

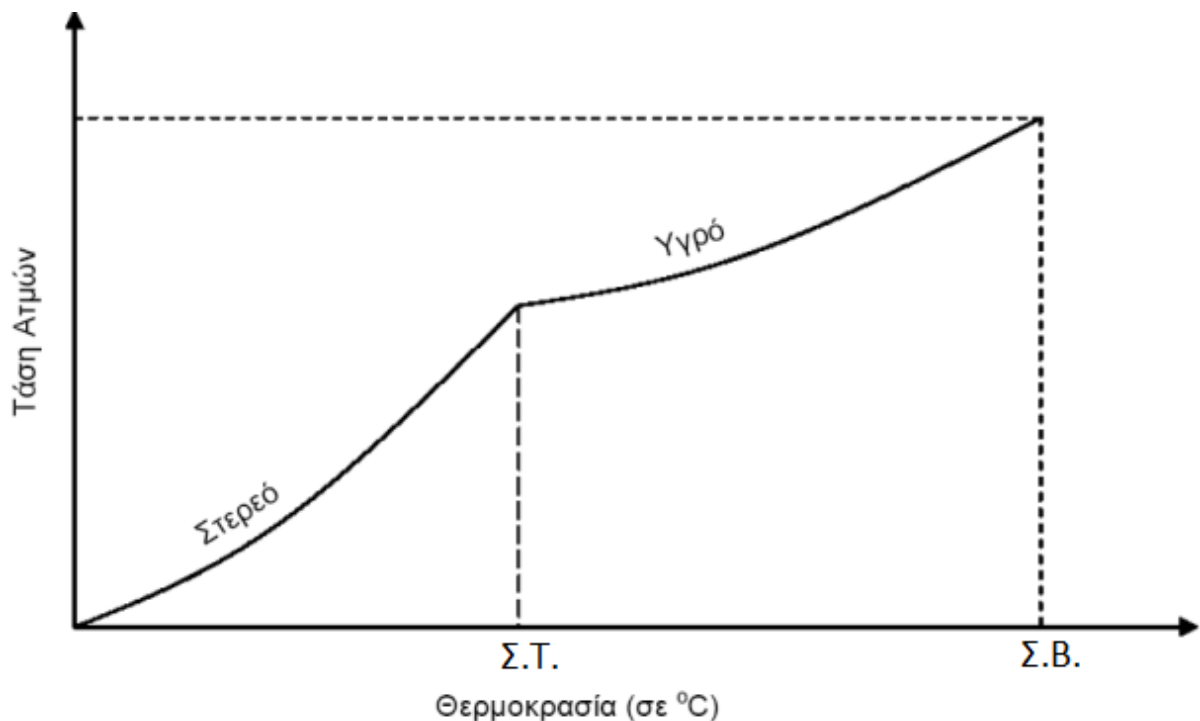
Σημείο τήξεως

Σημείο τήξεως μιας στερεής ένωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία η στερεά φάση μετατρέπεται σε υγρή υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας χωρίς να συμβεί οποιαδήποτε χημική μεταβολή του σώματος.

Ορίζεται δηλαδή σαν τη θερμοκρασία στην οποία, υπάρχει ισορροπία μεταξύ στερεής και υγρής φάσης μιας ουσίας (δηλ. όταν εξισωθούν οι τάσεις ατμών τους). Υπακούει στην εξίσωση Clausius – Clapeyron:

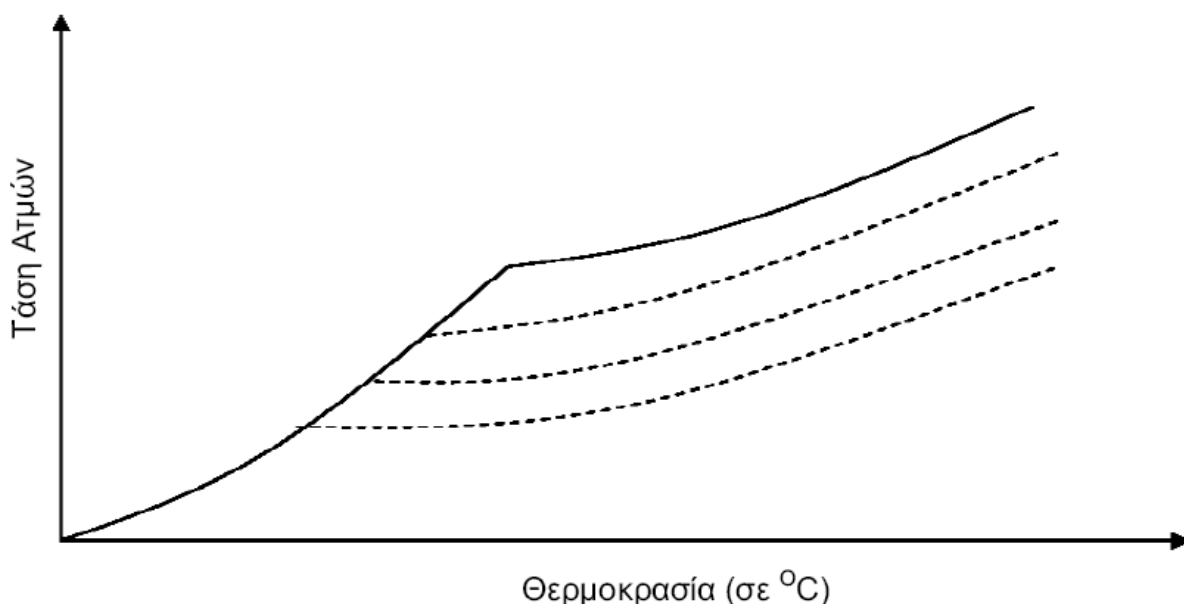
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{P,V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

επηρεάζεται όμως ελάχιστα από την μεταβολή της πίεσης γιατί η μεταβολή του όγκου κατά την τήξη είναι πρακτικά αμελητέα ($\Delta V = \text{σταθερό}$).



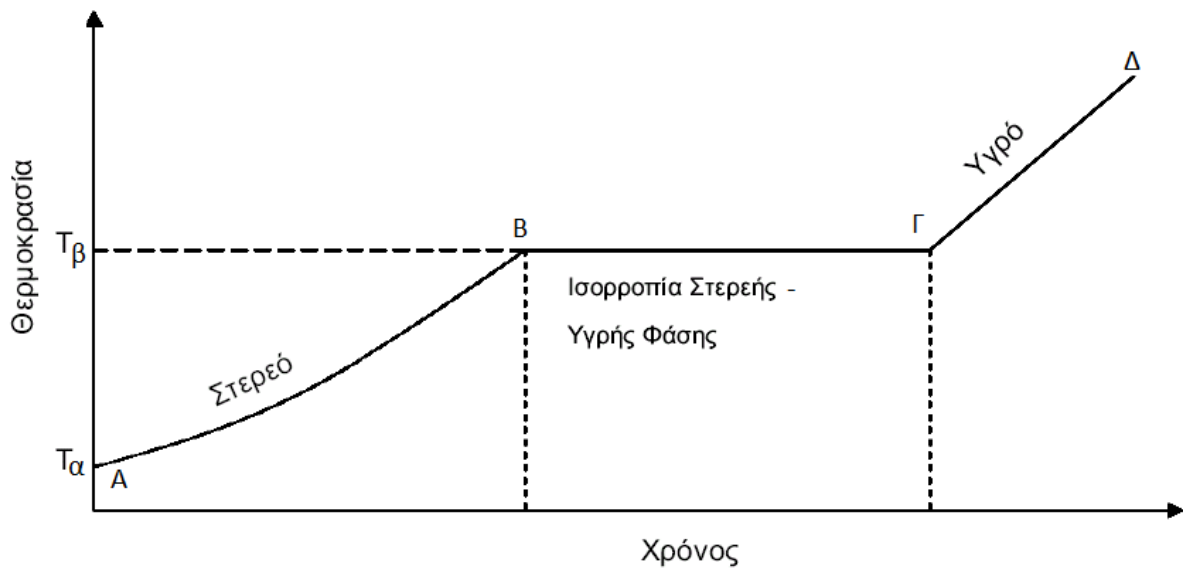
Επειδή είναι δύσκολο να προσδιοριστεί (εργαστηριακά) η θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε ισορροπία μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης γι' αυτό σαν σημείο τήξης αναφέρεται το

θερμοκρασιακό εύρος από τη στιγμή που θα δημιουργηθεί η πρώτη σταγόνα μέχρι να μην υπάρχει καθόλου στερεό. Για μια καθαρή κρυσταλλική ουσία η διαφορά αυτή δεν ξεπερνά τους 2°C, ενώ όταν υπάρχουν προσμίξεις το σημείο τήξης έχει εύρος από 2°C ως και 20°C

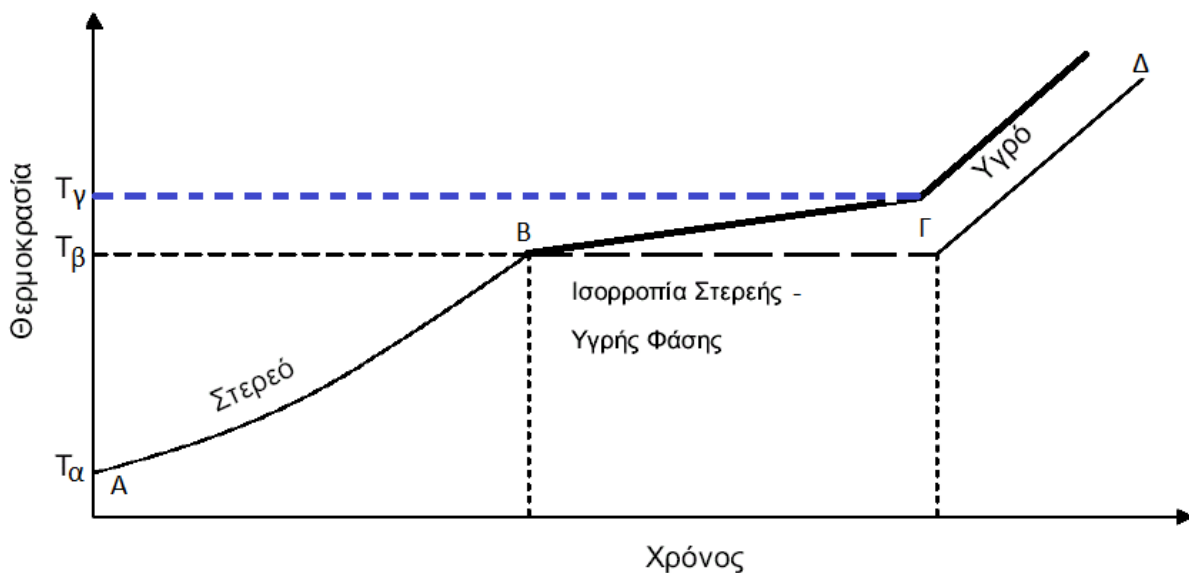


Το σημείο τήξεως (σ.τ.) μιας ένωσης χρησιμοποιείται αφενός για την ταυτοποίησή της (σύγκριση με ενώσεις αναφοράς, μέθοδος μικτού σημείου τήξης), αφετέρου για τον καθορισμό της καθαρότητάς της. Όσο καθαρότερη είναι μια ουσία τόσο ψηλότερο είναι το Σ.Τ. της και μικρότερο το εύρος θερμοκρασιών .

Στο γράφημα τήξης (μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου) καθαρής ουσίας, αρχικά έχουμε άνοδο της θερμοκρασίας T_a σε T_b . Το χρονικό αυτό διάστημα αυξάνονται το πλάτος και φυσικά η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων χωρίς όμως να καταστρέφεται το κρυσταλλικό πλέγμα. Όταν η θερμοκρασία γίνει T_b αρχίζει η τήξη και δημιουργείται η πρώτη σταγόνα. Στο επόμενο τμήμα της καμπύλης ΒΓ που είναι σχεδόν παράλληλο (θεωρητικά παράλληλο) με τον άξονα του χρόνου έχουμε συνύπαρξη στερεού και υγρού και η θερμότητα που προσφέρουμε (**λανθάνουσα θερμότητα τήξης**) καταναλώνεται στο να καταστραφεί το κρυσταλλικό πλέγμα (χωρίς να αυξάνεται η θερμοκρασία) και η ένωση να τηχθεί πλήρως.



Αν η ουσία δεν είναι καθαρή τότε το εύρος του σημείου τήξης αυξάνεται γιατί η καμπύλη ΒΓ στο γράφημα δεν είναι παράλληλη με τον άξονα του χρόνου και για να ολοκληρωθεί η μετατροπή της στερεής φάσης σε υγρή πρέπει να φτάσουμε την θερμοκρασία T_{γ} . Στην περίπτωση αυτή το Σ.Τ. η θερμοκρασία T_{β} έως T_{γ} .

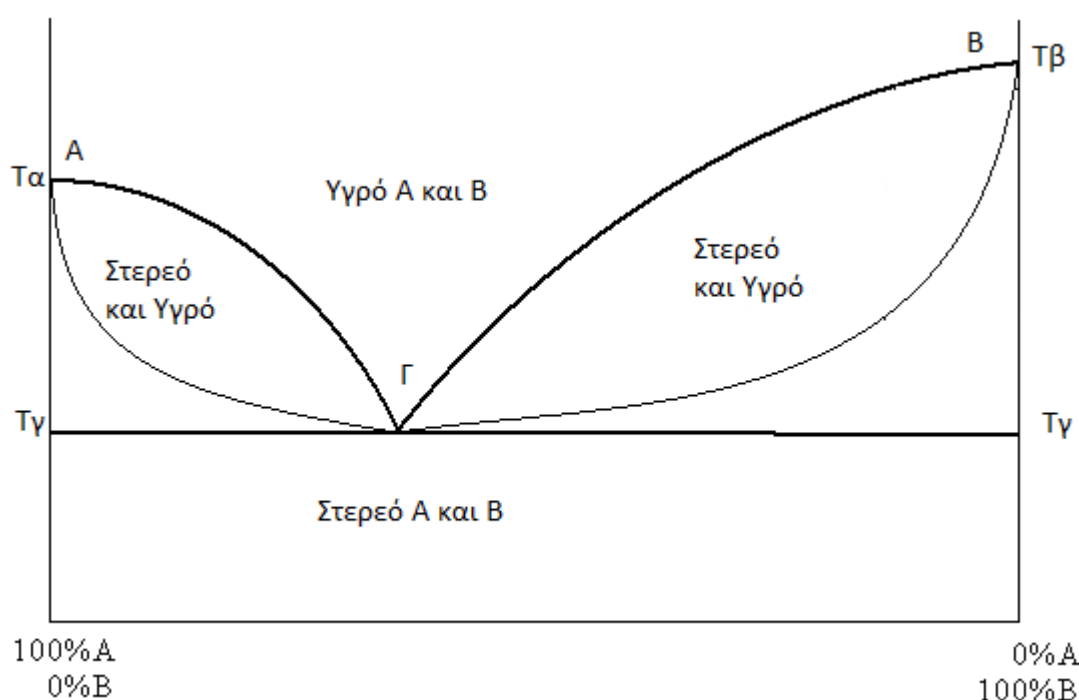


Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως όταν η ουσία περιέχει προσμίξεις τότε η τάση ατμών της υγρής φάσης ελαττώνεται και επομένως η καμπύλη τάσεως ατμών του υγρού μίγματος βρίσκεται κάτω από την καμπύλη του καθαρού υγρού. Επιπλέον όσο αυξάνεται το ποσοστό

της πρόσμιξης, τόσο ελαττώνεται το Σ.Τ. της ουσίας. Βέβαια αυτό συμβαίνει μέχρι το σημείο κορεσμού της ουσίας ως προς την πρόσμιξη.

Το σημείο αυτό καλείται ευτηκτικό σημείο και το μίγμα που έχει τη συγκεκριμένη σύσταση ευτηκτικό μίγμα.

Στην περίπτωση μίγματος δυο ενώσεων το κάθε συστατικό παίζει το ρόλο της πρόσμιξης του άλλου. Έτσι το γράφημα του σημείου τήξης ως προς την σύσταση του μίγματος των δύο ενώσεων έχει την παρακάτω μορφή:



Η καμπύλη ΑΓ δείχνει την ταπείνωση του ΣΤ της ένωσης Α με την προσθήκη αυξανόμενης ποσότητας της ένωσης Β. Αντιστοίχως η καμπύλη ΒΓ μας δείχνει τη μεταβολή του ΣΤ της Β με συνεχώς αυξανόμενη προσθήκη ουσίας Α. Το σημείο Γ (η τομή των καμπυλών ΑΓ και ΒΓ) μας δείχνει τη σύσταση του μίγματος που αντιστοιχεί στο χαμηλότερο Σ.Τ. (ευτηκτικό μίγμα – ευτηκτικό σημείο).

Με τον προσδιορισμό του σημείου τήξης μιας ένωσης αφενός ελέγχεται η καθαρότητα της ενώ ταυτόχρονα έχουμε μια ένδειξη για την ταυτοποίησή της. Όμως το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετές ουσίες με το ίδιο σημείο τήξης περιπλέκει τα πράγματα. Στην περίπτωση αυτή εφαρμόζεται η **τεχνική μικτού σημείου μικτού σημείου τήξης**.

Η αρχή της στηρίζεται στο γεγονός ότι δύο ουσίες A και B που έχουν ίδια σημεία τήξης όταν αναμιγνύονται το μίγμα AB θα έχει σημείο τήξης χαμηλότερο από αυτό που έχουν οι καθарές ενώσεις A και B γιατί η μια ουσία λειτουργεί σαν πρόσμιξη για την άλλη.

Εργαστηριακή Άσκηση

A)

- Πάρτε 3 δείγματα.
- Προσδιορίστε τα σ.τ.
- Σύγκριση της τιμής του σ.τ. με αυτά των ενώσεων αναφοράς. Να σημειώσετε τις παρατηρήσεις σας και τα συμπεράσματα στην εργασία σας.

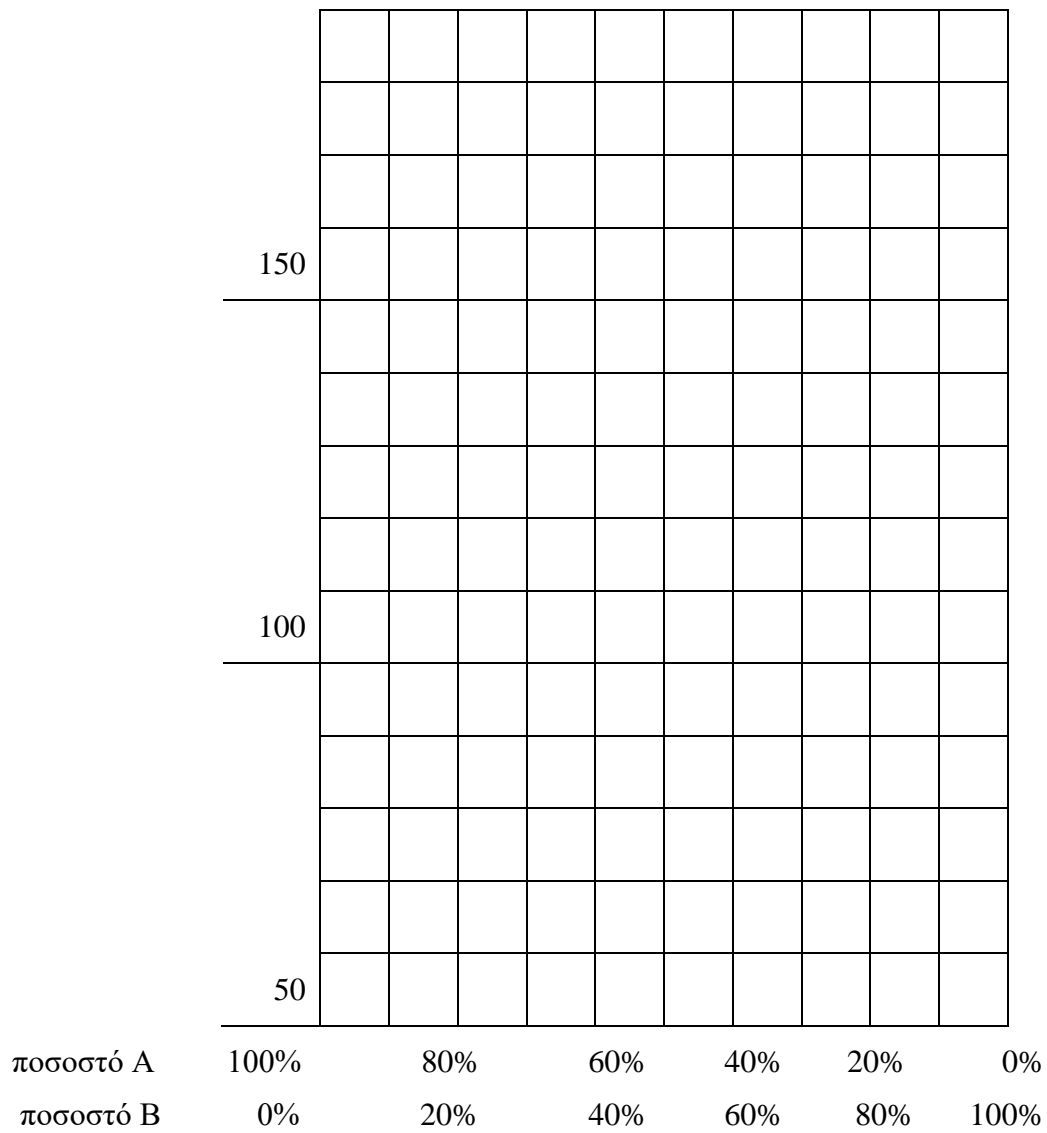
Ένωση	Σ.τ. °C
1. Τριμυριστίνη	56 - 57
2. Οξαλικό οξύ	101 - 102
3. Βενζοϊκό οξύ	122 - 123
4. Κιτρικό οξύ	153 - 154
5. Καφεΐνη	235 - 236

B)

Σημείο τήξεως μίγματος δύο ενώσεων

Ένωση	Παρατηρούμενο σ.τ.
οξαλικό οξύ 100 %	
Οξαλικό οξύ 90 % και Κιτρικό οξύ 10 %	
« 80 % « 20 %	
« 70 % « 30 %	
« 60 % « 40 %	
« 50 % « 50 %	
« 40 % « 60 %	
« 30 % « 70 %	
« 20 % « 80 %	
« 10 % « 90 %	
Κιτρικό οξύ 100 %	

Κάντε τη γραφική παράσταση και σχολιάστε



Ερωτήσεις :

1. Μπορούμε μόνο με το σ.τ. να ταυτοποιήσουμε μία ένωση; Εξηγήστε. Ποια τεχνική εφαρμόζουμε (σ' αυτή την περίπτωση) και ποια η βασική της αρχή;
2. Σε ένα φιαλίδιο χωρίς ετικέτα υπήρχε μια κρυσταλλική ουσία της οποίας το σ.τ. προσδιορίστηκε σε 133-135 °C. Έχοντας την υπόνοια ότι είναι μία από τις παρακάτω ενώσεις:

ακετυλοσαλικυλικό οξύ: - σ.τ. 134-136 °C

Μηλεϊνικό οξύ: - σ.τ. 135-136 °C

Κινναμωμικό οξύ: - σ.τ. 133-134 °C

πως θα διαπιστώσουμε ποια ακριβώς είναι;