UNIT - II

PHASE RULE

Phases: நிலைமை

* ஒரு படித்தான அமைப்புடைய ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று வரம்பிற்கு காணக்கூடிய, எளிதில் பிரிக்கத்தக்க ஒருபடித்தான பகுதிகளே நிலைமை.

(e.g) (i) Sugar solution

(ii) $CCl_4 + H_2O$

Components: கூறுகள்

* ஒரு நிலைமையின் இயைபை குறிப்பிடுவதற்கு குறைந்த பட்சம் எத்தனை உறுப்புகளை கூறவேண்டுமோ அதுவே கூறுகளின் எண்ணிக்கையாகும்.

(எ.கா) நீர் => மூன்று நிலைகளில் (நீர், நீராவி, பனி) இருந்த போதிலும் ஒரே அமைப்பை உடைய ஒரு கூறு பொருளாகும்.

கட்டுறமை எண்: Degree of freedom

* நிலைமைகளையும், கூறுகளையும் உறையுறுத்த அமைப்பினை முழுமையாக வரையறுக்க தேவையான மாறிகளின் எண்ணிக்கை.

$F = C - P + 2$ இரு கூறு அமைப்பு

$F = C - P + 1$ ஒரு கூறு அமைப்பு

Gibb's phase rule: கிப்ஸ் நிலைமை விதி:

'P' நிலைமைகளையும் 'C' கூறுகளையும் கொண்ட அமைப்பு ஒன்றை எடுத்து கொள்வோம்

கட்டின்மை எண் F = மாறிகளின் மொ. எண்ணிக்கை − தொடர்புகளின் மொ. எ

மாறிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை:

(i) வெப்பநிலை: சமநிலையில் ஒரே வெப்பநிலை

(ii) அழுத்தம்: " " அழுத்தம்

(iii) இணைப்பு: ஒரு சமநிலையில் 'C' கூறுகள் இருந்தால் C−1 கூறுகளின் இணைப்பே அமைப்பு முழுவதும் உரைப்பதற்கு தேவை

'P' நிலைமையில் (C−1) கூறுகளின் இணைப்பு தேவை.

மாறிகளின் மொ. எண்ணிக்கை $1 + 1 + P(C-1)$

$= p\,C\,(c-1)+2$

தொடர்புகளின் மொத்தஎண்ணிக்கை :

* 1, 2, 3 என்ற நிலைமைகளில் உள்ள A என்ற ஆய கூறை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$\mu_{1A} = \mu_{2A}$$

$$\mu_{2A} = \mu_{3A}$$

* 'P' நிலைமைகளுக்கு நமக்கு மொத்தம் P−1 தொடர்புகள் கிடைக்கும்

$$\left\{\begin{array}{c}\text{சுதந்திர எண்}\\ F\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\text{மாறிகளின்}\\ \text{மொத்த எண்ணிக்கை}\end{array}\right\} - \begin{array}{c}\text{தொடர்புகளின்}\\ \text{மொத்த}\\ \text{எண்ணிக்கை}\end{array}$$

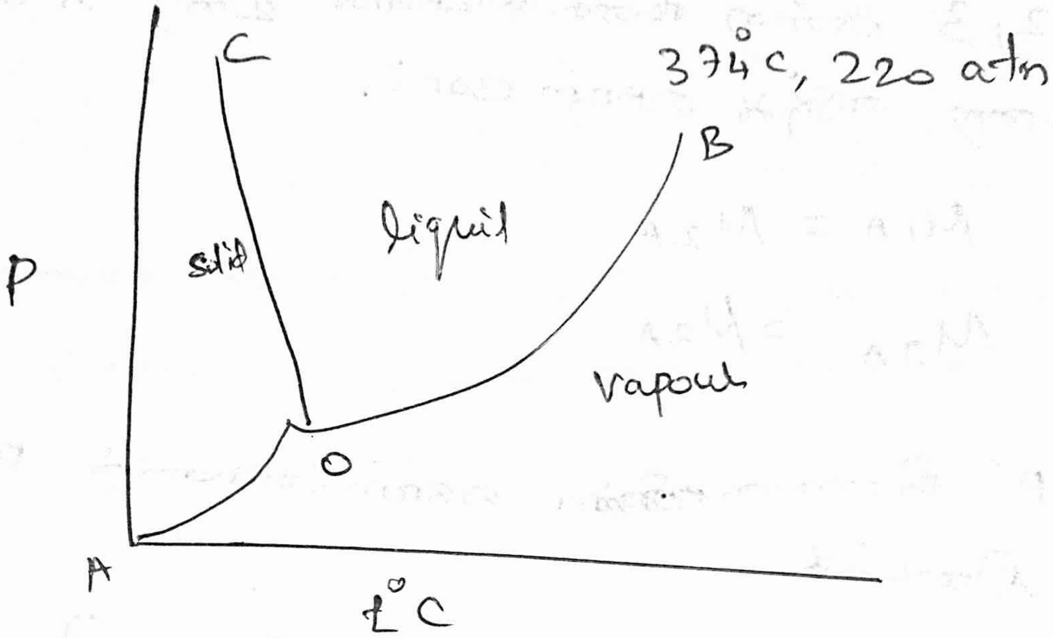
$$F = P\,C\,(c-1) + 2 - c(P-1)$$

$$= Pc - P + 2 - Pc + c = c - P + 2$$

$$\boxed{F = c - P + 2}$$

Single component systems

Water : H_2O & CO_2



* நீர், பனிக்கட்டி, நீராவி என்ற 3 நிலை-களில் உள்ளது.

பகுதிகள் : Areas

* AOC, COB, AOB ⇒ பகுதிகள்

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

* அமைப்பை உணர்த்த 2 கட்டுப்பாடுகள் என்றும் போதும். அவை அழுத்தம், வெப்பநிலை.

கோடுகள் lines:

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

* ஒரு கோட்டினை வரைக்க 1 கட்டின்மை எண் போதும்

AO – பதங்கமாதல் வளை கோடு

OC – ஆவிநிலை ,,

OB – ஆவியாதல் ,,

மும்மைப் புள்ளி: Triple point:

* இந்த புள்ளியில் மூன்று நிலைகளும் சமம்

$$F = C - P + 2$$
$$= 1 - 3 + 2 = 0$$

* மும்மைப் புள்ளியில் சமநிலையை தாங்க கட்டின்மை எண் தேவையில்லை.

* $\Rightarrow S_M$ ⟵

மோனோகிளினிக் அமைப்பை ஆதாரமாக மாறுகிறது.

* CD $\Rightarrow$ $S_L \rightleftharpoons S_V$

திரவம் ⟶ ஆதாரமாக மாறுகிறது.

* BE $\Rightarrow$ $S_R \rightleftharpoons S_M$

நாம்மக் மோனோகிளினிக் நிலையாக மாறுகிறது

* EF $\Rightarrow$ $S_R \rightleftharpoons S_L$

நாம்மக் அமைப்பை திரவமாக மாறுகிறது.

* CE

$S_M \rightleftharpoons S_L$

மோனோகிளினிக் அமைப்பை திரவமாக மாறுகிறது.

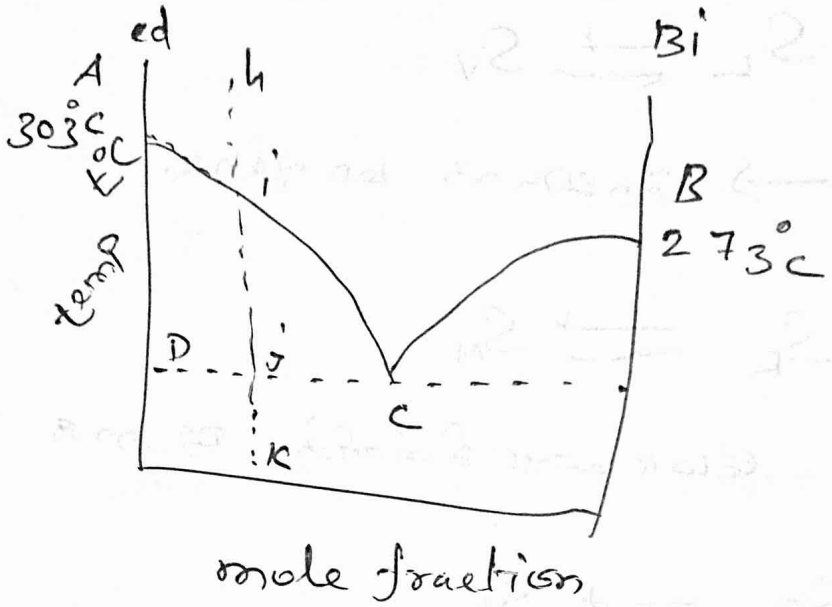
Triple point : மும்மை புள்ளி :

* இதில் சமநிலையின் 3 நிலைகளும் ஒன்றையொன்று

$F = C - P + 2$

Solid- Liquid equilibrium:

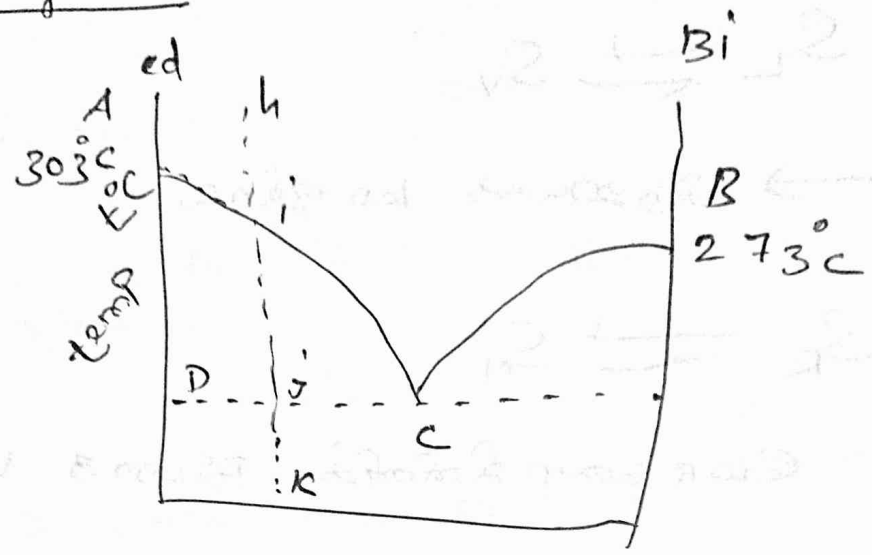
Bi-cd-System:



* A - indicates m.p pure cd
* B " " " Bi
* AC - decreasing the temp of A added with B
* BC decreasing the temp of B added with A.
* AC ADC solid cd & solution at equilibrium.
* hijk indicates the temprature for cooling and heating

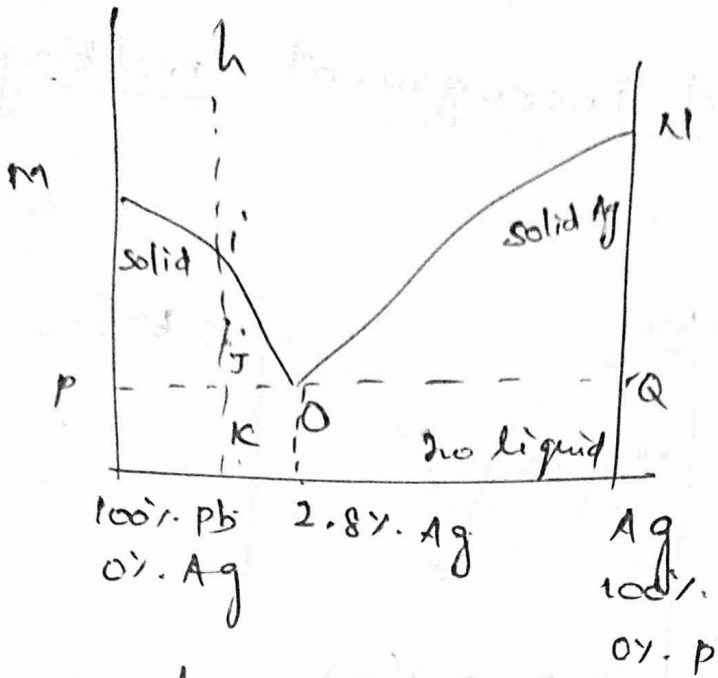
Solid - Liquid equilibrium:

Bi - cd - Sysiem:



* A - indicates m.p pure cd
* B " " " Bi
* AC - decreasing the temp of A added with B
* BC decreasing the temp of B added with A.
* AEDC solid cd & solution at equilibrium
* hijk indicates the temprature for cooling and heating

Pb - Ag system:



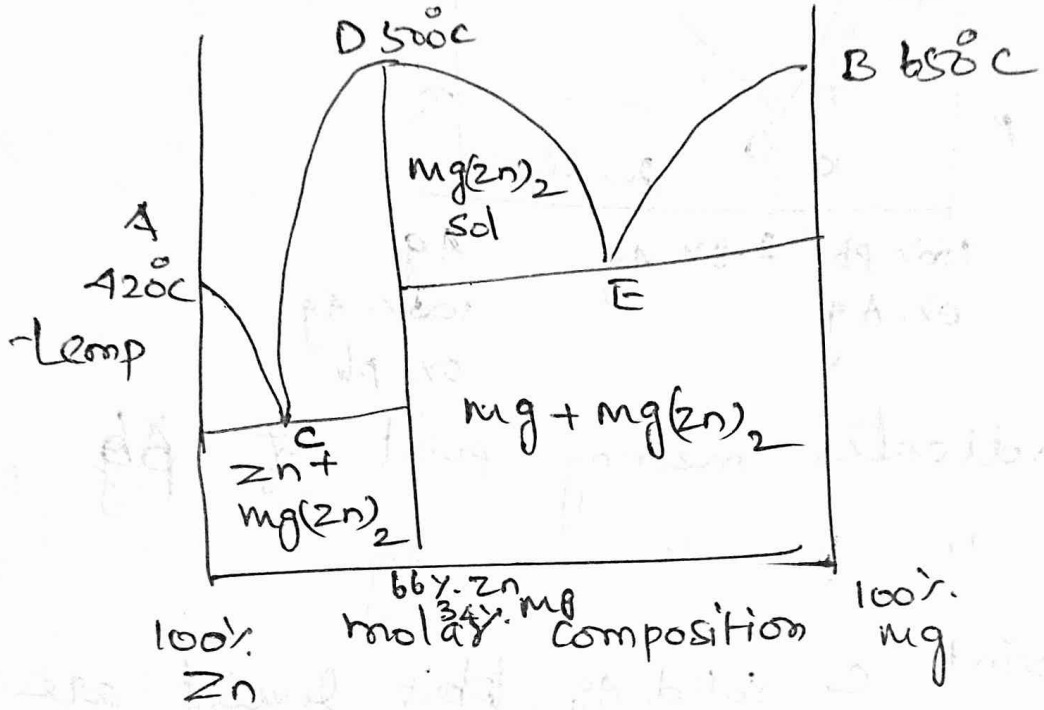
* M indicates melting point of Pb
* N " " " Ag
* At point C Solid Ag, Pb & liquid are equilibrium. Above it
* At point MON only solution will occur.
* NOQ solid Ag + liquid are equilibrium.

Desilverisation of lead.

* Removal of ~~Silver~~ lead by using Pattison method.
* Removal ~~Silver~~ lead from Argento Ferrous lead.
* The mixture is cooled at removal of lead from this mixture.

* 2.6% of silver was obtained.

Congruent and incongruent melting point:



* Points A & B represents the m.p of pure Zn & pure Mg.

* D represents the m.p of the pure compound AB ($MgZn$)

* AC represents the variation of m.p A on addition B or AB.

* BE represents the variation of m.p of B on the addition of A (or) AB.

* The eutectic point C, Solid A, AB & the liquid are the equilibrium.

* At the second eutectic point E Solid B, AB and liquid are in equilibrium.

* The degree of freedom.

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

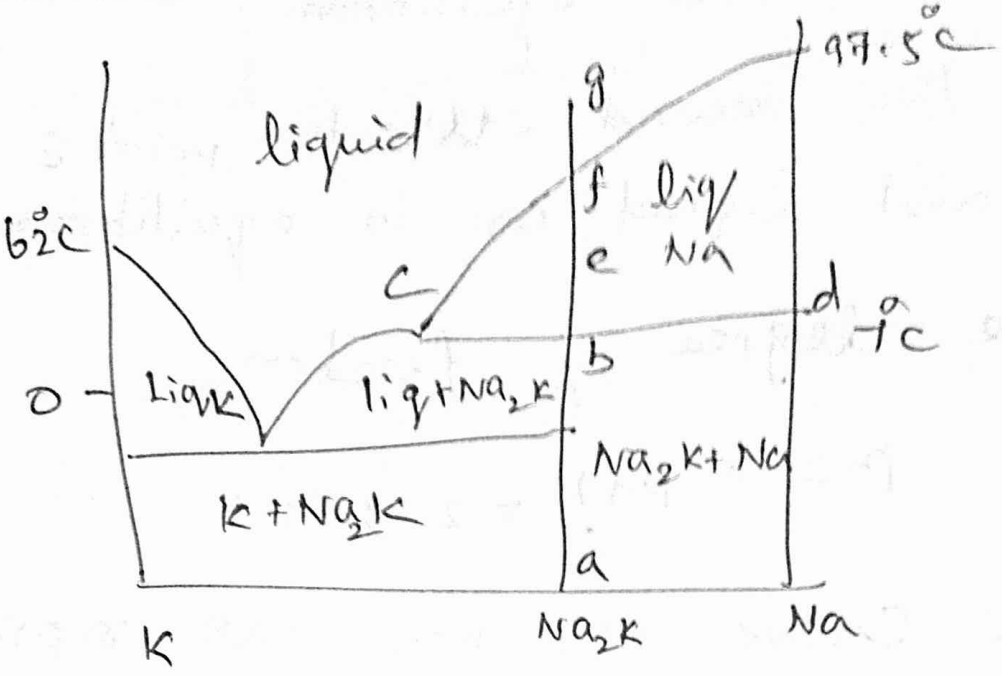
* The Curve CDE has max. represents the liquid phase

* The Compd AB at D is 66.6% Zn & 33.3% Mg.

* The formula of the compound is $MgZn_2$ and its M.P is 590°C

* A compound with a particular ~~temp~~. composition which melts sharply at a constant temp into a liquid of the same composition is said to be a congruently melting compound.

In-congruent melting point:



* Many systems the compounds by the combination of two components decompose when heated instead of melting congruently. Such a compound is said to have an incongreent melting point.

$S_1 \rightleftharpoons S_2$ + Solution (or melt)

original solid — New solid

* The m.p of Na is 97.5°c

* " " K 62°c

* When more and more Na is added a compound with formula Na_2K is formed.

* It decomposition at c before its actual m.p is reached. That the m.p of the pure compound Na_2K cannot be determined. It is a

* Incongruent m.p. or meritectic or peritectic temprature of Na-K system is 7°C

* At b The liquid having the composition c is formed.

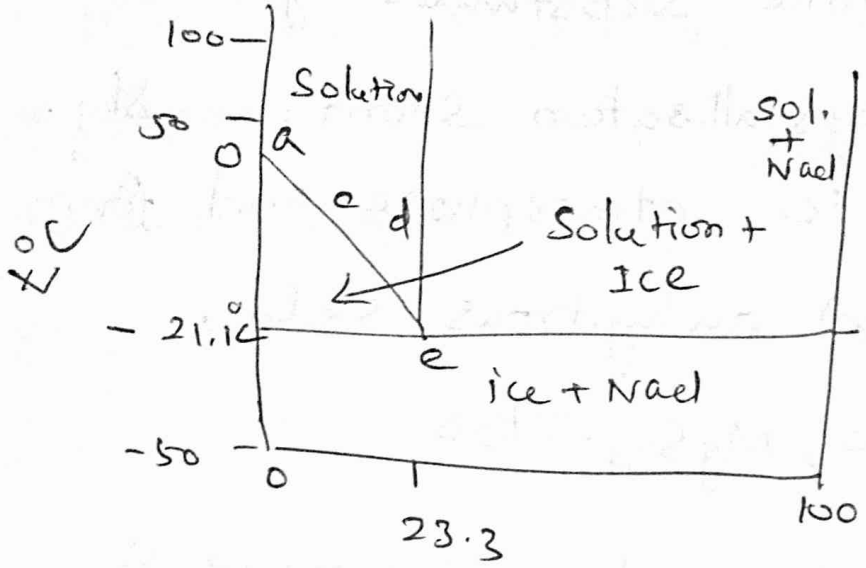
$$Na_2K_{(s)} \longrightarrow Na_{(s)} + C$$

* The compound is said to melt in congruently.

Peritectic chang ($NaCl - H_2O$).

* This is simple eutectic type.
* Sod. chloride does not form a stable hydrate.
* The curve ae' is the freezing point curve. for water.

* ef is the Solubility curve or freezing point curve for Sod. chloride Solution.



* The eutectic mixture is a non-variant point.

* Such a mixture used for constant temp. baths. They are called the freezing mixtures.

* If Sodium chloride has been added the temp. will drop to the eutectic temp $-21.1^{\circ}C$.

* At this temp ice, solid Sod. Chloride & Saturated Solution can exist in equilibrium

Efflorescence:

* Some crystalline substances give out their H_2O of crystallisation spontaneously. When exposed to atmosphere and form lower hydrate (or) anhydrous salt.

* e.g. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

* Efflorescence takes place because the dissociation pressure of some hydrated crystals is higher than the partial partial pressure of H_2O vapour in the atmosphere at the room temprature.

* For the example of dissociation Pressure of $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O$ at ~~room~~ 20°C. is 24mm.

* At that temp the aqueous pressure of H_2O vapour is only 14mm.

* So dehydrate changes into mono hydrate even at 20°C

Deliquescence:

* Some crystaline substances absorb H_2O from air and get dissolved in it.
* When exposed to atmosphere. This is called deliquescence.

e.g $CaCl_2$, NaOH

* These substances are highly soluble in H_2O.
* They absorb moisture easily and dissolve in the absorbed H_2O and form a Saturated Solution.
* The vapour pressure of this solution is lower than the aqueous pressure of water vapour at room temp.
* For eg, the vapour pressure of the solution formed in the case of $CaCl_2$ is about 8mm at 20°C
* where as aqueous tension at 20°C is 14mm. So it absorbs H_2O from atmosphere and dissolves it.