

## ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΜΟΙΒΑΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

### Θέμα ασκήσεως

Προσδιορισμός καμπύλης διαλυτότητας σε διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών υγρών συστατικών που το ένα ζεύγος παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα.

### Θεωρία

Σε πολύπλοκα συστήματα που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά η κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται εκτός από την πίεση και την θερμοκρασία και από την σύνθεση του συστήματος. Παρατηρείται δηλ. η ύπαρξη σχέσεως μεταξύ του αριθμού των συστατικών και του αριθμού των ανεξαρτήτων εντατικών μεταβλητών που καθορίζει την ισορροπία φάσεων σ' ένα σύστημα και η οποία αποτελεί τον κανόνα των φάσεων που εκφράστηκε από τον Gibbs και γράφεται:

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

όπου  $f$  ο αριθμός των ανεξαρτήτων εντατικών μεταβλητών του συστήματος που στην ισορροπία ονομάζονται βαθμοί ελευθερίας,  $c$  ο αριθμός των συστατικών,  $p$  ο αριθμός των φάσεων που συνυπάρχουν στην ισορροπία.

Από την μελέτη των φυσικών μεταβολών των συστημάτων και την διερεύνηση του κανόνα των φάσεων προκύπτουν τα **διαγράμματα φάσεων** τα οποία είναι συνήθως διαγράμματα στα οποία αποτυπώνεται η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται μια ισορροπία φάσεων συναρτήσει της συνθέσεως. Η εξάρτηση από την πίεση δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα δεδομένου ότι οι περισσότερες μεταβολές πραγματοποιούνται υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση.

Σε σύστημα τριών συστατικών ( $c=3$ ), όταν συνυπάρχουν υπό μία φάση ( $p=1$ ), εφαρμογή του νόμου των φάσεων δίνει:

$$f = 3 - 1 + 2 = 4 \quad (2)$$

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι επομένως η πίεση, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των δύο μόνων συστατικών εκφραζόμενη από τα γραμμομοριακά κλάσματα δεδομένου ότι υπάρχει η δεσμευτική σχέση:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (3)$$

Εάν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές, για τον καθορισμό της κατάστασης του συστήματος απαιτείται μόνον η σύνθεση του μίγματος.

### *Διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών υγρών συστατικών*

Το διάγραμμα φάσεων που απεικονίζει τις μεταβολές της συνθέσεως του μίγματος των τριών συστατικών παριστάνεται σε τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων που ικανοποιεί την δεσμευτική συνθήκη μεταξύ των μεταβλητών του:

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

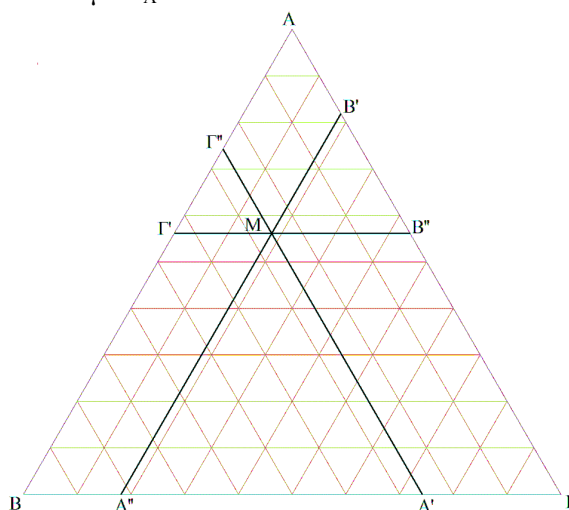
Ένα τέτοιο σύστημα είναι ένα ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου οι κορυφές παριστάνουν τα καθαρά συστατικά και το μήκος των πλευρών του θεωρείται μονάδα. Οι κορυφές του τριγώνου παριστάνουν τα καθαρά συστατικά. Τα σημεία που βρίσκονται στις πλευρές του τριγώνου παριστάνουν μίγματα των δύο συστατικών που κατέχουν τις κορυφές της αντίστοιχης πλευράς. Σημείο στο εσωτερικό του τριγώνου απεικονίζει σύνθεση και από τα τρία συστατικά (Σχήμα 1).

Για να προσδιορίσουμε την σύσταση μίγματος που παριστάνεται από σημείο  $M$  στο εσωτερικό του τριγώνου φέρομε τις παράλληλες προς τις τρεις πλευρές του τριγώνου. Αποδεικνύεται γεωμετρικά ότι το άθροισμα  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $MC'$  ισούται προς την μονάδα, δηλ.:

$$MA' + MB' + MG' = 1$$

Τα ευθύγραμμα τμήματα  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $MG'$  παριστάνουν αντίστοιχα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών A, B, Γ και λόγω των ομοίων τριγώνων, είναι ίσα προς τα τμήματα  $AA''$ ,  $A''Γ$ ,  $BA'$ , αντίστοιχα επί της ίδιας πλευράς του τριγώνου (της BΓ),  $x_A = AA''$ ,  $x_B = A''Γ$ ,  $x_Γ = BA'$ .

Αντιστρόφως, αν γνωρίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών βρίσκουμε το σημείο που απεικονίζει την σύνθεση του μίγματος στο εσωτερικό ισόπλευρου τριγώνου ως εξής. Στην πλευρά BΓ, αρχίζοντας από την κορυφή B ορίζουμε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_Γ$ , ομοίως στην ίδια πλευρά BΓ αρχίζοντας από την κορυφή Γ ορίζουμε τμήμα ίσο προς το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_B$ . Το υπόλοιπο τμήμα της BΓ (μεσαίο) είναι το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_A$ .



**Σχήμα 1.** Τριγωνικό διάγραμμα προς απεικόνιση φάσεων συστήματος τριών συστατικών

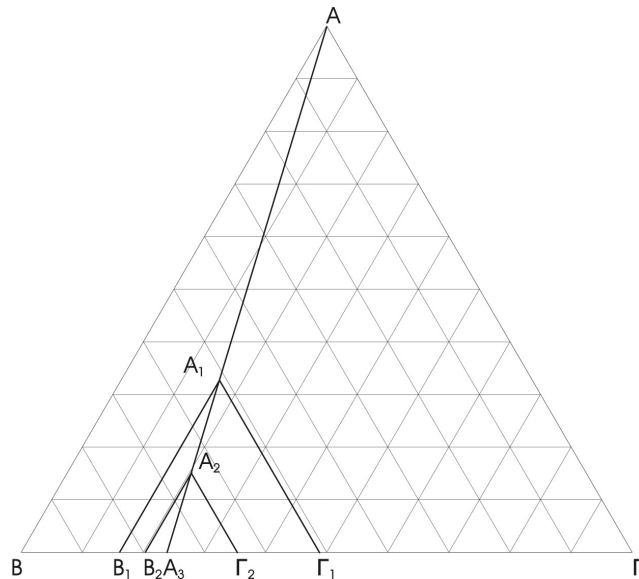
Αν από την κορυφή A φέρομε την ευθεία που διέρχεται από το σημείο  $A_1$  και καταλήγει στην απέναντι πλευρά στο σημείο  $A_3$  παρατηρούμε ότι όλα τα σημεία της ευθείας αυτής παριστούν συνθέσεις όπου ο λόγος των ποσοτήτων των συστατικών B, Γ είναι σταθερός, ενώ μεταβάλλεται η ποσότητα του τρίτου συστατικού A. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει γεωμετρικά από την παραλληλία των πλευρών των ομοίων τριγώνων με κορυφές A,  $A_1$ ,  $A_2$ , δηλ.:

$$x_Γ = BB_1 = BB_2, \quad x_B = ΓΓ_1 = ΓΓ_2, \quad x_A = B_1Γ_1 = B_1Γ_2$$

Επομένως,

$$\frac{BB_1}{ΓΓ_1} = \frac{BB_2}{ΓΓ_2} = \frac{BA_3}{ΓA_3} = \frac{x_Γ}{x_B}$$

Από το σημείο  $A_1$  προς το σημείο  $A_3$ , η αναλογία των γραμμομοριακών κλασμάτων  $x_B$ ,  $x_Γ$  παραμένει σταθερά, ενώ αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_A$ . Αντίθετα κάθε σημείο της παράλληλης προς την βάση BΓ ευθείας απεικονίζει σύστημα με σταθερή ποσότητα (περιεκτικότητα) από το συστατικό A και μεταβλητές ποσότητες από τα δύο άλλα συστατικά.



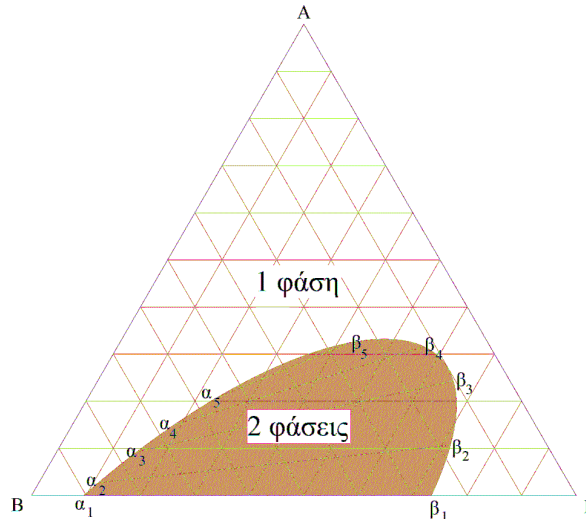
**Σχήμα 2.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων που παριστά την σταθερή αναλογία των γραμμομοριακών κλασμάτων  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_\Gamma$ , των συνθέσεων (σημείων) επί της  $AA_3$ .

Τα διαγράμματα φάσεων τριών υγρών συστατικών έχουν διάφορες μορφές ανάλογα με την σχετική διαλυτότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους.

#### Ένα ζεύγος υγρών περιορισμένης διαλυτότητας.

Θα παρακολουθήσουμε την περίπτωση όπου ένα ζεύγος υγρών (A, B) παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα, ενώ τα δύο άλλα ζεύγη (A, Γ) και (B, Γ) διαλύονται πλήρως. Στην περίπτωση αυτή ανήκει το σύστημα νερό, φαινόλη, ακετόνη. Τα συστατικά ακετόνη–φαινόλη και νερό–ακετόνη σχηματίζουν μία (ομοιογενή) υγρή φάση σε οποιαδήποτε αναλογία, ενώ τα συστατικά φαινόλη–νερό παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα και δημιουργούνται δύο υγρές φάσεις. Τα συστατικά που παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα τοποθετούνται στις κορυφές της βάσεως του τριγώνου και το συστατικό που διαλύεται πλήρως στα δύο άλλα τοποθετείται στην απέναντι της βάσεως κορυφή (σχήμα 2).

Κατά την ανάμιξη νερού και φαινόλης σχηματίζονται δύο **συζυγείς φάσεις** όπου η μία (φαινολική) είναι κορεσμένη σε νερό και η άλλη (υδατική) είναι κορεσμένη σε φαινόλη, ενώ το όλο σύστημα χαρακτηρίζεται από την ίδια περιεκτικότητα στα δύο συστατικά, σημείο *a* (σχήμα 2). Προσθέτοντας ακετόνη στο διάλυμα αυξάνεται η διαλυτότητα της φαινόλης στην υδατική φάση και η διαλυτότητα του νερού στην φαινόλη, ενώ η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις. Με την συνεχή προσθήκη της ακετόνης θα έλθει στιγμή που οι δύο φάσεις εξαφανίζονται και το μίγμα γίνεται ομοιογενές. Ξεκινώντας από διαφορετικές ποσότητες νερού–φαινόλης καταναλώνονται διαφορετικές ποσότητες ακετόνης για την μετατροπή του ετερογενούς συστήματος (δύο φάσεις) σε ομοιογενές (μία φάση). Τα σημεία (οι συνθέσεις) που οι δύο φάσεις μεταπίπτουν σε μία ορίζουν την **καμπύλη διαλυτότητας**. Σημεία εκτός της καμπύλης διαλυτότητας παριστούν συνθέσεις μίας φάσεως, ενώ σημεία εντός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις δύο φάσεων.



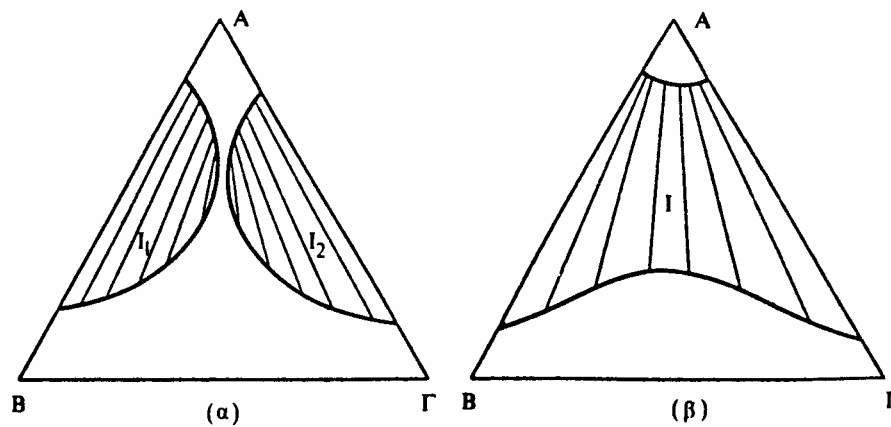
**Σχήμα 3.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών συστατικών

Η σύνθεση των δύο φάσεων κατά την προσθήκη ακετόνης στο μίγμα συνθέσεως  $\alpha$ , μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των ευθειών  $\alpha_n \beta_n$  (σχήμα 2) που ονομάζονται **συζυγείς ευθείες** και οι οποίες δεν είναι παράλληλες εφόσον η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις.

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη διαλυτότητας ελαττώνεται και στην θερμοκρασία που τα μερικώς μινυδόμενα υγρά αναμιγνύονται πλήρως η καμπύλη έχει ένα μόνον κοινό σημείο με την αντίστοιχη πλευρά. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες το εμβαδόν μειώνεται σημαντικά.

#### Δύο ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας.

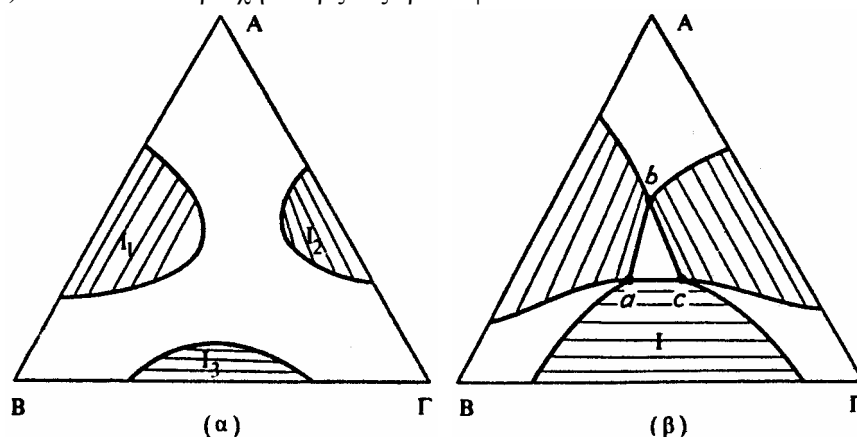
Εάν από τα τρία συστατικά το ζεύγος B, Γ αναμιγνύεται πλήρως, ενώ τα ζεύγη A, B και B, Γ αναμιγνύονται μερικώς το τριγωνικό διάγραμμα έχει την μορφή του σχήματος 4. Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας  $I_1$  και  $I_2$  συνυπάρχουν δύο φάσεις. Εκτός των καμπυλών διαλυτότητας τα σημεία παριστούν συνθέσεις που αποτελούν μία φάση. Αν μειωθεί η θερμοκρασία η διαλυτότητα μειώνεται και οι δύο περιοχές που συνυπάρχουν οι δύο φάσεις διευρυνόμενες σχηματίζουν μία ενιαία περιοχή I. Διαγράμματα φάσεων της μορφής αυτής εμφανίζει το σύστημα ηλεκτρικού νιτριλίου (A), ύδατος (B), και αιθυλικής αλκοόλης (Γ).



**Σχήμα 4.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου δύο ζεύγη είναι περιορισμένης διαλυτότητας (A, B) και (B, Γ) α) σε θερμοκρασία  $T_1$  β) σε θερμοκρασία  $T_2$  όπου  $T_1 > T_2$ .

### Τρία ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας.

Στην περίπτωση όπου και τα τρία υγρά παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα το τριγωνικό διάγραμμα φάσεων παρουσιάζει την μορφή του σχήματος 5. Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ , συνυπάρχουν δύο φάσεις. Η περιοχή εκτός των καμπυλών διαλυτότητας αποτελείται από σημεία που απεικονίζουν συνθέσεις μίας φάσεως. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, τα εμβαδά που περικλείονται από τις καμπύλες διαλυτότητας αυξάνονται λόγω μείωσης της διαλυτότητας με αποτέλεσμα τα τρία εμβαδά να τέμνονται και η εσωτερικώς αποκοπτόμενη περιοχή (τρίγωνο abc) να αποτελεί περιοχή υπάρξεως τριών φάσεων.



**Σχήμα 5.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου και τα τρία ζεύγη είναι περιορισμένης α) σε θερμοκρασία  $T_1$  β) σε θερμοκρασία  $T_2$  όπου  $T_1 > T_2$ .

### Πείραμα

#### Προσδιορισμός καμπύλης διαλυτότητας μεταξύ τριών μερικώς μιγνυομένων συστατικών.

Στην άσκηση αυτή θα παρακολουθήσουμε την συμπεριφορά συστήματος τριών υγρών, *ένα ζεύγος των οποίων παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα*, ενώ τα δύο άλλα ζεύγη διαλύονται πλήρως.

Τα ακόλουθα συστήματα περιλαμβάνουν ένα ζεύγος υγρών περιορισμένης διαλυτότητας (B και Γ συστατικά), ενώ το τρίτο συστατικό A διαλύεται στα B και Γ:

	A	B	Γ
i.	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
ii.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
iii.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
iv.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$
v.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$

*Διεξαγωγή πειράματος.* Εντός στεγνής κωνικής φιάλης 300 mL αναμιγνύονται γνωστές ποσότητες των μερικώς μιγνυομένων συστατικών B και Γ (5 mL τολουολίου και 0.2 mL νερό-αναλογία με υψηλή περιεκτικότητα σε τολουόλιο). Λόγω της περιορισμένης διαλυτότητάς τους, εμφανίζονται στο διάλυμα δύο φάσεις. Ακολούθως προστίθεται από προχοΐδα το τρίτο συστατικό A (το συστατικό που διαλύεται και στα δύο άλλα δηλ. η αιθανόλη) υπό συνεχή ανάδευση μέχρι πλήρους αναμίξεως των φάσεων (εμφάνιση μίας διαηγούς φάσεως). Σημειώνεται η ποσότητα στην οποία παρατηρήθηκε η πλήρης ανάμιξη των τριών συστατικών. Στο διαηγές διάλυμα προστίθεται νέα ποσότητα του συστατικού Γ

οπότε εμφανίζονται πάλι δύο φάσεις και το σύστημα διαυγάζεται με προσθήκη του συστατικού Α από την προχοΐδα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ληφθούν 5-6 σημεία.

Το πείραμα αυτό επαναλαμβάνεται με διαφορετικές αρχικές ποσότητες. Εντός στεγνής κωνικής φιάλης των 300 mL αναμιγνύονται 20 mL νερού και 2 mL τολουολίου (αναλογία με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό). Στο μίγμα προστίθεται  $C_2H_5OH$  μέχρι πλήρους ανάμιξης των φάσεων. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία έως ότου ληφθούν 5-6 σημεία.

Σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και οι πυκνότητες των αντιδραστηρίων.

#### **Υπολογισμοί –Αποτελέσματα**

Από τους όγκους ( $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_\Gamma$ ) των συστατικών, (οι οποίοι παριστούν οριακές συνθέσεις που το μίγμα γίνεται ομοιογενές), υπολογίζεται ο αριθμός των γραμμομορίων ( $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_\Gamma$ ) με βάση τις πυκνότητες ( $\rho_A$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_\Gamma$ ) και τις γραμμομοριακές μάζες ( $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_\Gamma$ ) και κατόπιν το γραμμομοριακό κλάσμα ( $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_\Gamma$ ) των συστατικών στις συνθέσεις αυτές. Οι τιμές αυτές τοποθετούνται σε πίνακα.

Κατασκευάζεται το διάγραμμα φάσεων του μελετηθέντος συστήματος σε τριγωνικό διάγραμμα με την απεικόνιση των συνθέσεων και σχεδιάζεται η καμπύλη διαλυτότητας. Το διάγραμμα αυτό περιγράφει την συμπεριφορά του συστήματος υπό την σταθερή θερμοκρασία και την σταθερή πίεση (ατμοσφαιρική) του πειράματος.

Σημειώνονται στο διάγραμμα, η περιοχή στην οποία συνυπάρχουν δύο φάσεις και η περιοχή στην οποία εμφανίζεται μία φάση.

**ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ  
ΑΜΟΙΒΑΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ**

Όνοματεπώνυμο	Α.Μ.	Ημερομηνία

	Χημική ένωση	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	M (g/mol)
A			
B			
Γ			

Θερμοκρασία πειράματος θ =                      °C

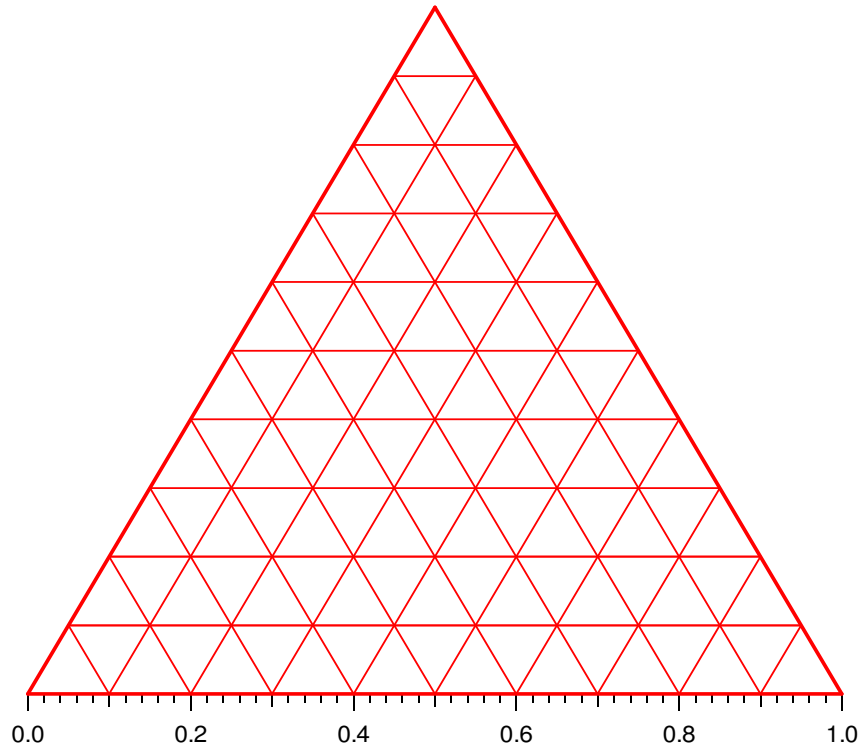
**Πίνακας.** Συνθέσεις των συστατικών επί  
της καμπύλης διαλυτότητας.

V <sub>A</sub> (mL)	V <sub>B</sub> (mL)	V <sub>Γ</sub> (mL)	n <sub>A</sub> (mol)	n <sub>B</sub> (mol)	n <sub>Γ</sub> (mol)	x <sub>A</sub>	x <sub>B</sub>	x <sub>Γ</sub>

Να γραφεί η σχέση βάσει της οποίας υπολογίζεται ο αριθμός των moles (n<sub>A</sub>, n<sub>B</sub>, n<sub>Γ</sub>) και τα γραμμομοριακά κλάσματα x<sub>A</sub>, x<sub>B</sub>, x<sub>Γ</sub>.

Δώσετε παράδειγμα υπολογισμού του αριθμού των moles n<sub>A</sub>, n<sub>B</sub>, n<sub>Γ</sub> και των γραμμομοριακών κλασμάτων x<sub>A</sub>, x<sub>B</sub>, x<sub>Γ</sub> για την πρώτη σειρά μετρήσεων.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί σχεδιάσετε την καμπύλη διαλυτότητας και σημειώσετε επ' αυτού την περιοχή ύπαρξης δύο φάσεων και την περιοχή πλήρους διαλυτοποίησης (ύπαρξης μίας φάσεως).



**Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων.**

Να χαραχθεί η ευθεία επί της οποίας το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_A$  του συστατικού Α μεταβάλλεται, ώστε η αναλογία των συνθέσεων των συστατικών Β και Γ να παραμένει σταθερή, όταν η αρχική σύνθεση του μίγματος είναι  $x_B = 0.35$  και  $x_G = 0.65$ . Σε ποια τιμή του  $x_A$  το σύστημα μεταπίπτει σε μία φάση;