφη, φυσικά διακριτή και συχνά μηχανικά διαχωριζόμενη. Ένα σύστημα καλείται *ετερογενές* όταν αποτελείται από παραπάνω από μια φάση ενώ καλείται *ομογενές* όταν αποτελείται από μία μόνον φάση. Με διαφορετικούς όρους, ετερογενές λέγεται ένα σύστημα στο οποίο παρατηρείται η ύπαρξη διεπιφανειών ενώ ομογενές αυτό στο οποίο δεν παρατηρείται ύπαρξη διεπιφανειών. Οι φάσεις ενός ετερογενούς συστήματος μπορεί να βρίσκονται στην ίδια κατάσταση της ύλης, π.χ. δύο υγρές φάσεις (σύστημα λάδι - νερό) ή σε διαφορετικές καταστάσεις, π.χ. μία υγρή και μία στερεή φάση (σύστημα πάγος - νερό).

Έστω ότι αναμιγνύονται δύο μερικώς αναμίξιμα υγρά, π.χ. τολουόλιο και νερό, σε τέτοια αναλογία ώστε να σχηματισθεί ένα ετερογενές μίγμα. Ας θεωρηθεί ότι η ανάμιξη γίνεται υπό σταθερή πίεση (όλα τα δοχεία είναι ανοικτά και υπό ατμοσφαιρική πίεση) και σταθερή θερμοκρασία (θερμοκρασία δωματίου). Ως αποτέλεσμα θα παρατηρηθούν δύο φάσεις όπου η μία θα αποτελείται από νερό κορεσμένο σε τολουόλιο και η άλλη από τολουόλιο κορεσμένο σε νερό.

Εφόσον προστεθεί μία σχετικά μικρή ποσότητα ενός τρίτου υγρού που είναι πλήρως αναμίξιμο με το νερό και το τολουόλιο, π.χ. οξικό οξύ, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία τότε το σύστημα θα παραμείνει ετερογενές. Οι φάσεις που παρατηρούνται παραμένουν δύο όπου η κάθε μία από αυτές αποτελείται από νερό, τολουόλιο και οξικό οξύ. Επιπλέον προσθήκη του πλήρως αναμίξιμου συστατικού οδηγεί στη μεταβολή της σύστασης των δύο φάσεων έως του σημείου όπου το μίγμα θα κατασταθεί ομογενές. Είναι προφανές ότι κατά την προσθήκη του πλήρως αναμίξιμου συστατικού παρατηρούμε μία μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση Α (ετερογενές μίγμα) σε μία κατάσταση Β (ομογενές μίγμα) υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Προκειμένου να κατανοηθεί η μεταβολή του συστήματος, έστω ένα κλειστό σύστημα, δηλαδή ένα φυσικό σύστημα που δεν ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον. Έστω, επίσης ότι το σύστημα αυτό μεταβαίνει από μία κατάσταση Α σε μία κατάσταση Β. Σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, ΔU , του συστήματος δίνεται από τη σχέση,

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

όπου Q η θερμότητα και W το έργο που παράγεται ως αντιστάθμισμα όλων των δυνάμεων που ασκούνται στο σύστημα (π.χ. πίεση, ηλεκτρεγερτική δύναμη κ.λ.π.). Για μικρές μεταβολές της κατάστασης του συστήματος, η Εξ. (1) γράφεται,

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - pdV - \delta W' \quad (2)$$

όπου δW είναι η μεταβολή του συνολικού έργου, δηλαδή το άθροισμα του έργου pdV ως αντιστάθμισμα της εξωτερικής πίεσης (μηχανικό έργο) και του έργου $\delta W'$ ως αντιστάθμισμα ηλεκτρικών, μαγνητικών και άλλων δυνάμεων (γνωστό και ως *ωφέλιμο έργο*). Αλλά, από δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα γνωρίζουμε ότι η μεταβολή της εντροπίας, dS , για αντιστρεπτές διεργασίες θα δίνεται από το σχέση $dS = \delta Q/T$, οπότε η Εξ. (2) γράφεται και ως εξής,

$$dU = TdS - pdV - \delta W' \quad (3)$$

Αν θεωρήσουμε ότι η πίεση p και η θερμοκρασία T παραμένουν σταθερές, τότε προκύπτει από την Εξ. (3) ότι το ωφέλιμο έργο θα δίνεται από τη σχέση,

$$\delta W' = -dU + TdS - pdV = -d(U + pV - TS) \quad (4)$$

Η συνάρτηση εντός της παρένθεσης καλείται *συνάρτηση Gibbs* ή *ενέργεια Gibbs*, δηλαδή

$$G = U + pV - TS \quad (5)$$

Ας διαφορίσουμε την Εξ. (5),

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (6)$$

Αντικαθιστώντας τον όρο dU από την Εξ. (2), η μεταβολή της ενέργειας Gibbs θα δίνεται από τη σχέση,

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W' \quad (7)$$

Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs θα είναι,

$$dG = -\delta W' \quad (8)$$

δηλαδή, όταν η μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B γίνεται υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι ίση (κατά απόλυτη τιμή) με τη μεταβολή του ωφέλιμου έργου.

Απουσία ωφέλιμου έργου, δηλαδή όταν $\delta W' = 0$, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs γράφεται,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (9)$$

δηλαδή η ενέργεια Gibbs είναι μία συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας $G = f(p, T)$. Συνεπώς η εντροπία, S , και ο όγκος, V , θα δίνονται από τις παρακάτω μερικές παραγώγους¹,

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad (11)$$

όπου οι δείκτες δηλώνουν ότι το αντίστοιχο μέγεθος (p ή T) παραμένει σταθερό.

Τέλος, προκειμένου το σύστημα, του οποίου η κατάσταση καθορίζεται από την πίεση και την θερμοκρασία, να βρίσκεται σε ισορροπία, θα πρέπει να ικανοποιείται η παρακάτω συνθήκη,

$$dG = 0 \quad (12)$$

Προφανώς, η συνθήκη αυτή ικανοποιείται πάντα αν $dT = dp = 0$, δηλαδή όταν η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερές.

Σε όσα αναφέρθηκαν παραπάνω έγινε η παραδοχή ότι το φυσικό σύστημα είναι κλειστό. Η μεταβολή, όμως, που περιγράφηκε αρχικά αφορά την προσθήκη ενός συστατικού στο αρχικό σύστημα, δηλαδή το σύστημα ανταλλάσσει μάζα με το περιβάλλον. Ένα σύστημα που ανταλλάσσει ενέργεια και μάζα με το περιβάλλον ονομάζεται ανοικτό. Συνεπώς η ενέργεια Gibbs θα είναι συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας και της πίεσης όσο και της σύστασης του

¹Εφόσον $G = f(p, T)$ τότε $dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT$

συστήματος. Ας συμβολίζουμε με $n_1, n_2, \dots$ τα γραμμομόρια των συστατικών του συστήματος. Τότε η ενέργεια Gibbs θα είναι μία συνάρτηση της μορφής $G = f(p, T, n_1, n_2, \dots)$. Συνεπώς, το ολικό διαφορικό της G θα είναι,

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} dn_i \quad (13)$$

Η ποσότητα $\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j}$ παριστά την μεταβολή της ενέργειας Gibbs του συστήματος όταν μεταβάλλεται η ποσότητα του συστατικού i , εφόσον η πίεση, η θερμοκρασία και η ποσότητα των υπολοίπων συστατικών παραμένουν σταθερές. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται *χημικό δυναμικό* και συμβολίζεται με το σύμβολο μ_i , συνεπώς,

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_j} \quad (14)$$

Συνεπώς, χρησιμοποιώντας τον ορισμό του χημικού δυναμικού και τις Εξ. (10) και (11), η μεταβολή της ενέργειας Gibbs, όπου έχει ληφθεί υπόψη και η μεταβολή της σύστασης του συστήματος, θα δίνεται από τη σχέση,

$$dG = -SdT + pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (15)$$

Προφανώς, η συνθήκη ισορροπίας του συστήματος, Εξ. (12), θα καθορίζεται τώρα, όχι μόνο από την πίεση και τη θερμοκρασία αλλά και από τη σύσταση του. Υπό συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας (συνθήκες οι οποίες συνήθως επικρατούν στο χημικό εργαστήριο), το σύστημα θα βρίσκεται σε ισορροπία όταν,

$$dG|_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (16)$$

3 Ισορροπία φάσεων. Ο κανόνας φάσεων του Gibbs

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα ορισμένο αριθμό *φάσεων*, k . Ας αγνοήσουμε επίσης την ύπαρξη της διεπιφάνειας μεταξύ των φάσεων. Τέλος, ας θεωρήσουμε ότι N είναι ο αριθμός των *συστατικών* του συστήματος. Προκείμενου το σύστημα αυτό να βρίσκεται σε ισορροπία θα πρέπει να ισχύουν οι εξής σχέσεις,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(k)} \quad (17)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(k)} \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)}, \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}, \dots, \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(k)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)}, \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)}, \dots, \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(k)} \\ &\dots \\ \mu_N^{(1)} &= \mu_N^{(2)}, \mu_N^{(1)} = \mu_N^{(3)}, \dots, \mu_N^{(1)} = \mu_N^{(k)} \end{aligned} \right\} \quad N \quad (19)$$

όπου ο εκθέτης παριστά τη φάση $1, 2, \dots, k$, και ο δείκτης το συστατικό $1, 2, \dots, N$.

Η Εξ. (17) σημαίνει ότι οι διαφορετικές φάσεις βρίσκονται σε *θερμική ισορροπία*. Αν δεν ίσχυε η συνθήκη αυτή τότε θα συνέβαινε ροή θερμότητας από την θερμότερη φάση στην ψυχρότερη και προφανώς δεν θα υπήρχε ισορροπία. Αντίστοιχα, η Εξ. (18) σημαίνει ότι οι φάσεις βρίσκονται σε *μηχανική ισορροπία*. Αν δεν ίσχυε η συνθήκη αυτή τότε παρατηρούνταν συμπίεση της φάσης που θα βρίσκονταν σε χαμηλότερη πίεση από τη φάση που θα βρίσκονταν σε υψηλότερη πίεση με αποτέλεσμα μηχανικό έργο. Τέλος, το σύνολο των εξισώσεων Εξ. (19) δηλώνει οι φάσεις βρίσκονται σε *χημική ισορροπία*. Αν δεν ίσχυαν οι σχέσεις αυτές τότε θα παρατηρούνταν ροή μάζας του συστατικού i από τη φάση όπου το χημικό δυναμικό του συστατικού i είναι μεγαλύτερο προς την φάση όπου το χημικό δυναμικό του συστατικού i είναι μικρότερο.

Ας διερευνήσουμε πώς προκύπτει η Εξ. (19). Έστω ότι η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές και έστω ότι dn_i γραμμομόρια του συστατικού i περνούν από τη φάση 1 στην φάση 2 (ή αντίθετα). Τότε, σύμφωνα με την Εξ. (16) η συνθήκη ισορροπίας γράφεται,

$$\mu_i^{(1)} dn_i^{(1)} + \mu_i^{(2)} dn_i^{(2)} = 0 \quad (20)$$

Προφανώς $dn_i^{(1)} = -dn_i^{(2)}$, δηλαδή η αύξηση (μείωση) του αριθμού των γραμμομορίων του συστατικού i στη φάση 1 θα είναι ίση με την μείωση (αύξηση) του αριθμού των γραμμομορίων του συστατικού i στη φάση 2. Συνεπώς η συνθήκη ισορροπίας γράφεται,

$$(\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}) dn_1^{(1)} = 0 \quad (21)$$

Δεδομένου ότι $dn_1^{(1)} \neq 0$, η παραπάνω σχέση είναι ισοδύναμη με τη σχέση $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$. Με τον ίδιο συλλογισμό για όλα τα συστατικά και όλες τις φάσεις, προκύπτει η συνθήκη χημικής ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι στο σύστημα που αποτελείται από N συστατικά και k φάσεις και ότι η θερμοκρασία T και η πίεση p σε όλες τις φάσεις είναι ίδια. Τότε, τα μεγέθη που καθορίζουν την κατάσταση του συστήματος θα είναι η πίεση και η θερμοκρασία (2 μεγέθη) και οι περιεκτικότητες των συστατικών σε κάθε φάση (kN μεγέθη). Αν όμως οι περιεκτικότητες $N - 1$ συστατικών σε μία φάση είναι γνωστή τότε είναι γνωστές και οι N περιεκτικότητες (π.χ. αν σε μία φάση τριών συστατικών η περιεκτικότητα του ενός είναι 0.3 και το δευτέρου

0.6, προφανώς η περιεκτικότητα του τρίτου είναι 0.1). Άρα, απαιτείται η γνώση $k(N - 1)$ περιεκτικοτήτων. Όμως, τα χημικά δυναμικά των συστατικών σε κάθε φάση είναι συναρτήσεις των περιεκτικοτήτων, και καθορίζονται από τις $N(k - 1)$ ισότητες της Εξ. (19). Συνεπώς, οι περιεκτικότητες που πρέπει να είναι γνωστές είναι $k(N - 1) - N(k - 1)$.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στην περίπτωση ενός συστήματος που αποτελείται από k φάσεις και N συστατικά, ο αριθμός των παραμέτρων που μπορούν να πάρουν αυθαίρετες τιμές, εφόσον ο αριθμός των φάσεων διατηρείται σταθερός, θα είναι $2 + k(N - 1) - N(k - 1)$, δηλαδή,

$$f = N - k + 2 \quad (22)$$

Ο αριθμός f καλείται *αριθμός των θερμοδυναμικών βαθμών ελευθερίας* του συστήματος και η Εξ. (22) ονομάζεται *ο κανόνας φάσεων του Gibbs* ή αλλιώς ο νόμος της ισορροπίας των φάσεων.

4 Απεικόνιση συστήματος τριών συστατικών

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα αποτελούμενο από τρία συστατικά ($N = 3$) και k φάσεις. Οι θερμοδυναμικοί βαθμοί ελευθερίας f θα είναι,

$$f = 3 - k + 2 = 5 - k \quad (23)$$

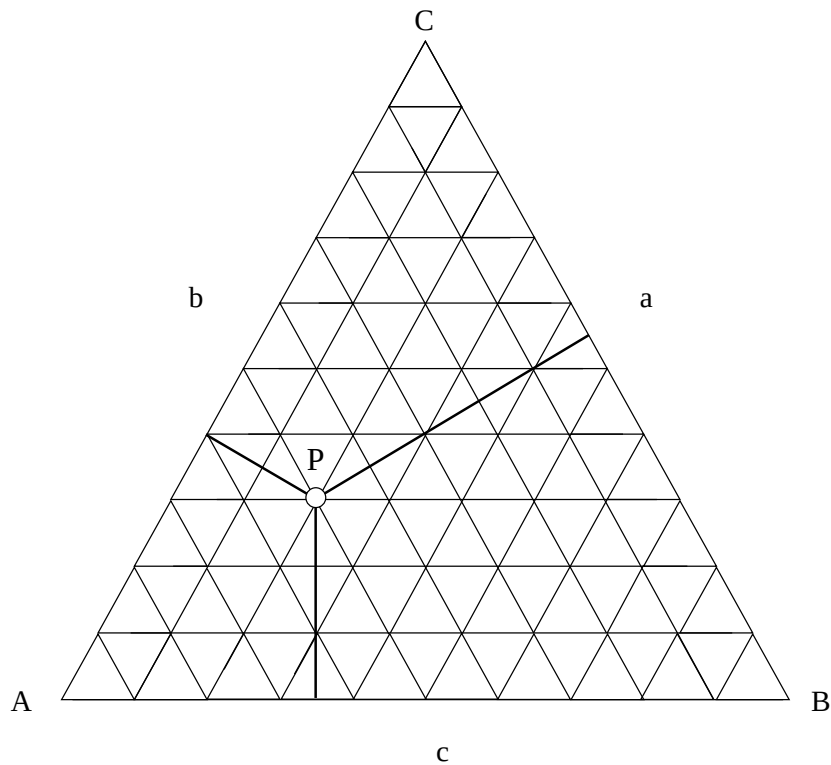
Στην περίπτωση που η πίεση p και η θερμοκρασία T διατηρούνται σταθερές, τότε οι βαθμοί ελευθερίας θα είναι,

$$f = 3 - k \quad (24)$$

Δεδομένου ότι $k > 0$ διαπιστώνουμε ότι ο μέγιστος αριθμός βαθμών ελευθερίας για ένα σύστημα τριών συστατικών υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασίας είναι $f = 2$ (για $k = 1$, δηλαδή μία φάση). Συνεπώς αρκούν οι περιεκτικότητες των δύο εκ των τριών συστατικών προκειμένου να περιγραφεί το σύστημα σε ισορροπία. Στην περίπτωση που οι φάσεις είναι δύο, $k = 2$, τότε $f = 1$ δηλαδή η σύσταση μίας φάσεως αρκεί για την περιγραφή του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας.

Παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις δύο συστατικών αρκούν για την περιγραφή ενός συστήματος τριών συστατικών ($p, T = \text{const}$), η απεικόνιση που ακολουθούμε είναι αυτή στην επιφάνεια ενός ισοσκελούς τριγώνου, Σχ. 1. Συνήθως, η επιφάνεια του τριγώνου είναι χωρισμένη όπως φαίνεται στο Σχήμα, όπου κάθε υποδιαίρεση αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα 0.1 (ή 10%).

Αρχικά ονοματίζουμε τις κορυφές του τριγώνου σύμφωνα με τα τρία συστατικά του συστήματος (συστατικά A, B και C). Σύμφωνα με τη γνωστή

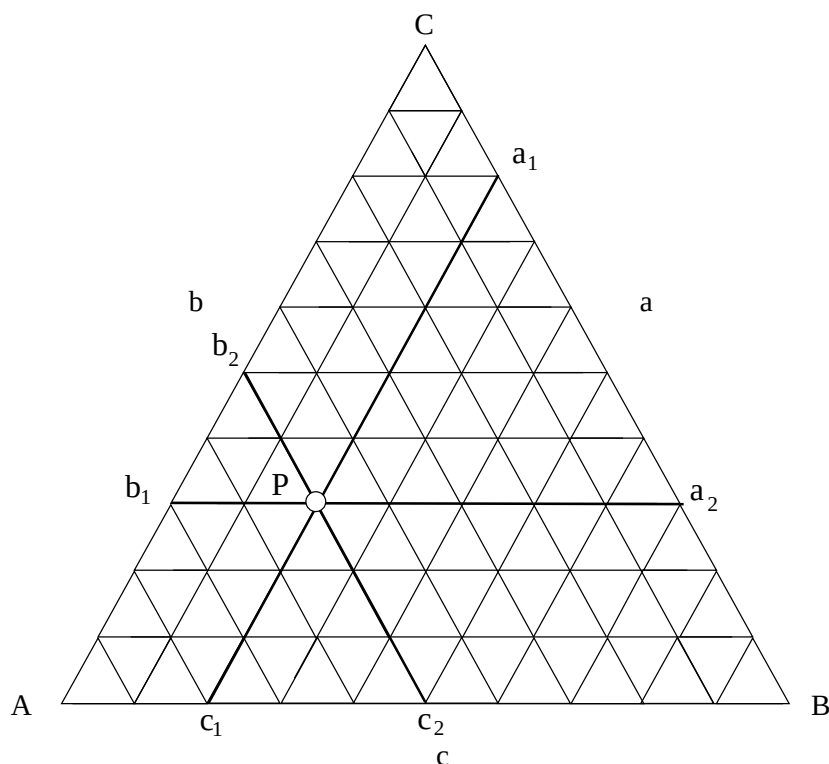


Σχήμα 1: Απεικόνιση της σύστασης ενός συστήματος τριών συστατικών (μέθοδος Gibbs)

σύμβαση της γεωμετρίας, οι απέναντι πλευρές των κορυφών ονομάζονται a, b και c, αντίστοιχα. Έστω ότι το σημείο P αντιστοιχεί σε σύστημα συγκεκριμένης σύστασης. Σύμφωνα με τη μέθοδο Gibbs η σύσταση του συστήματος αυτού θα δίνεται από τα μήκη των καθέτων που ξεκινούν από το σημείο P και τέμνουν την αντίστοιχη πλευρά. Συνεπώς: (α) η σύσταση του συστατικού A θα δίνεται από το μήκος της καθέτου στην πλευρά a, (β) η σύσταση του B θα δίνεται από το μήκος της καθέτου στην πλευρά b και (γ) η σύσταση του C θα δίνεται από το μήκος της καθέτου προς την πλευρά c.

Ακολουθώντας την μέθοδο Gibbs για το συγκεκριμένο παράδειγμα που παρουσιάζεται στο Σχ. 1, η σύσταση του συστήματος που αντιστοιχεί στο σημείο P θα είναι:

- A: 50%, ή $x_A = 0.5$
- B: 20%, ή $x_B = 0.2$
- C: 30%, ή $x_C = 0.3$



Σχήμα 2: Απεικόνιση της σύστασης ενός συστήματος τριών συστατικών (μέθοδος Roozeboom)

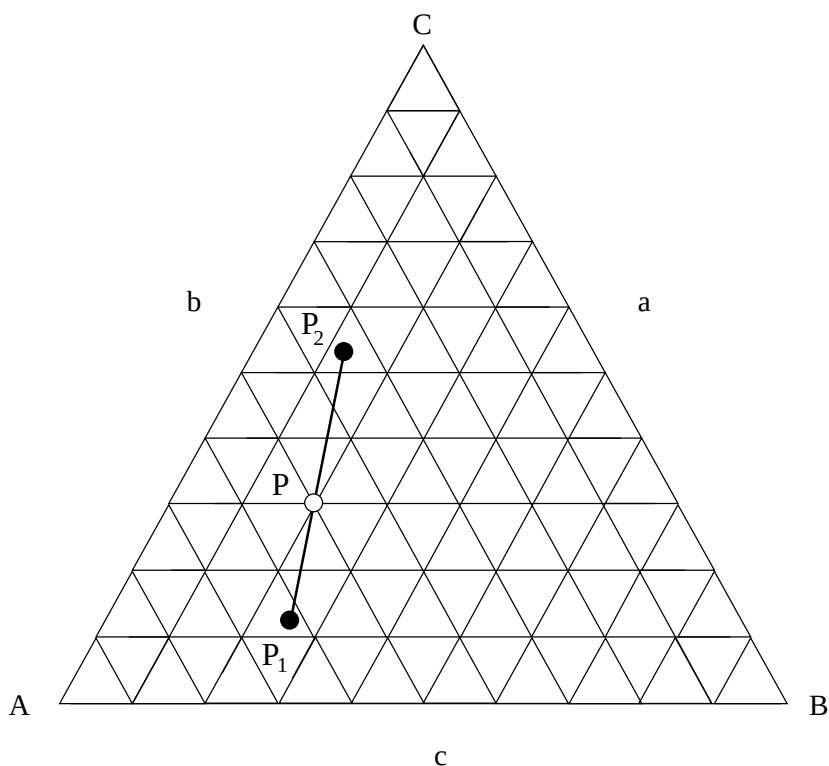
Ένας διαφορετικός τρόπος ανάγνωσης της τριγωνικής απεικόνισης είναι η μέθοδος Roozeboom. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η σύσταση του συστήματος θα δίνεται από το μήκος των ευθυγράμμων τμημάτων που είναι παράλληλα προς τις πλευρές, ξεκινούν από σημείο P και τέμνουν τις αντίστοιχες πλευρές, Σχ. 2.

Ακολουθώντας τη μέθοδο Roozeboom για το παράδειγμα του Σχ. 2, έχουμε:

- Η σύσταση του A θα δίνεται από το μήκος του ευθύγραμμου τμήματος Pa_1 (ή ισοδύναμα του Pa_2).
- Η σύσταση του B θα δίνεται από το μήκος του ευθύγραμμου τμήματος Pb_1 (ή ισοδύναμα του Pb_2).
- Η σύσταση του C θα δίνεται από το μήκος του ευθύγραμμου τμήματος Pc_1 (ή ισοδύναμα του Pc_2).

Προφανώς και οι δύο μέθοδοι προσδιορίζουν την ίδια σύσταση.

Αν ένα σύστημα προκύπτει από δύο άλλα (διαχωρίζεται σε δύο άλλα) τότε τα σημεία που απεικονίζουν τα τρία συστήματα στην επιφάνεια του τριγώνου



Σχήμα 3: Ο κανόνας του μοχλού. Το σύστημα P προκύπτει (διαχωρίζεται) από τα συστήματα P_1 και P_2 .

θα βρίσκονται πάνω σε μία ευθεία γραμμή και είναι διατεταγμένα έτσι ώστε το κλάσμα των ποσοτήτων των δύο συστημάτων που συνιστούν (προκύπτουν από) το τελικό (αρχικό) σύστημα να υπακούει στον κανόνα του μοχλού.

Ας παρατηρήσουμε το Σχ 3. Αν το σύστημα P διαχωριστεί στα συστήματα P_1 και P_2 ή αν προκύπτει από αυτά, τότε το σημείο P θα βρίσκεται επί της ευθείας P_1P_2 και επιπλέον,

$$\frac{\text{Ποσότητα } P_1}{\text{Ποσότητα } P_2} = \frac{PP_2}{PP_1} \quad (25)$$

5 Αμοιβαία διαλυτότητα τριών υγρών

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα (Σχ. 4) που αποτελείται από τρία υγρά, A, B και C, εκ των οποίων τα δύο (A και B) είναι μερικώς αναμίξιμα (η διαλυτότητα μεταξύ των A και B είναι περιορισμένη) ενώ το τρίτο (C) διαλύεται πλήρως στα

A και B. Τα σημεία c_a και c_b αντιστοιχούν σε κορεσμένο διάλυμα του B στο A και του A στο B, αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή, η προσθήκη του C στο ετερογενές σύστημα που σχηματίζουν τα A και B έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναμιξιμότητας των A και B. Σε συγκεκριμένη περιεκτικότητα του C (η οποία εξαρτάται από το κλάσμα των ποσοτήτων των A και B), το σύστημα γίνεται ομογενές. Έτσι, το τρίγωνο χωρίζεται σε δύο περιοχές που καθορίζονται από την καμπύλη $c_a K c_b$, η οποία καλείται *διαχωριστική καμπύλη*. Το σύστημα θα είναι ετερογενές στην περιοχή κάτω από τη διαχωριστική καμπύλη και ομογενές πάνω από αυτή.

Έστω ότι αναμιγνύουμε $M_A = 300$ g από το υγρό A και $M_B = 100$ g από το υγρό B. Η συνολική μάζα του μίγματος θα είναι $M_{\text{tot}} = M_A + M_B$. Η περιεκτικότητα του μίγματος θα είναι 75% σε A και 25% σε B και το σύστημα θα απεικονίζεται με το σημείο c. Προφανώς, λόγω της μερικής αναμιξιμότητας των A και B, η κάθε φάση θα αποτελείται από συστήματα α και β (μίγματα των A και B) που αντιστοιχούν στα σημεία c_a και c_b . Οι ποσότητες M_a και M_b διαλυμάτων των α και β μπορούν να υπολογιστούν από τον κανόνα του μοχλού. Συνεπώς,

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{cc_b}{cc_a} \quad (26)$$

$$M_a + M_b = M_{\text{tot}} \quad (27)$$

Έστω ότι προσθέτουμε $M_{c_1} = 50$ g από το υγρό C. Το υγρό C διαλύεται πλήρως στα διαλύματα α και β και το σύστημα απεικονίζεται τώρα με το σημείο c_1 . Συνεπώς, το σύστημα θα αποτελείται από φάσεις, η σύσταση των οποίων απεικονίζεται στα σημεία a_1 και b_1 , τα οποία ενώνονται με μία *δεσμική ευθεία*. Δεδομένου ότι το σημείο c_1 βρίσκεται κάτω από την διαχωριστική καμπύλη, το σύστημα συνεχίζει να αποτελείται από δύο φάσεις, οι ποσότητες των οποίων μπορούν και πάλι να υπολογιστούν με τον κανόνα του μοχλού,

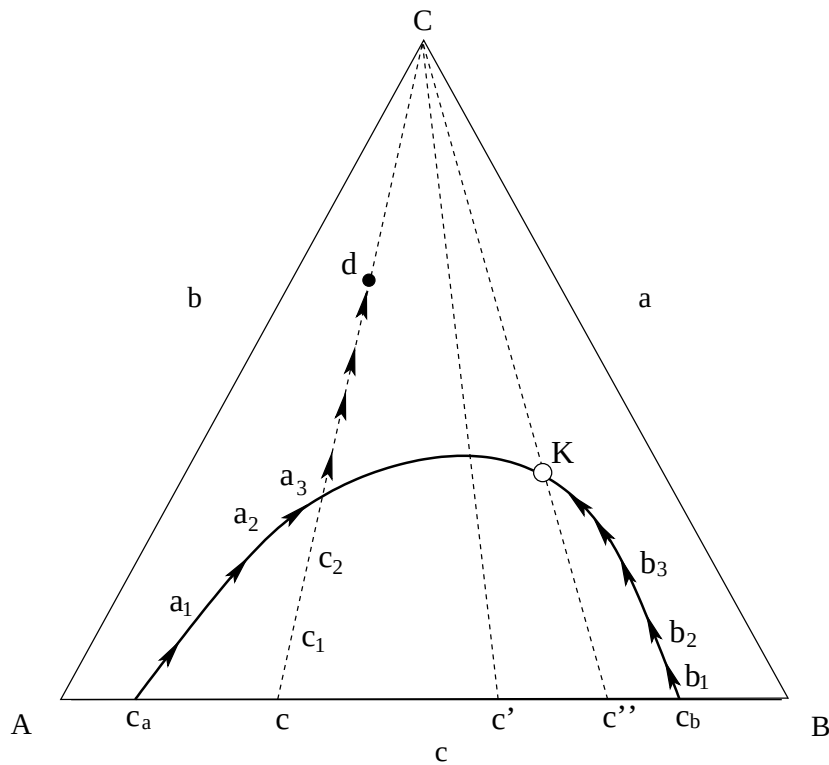
$$\frac{M_{a_1}}{M_{b_1}} = \frac{cb_1}{ca_1} \quad (28)$$

$$M_{a_1} + M_{b_1} + M_{c_1} = M_{\text{tot}} \quad (29)$$

Προσθέτοντας επιπλέον $M_{c_2} = 50$ g από το υγρό C το σύστημα θα περιγράφεται από το σημείο c_3 . Θα συνεχίζει να αποτελείται από δύο φάσεις και οι ποσότητες των διαλυμάτων a_2 και b_2 θα δίνονται από τον κανόνα του μοχλού, όπου,

$$\frac{M_{a_2}}{M_{b_2}} = \frac{cb_2}{ca_2} \quad (30)$$

$$M_{a_1} + M_{b_1} + M_{c_1} + M_{c_2} = M_{\text{tot}} \quad (31)$$



Σχήμα 4: Σχηματικό διάγραμμα διαλυτότητας τριών υγρών

Προφανώς, η προσθήκη του C έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της σύστασης των δύο φάσεων κατά τη φορά των βελών στη διαχωριστική καμπύλη. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του C, ο λόγος των ποσοτήτων του διαλυμάτων a_i προς το b_i αυξάνει, δηλαδή το σύστημα γίνεται πλουσιότερο σε διάλυμα τύπου a_i .

Αυξάνοντας την ποσότητα του C το σύστημα φτάνει στο σημείο που περιγράφεται με το σημείο a_3 . Στο σημείο αυτό η φάση που αντιστοιχεί στο διάλυμα b_i εξαφανίζεται και το σύστημα γίνεται ομογενές. Επιπλέον αύξηση της ποσότητας του C θα οδηγήσει το σύστημα προς το σημείο d.

Αν η αρχική σύσταση του δυαδικού μίγματος ήταν η c' τότε αντίστοιχες διεργασίες θα συνέβαιναν κατά μήκος της ευθείας Cc' . Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο στην περίπτωση που η αρχική σύσταση ήταν αυτή που αντιστοιχεί το σημείο c'' . Στην περίπτωση αυτή το σύστημα θα γίνονταν ομογενές στο σημείο K, όπου η σύσταση των δύο φάσεων γίνεται ίδια. Συνεπώς, στο σημείο K, που ονομάζεται *κρίσιμο σημείο*, η ομογενοποίηση του συστήματος δεν γίνεται λόγω της εξαφάνισης της μίας φάσης αλλά λόγω της ταυτόσημης σύστασης των δύο φάσεων.

6 Πειραματικό μέρος

Ομάδα Α: Σε καθαρή και ξηρή φιάλη των 150 cm^3 θέτουμε 3 cm^3 τολουόλιο και 0.5 cm^3 αποσταγμένο νερό. Το προκύπτον μίγμα είναι ετερογενές, αποτελούμενο από δύο φάσεις. Με τη βοήθεια προχοϊδας και σύγχρονη ανάδευση προστίθεται σταγόνα - σταγόνα οξικό οξύ μέχρις ότου το διάλυμα γίνει ομογενές (διαυγές). Στο σημείο αυτό σημειώνονται τα κυβικά εκατοστά οξικού οξέος που έχουν καταναλωθεί. Στη συνέχεια προστίθεται στο μίγμα 0.7 cm^3 νερό. Το προκύπτον μίγμα καθίσταται ετερογενές. Με τη βοήθεια προχοϊδας και σύγχρονη ανάδευση προστίθεται σταγόνα - σταγόνα οξικό οξύ μέχρις ότου το διάλυμα γίνει ομογενές (διαυγές). Η παραπάνω διεργασία επαναλαμβάνεται προσθέτοντας διαδοχικά $1, 1.3, 1.5$ και 2 cm^3 νερό και ανάλογο οξικό οξύ ώστε το εκάστοτε προκύπτον μίγμα να γίνεται ομογενές (διαυγές). Συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας:

A/A	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ (cm}^3\text{)}$	$\text{H}_2\text{O (cm}^3\text{)}$	$\text{CH}_3\text{COOH(cm}^3\text{)}$
1	3	0.5	
2	-	0.7	
3	-	1.0	
4	-	0.3	
5	-	1.5	
6	-	2.0	

Ομάδα Β: Σε καθαρή και ξηρή φιάλη των 150 cm^3 θέτουμε 1.25 cm^3 τολουόλιο και 5 cm^3 απεσταλμένο νερό. Το προκύπτον μίγμα είναι ετερογενές, αποτελούμενο από δύο φάσεις. Με τη βοήθεια προχοϊδας και σύγχρονη ανάδευση προστίθεται σταγόνα - σταγόνα οξικό οξύ μέχρις ότου το διάλυμα γίνει ομογενές (διαυγές). Στο σημείο αυτό σημειώνονται τα κυβικά εκατοστά οξικού οξέος που έχουν καταναλωθεί. Η παραπάνω διεργασία επαναλαμβάνεται προσθέτοντας διαδοχικά 7.5 cm^3 νερό και ανάλογο οξικό οξύ για πέντε φορές ώστε το εκάστοτε προκύπτον μίγμα να γίνεται ομογενές (διαυγές). Συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας:

A/A	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ (cm}^3\text{)}$	$\text{H}_2\text{O (cm}^3\text{)}$	$\text{CH}_3\text{COOH(cm}^3\text{)}$
1	1.25	5.0	
2	-	7.5	
3	-	7.5	
4	-	7.5	
5	-	7.5	
6	-	7.5	

7 Υπολογισμοί

1. Υπολογίζεται η επί τοις εκατό περιεκτικότητα κατ' όγκον τολουολίου, νερού και οξικού οξέος για κάθε ένα από τα 12 μίγματα και καταχωρείται στον παρακάτω πίνακα:

A/A	C ₇ H ₈ (% V/V)	H ₂ O (% V/V)	CH ₃ COOH(% V/V)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			

2. Θεωρούμε δύο επιπλέον σημεία λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό είναι 0.052% και η διαλυτότητα νερού το τολουόλιο είναι 0.033%.
3. Οι περιεκτικότητες καταχωρούνται στο τριγωνικό διάγραμμα:
4. Ενώνοντας τα 14 σημεία στην επιφάνεια του τριγώνου χαράσσουμε τη διαχωριστική καμπύλη.

