

Διαγράμματα σημείων ζέσεως – συνθέσεως

Ο κανόνας των φάσεων προβλέπει τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος, δηλ. το πλήθος των ανεξάρτητων εντατικών μεταβλητών που περιγράφουν το σύστημα. Η συμβολική έκφραση του κανόνα των φάσεων είναι $f = c - p + 2$, όπου f είναι αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών, c το πλήθος των συστατικών και p ο αριθμός των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία. Συστήματα τα οποία αποτελούνται από δύο συστατικά, τα οποία αναμιγνύονται πλήρως στην υγρή και στην αέρια φάση, έχουν 2 ή 3 βαθμούς ελευθερίας, αναλόγως αν αποτελούνται από 2 φάσεις σε ισορροπία ή μια φάση μόνο. Οι μεταβλητές αυτές μπορεί να είναι πίεση, θερμοκρασία, γραμμομοριακό κλάσμα στην υγρή ή στην αέρια φάση, γραμμομοριακός όγκος ή πυκνότητα μιας φάσεως, κλπ.

Για καθορισμένη θερμοκρασία, στα ιδανικά μίγματα ισχύει ο νόμος του Raoult για την τάση ατμών ενός συστατικού i υγρού μίγματος $P_i = P_i^* x_i$, όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του στην υγρή φάση και P_i^* η τάση ατμών του καθαρού συστατικού στην επιλεγμένη θερμοκρασία η οποία προκύπτει από διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού και περιγράφεται ικανοποιητικά από την σχέση Clausius – Clapeyron (βλέπε Άσκηση «Ενθαλπία εξατμίσεως»). Σε συνδυασμό με τον νόμο του Dalton σύμφωνα με τον οποίο η πίεση στην αέρια φάση είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων προκύπτει ότι η ολική πίεση στην αέρια φάση σε ισορροπία με ιδανικό υγρό μίγμα δίνεται από την σχέση:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^*$$

Η ίδια πίεση συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως y_1 δίνεται από τη σχέση

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) y_1}$$

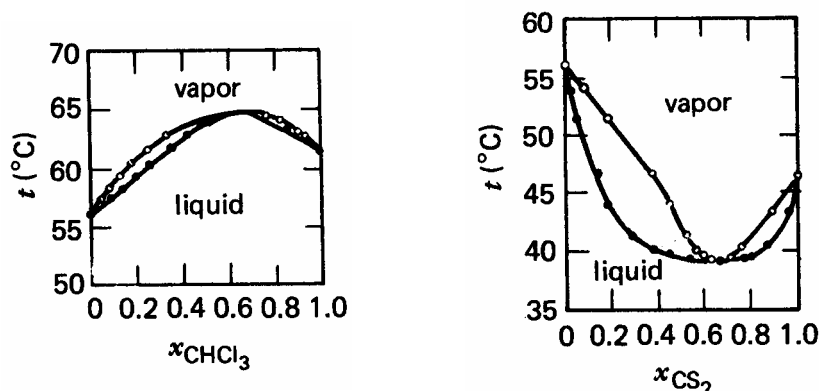
Οι δύο σχέσεις συνδυάζονται σε ένα διάγραμμα στο οποίο μπορεί να μελετηθούν οι αλλαγές φάσεως και οι τιμές ισορροπίας των συστάσεων των 2 φάσεων σε επιλεγμένες τιμές θερμοκρασίας και πιέσεως.

Η ολική πίεση είναι αυστηρώς μονότονη συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής ή της αέριας φάσεως κάθε συστατικού. Σε μη ιδανικό μίγμα όμως παρουσιάζονται θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν στην εμφάνιση ολικών ακροτάτων (μεγίστων ή ελαχίστων) σε τιμές γραμμομοριακού κλάσματος πέρα από τις 0 ή 1.

Αν αντί της θερμοκρασίας επιλεγεί η πίεση ως η κοινή σταθερή μεταβλητή, τότε αναζητούμε τις τιμές θερμοκρασίας και συστάσεως στις οποίες η ολική πίεση των ατμών έχει ορισμένη τιμή. Οι καμπύλες θερμοκρασίας συναρτήσει γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής και της αέριας φάσεως δίνουν τα σημεία ζέσεως στις αναφερόμενες συστάσεις υπό την επιλεγμένη πίεση. Οι καμπύλες αυτές μπορούν να υπολογισθούν θεωρητικά με τη βοήθεια των σχέσεων Clausius – Clapeyron για κάθε καθαρό συστατικό σε συνδυασμό με τις παραπάνω σχέσεις, συνήθως όμως προσδιορίζονται πειραματικά.

Ποιοτικά προβλέπεται ότι αν το συστατικό 1 έχει υψηλότερη τάση ατμών σε ορισμένη θερμοκρασία από το συστατικό 2, θα έχει χαμηλότερο σημείο ζέσεως σε ορισμένη πίεση. Αν το μίγμα εμφανίζει μη ιδανική συμπεριφορά, οι θετικές αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult οδηγούν σε ολικό ελάχιστο στο διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως (Σχ. 1α) και αντίστοιχα οι αρνητικές αποκλίσεις οδηγούν σε ολικό μέγιστο (Σχ. 1β). Αυτά τα ακρότατα θερμοκρασίας είναι έχουν κοινές συντεταγμένες θερμοκρασίας και γραμμομοριακού κλάσματος στις καμπύλες

συναρτήσεως συστάσεως της υγρής ή της αέριας φάσεως. Αυτά τα σημεία λέγονται αζεοτροπικά, διότι δεν αλλοιώνεται με τον βρασμό η σύσταση του μίγματος.



Σχήμα 1: Αζεοτροπικά μίγματα: α) μεγίστου, β) ελαχίστου. Το δεύτερο συστατικό και στα δύο συστήματα είναι ακετόνη.

Με τη βοήθεια των διαγραμμάτων σημείων ζέσεως – συνθέσεως προσδιορίζεται η σύσταση ενός υγρού μίγματος το οποίο είναι σε ισορροπία με ατμούς ορισμένης συστάσεως στο σημείο ζέσεως του υγρού.

Μετρήσεις

Σε συσκευή αποστάξεως τοποθετούνται ποσότητες 2 συστατικών, το μίγμα θερμαίνεται για να προκληθεί βρασμός, να προσδιορισθεί το σημείο ζέσεως και να συγκεντρωθεί αρκετή ποσότητα αποστάγματος σε κατάλληλη κοιλότητα της συσκευής. Λαμβάνονται δείγματα από την υγρή φάση (υ.φ.) («υπόλειμμα», δηλ. από το υγρό που δεν εξατμίστηκε) και από την αέρια φάση (α.φ.) («απόσταγμα», δηλ. από το υγρό που συμπυκνώθηκε στην κοιλότητα), τα οποία τοποθετούνται σε φιαλίδια για τον προσδιορισμό του δείκτη διαθλάσεώς τους. Με τη βοήθεια διαθλασιμέτρου (το οποίο μετρεί τον δείκτη διαθλάσεως ενός υγρού με προσδιορισμό της οριακής γωνίας διαθλάσεως) και με καμπύλη αναφοράς δειγμάτων γνωστής συστάσεως είναι δυνατός ο καθορισμός της συστάσεως των δειγμάτων.

Αναλυτικότερα: Η συσκευή αποστάξεως αποτελείται από σφαιρική φιάλη των 50 mL, διακλάδωση με κοιλότητα για την συλλογή υγροποιημένου ατμού, θερμόμετρο και ψυκτήρα. Το θερμόμετρο τοποθετείται ακριβώς πάνω από την φιάλη. Δεν χρησιμοποιούνται λιπαντικά στις συνδέσεις, ούτε νερό για πλύσιμο των εξαρτημάτων της διατάξεως. Ο ψυκτήρας τροφοδοτείται με πολύ μικρή παροχή νερού. Στην εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 25 cm³ ενός πτητικού υγρού (υγρό Α) με πέτρες βρασμού και μετά από θέρμανση με θερμαντικό μανδύα προσδιορίζεται το σημείο ζέσεως. Η μέτρηση της θερμοκρασίας για τον προσδιορισμό σημείου ζέσεως πρέπει να λαμβάνεται όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία και διακοπεί ο σχηματισμός σταγόνων στο θερμόμετρο, αλλά χωρίς να εξαφανιστούν αυτές.

Διακόπτεται η θέρμανση και προστίθεται στην φιάλη ποσότητα 0.5 cm³ από το υγρό Β. Επαναλαμβάνεται η θέρμανση, προσδιορίζεται το σημείο ζέσεως του μίγματος και διακόπτεται η θέρμανση. Λαμβάνονται δείγματα πρώτα από την φιάλη και μετά από την κοιλότητα, τοποθετούνται σε φιαλίδια τα οποία σημειώνονται και ποματίζονται. Όση ποσότητα αποστάγματος απομείνει μετά την λήψη δείγματος επιστρέφεται στην σφαιρική φιάλη.

Προστίθενται νέες ποσότητες υγρού Β και επαναλαμβάνονται τα τελευταία βήματα (θέρμανση, προσδιορισμός σημείου ζέσεως, δειγματοληψία) με τις ακόλουθες προσθήκες υγρού Β: 1 cm³, 2 cm³, 4 cm³ και 6 cm³.

Το υπόλειμμα της φιάλης αποχέεται σε δοχείο αποβλήτων και τοποθετούνται στη φιάλη 25 cm³ υγρού Β. Προσδιορίζεται το σημείο ζέσεως του καθαρού Β και επαναλαμβάνονται τα βήματα με τις εξής προσθήκες του υγρού Α: 1 cm³, 2 cm³, 5 cm³, 7 cm³ και 10 cm³. Οι ποσότητες οι οποίες προστίθενται αποβλέπουν στην ομοιόμορφη κάλυψη όλου του διαστήματος τιμών συνθέσεως από 0 ως 100%. Απόκλιση από τις συγκεκριμένες τιμές δεν συνιστά πρόβλημα για την εκτέλεση του πειράματος.

Για την μέτρηση του δείκτη διαθλάσεως (δ. δ., σύμβ.: n) τοποθετείται μικρή ποσότητα κάθε υγρού δείγματος (0.3 – 0.5 cm³) πάνω στον κρύσταλλο του οργάνου, κλείνεται ερμητικά το κάλυμμα, ελέγχεται ότι εισέρχεται φως στο δείγμα μόνο από ένα άνοιγμα και γίνεται οπτική παρατήρηση από τον προσοφθάλμιο φακό (αυτός επιδέχεται ρύθμιση για βελτίωση της ευκρίνιας με σωστή εστίαση). Αναζητείται με περιστροφή του κάτω τροχού η εμφάνιση έντονης αλλαγής φωτεινότητας στο κυκλικό πεδίο. Γίνεται ρύθμιση με τον πάνω τροχό ώστε η διαχωριστική γραμμή των περιοχών να είναι άχρωμη, στενή και σαφής (με αναίρεση της χρωματικής αποκλίσεως λόγω πολυχρωματικότητας της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας). Με τον κάτω τροχό φέρεται η διαχωριστική γραμμή ακριβώς στο κέντρο του κυκλικού πεδίου και τότε λαμβάνεται η μέτρηση του δ. δ. από την κλίμακα με 4 δεκαδικά ψηφία (ανάγνωση 3 ψηφίων και εκτίμηση του 4^{ου}).

Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται μετρώντας πρώτα (και για λόγους εξοικιώσεως με το όργανο και τον αποτελεσματικό χειρισμό των δειγμάτων) τον δ. δ. των καθαρών Α και Β και μετά μιγμάτων τους συνολικού όγκου 1 cm³ στις εξής αναλογίες: 2:8, 4:6, 6:4, 8:2. Τέλος, μετρούνται οι δ. δ. όλων των δειγμάτων τα οποία έχουν συλλεγεί κατά την απόσταξη.

Επεξεργασία μετρήσεων

Συμπληρώνεται πίνακας με τις εξής στήλες: θ (°C), n (α.φ.), n (υ.φ.), % Α (α.φ.), % Α (υ.φ.). Οι 2 τελευταίες στήλες συμπληρώνονται μετά την κατασκευή του διαγράμματος της καμπύλης αναφοράς.

Κατασκευάζεται διάγραμμα για την καμπύλη αναφοράς με άξονες τον δείκτη διαθλάσεως (τεταγμένη) και την % σύσταση κατ' όγκο του μίγματος ως προς το ένα συστατικό. Προσδιορίζεται η εξίσωση της ευθείας ώστε να μετατραπούν οι μετρήσεις του δείκτη διαθλάσεως των δειγμάτων σε περιεκτικότητες. Εναλλακτικά, αυτή η μετατροπή μπορεί να γίνει γραφικά πάνω στο διάγραμμα της καμπύλης αναφοράς χωρίς πράξεις.

Κατασκευάζεται το διάγραμμα των σημείων ζέσεως – συνθέσεως λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις θερμοκρασίας και τις αντίστοιχες συστάσεις (περιεκτικότητες) της υγρής (υ.φ.) και της αέριας φάσεως (α.φ.), δηλ. σχεδιάζονται δύο καμπύλες: η μία έχει τιμές θερμοκρασίας συναρτήσει της συστάσεως της υγρής φάσεως και η άλλη τις ίδιες θερμοκρασίες συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως. Εφόσον οι 2 καμπύλες που προκύπτουν συναντώνται σε ένα ακρότατο θερμοκρασίας, το σημείο αυτό χαρακτηρίζεται ως αζεοτροπικό και καταγράφονται οι συντεταγμένες του (θ και σύσταση).