



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας - Θερμοδυναμικής

Διάγραμμα φάσεων συστήματος 3
συστατικών – Προσδιορισμός καμπύλης
διαλυτότητας

Αγγελική Απ. Γαλάνη
Χημικός PhD,

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πίεση, θερμοκρασία και η σύνθεση του συστήματος

Καθορίζουν την κατάσταση ισορροπίας για συστήματα που αποτελούνται από περισσότερα από ένα συστατικά.

Κανόνας φάσεων (Gibbs)

$$f = c - p + 2$$

όπου:

- f : ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών του συστήματος. Στην κατάσταση ισορροπίας ονομάζονται βαθμοί ελευθερίας.
- c : ο αριθμός των συστατικών.
- p : ο αριθμός των φάσεων οι οποίες συνυπάρχουν στην ισορροπία.

Τα διαγράμματα φάσεων, προκύπτουν από τη μελέτη των φυσικών μεταβολών των συστημάτων αλλά και από τον κανόνα των φάσεων

Εφαρμογή νόμου των φάσεων, για σύστημα τριών συστατικών Α, Β, Γ, που συνυπάρχουν σε μια φάση

➤ $c = 3$ (σύστημα 3 συστατικών)

➤ $p = 1$ (συνυπάρχουν σε μια φάση)

Άρα

$$f = 3 - 1 + 2 = 4$$

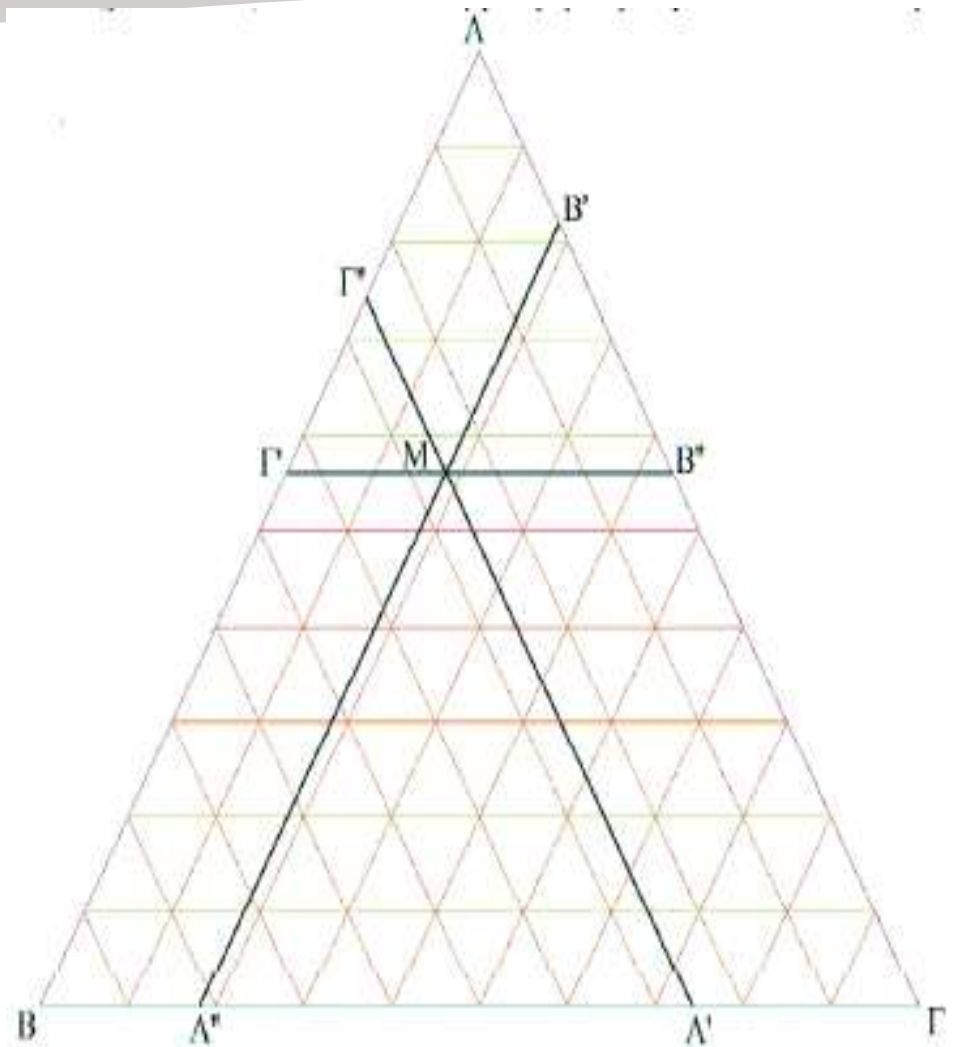
Οι βαθμοί ελευθερίας είναι 4, επομένως οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι η πίεση, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των δυο μόνο συστατικών, που εκφράζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα. Ισχύει: $X_A + X_B + X_G = 1$
Όταν P και T σταθερές, για τον καθορισμό της κατάστασης του συστήματος χρειάζεται μόνο η σύνθεση του μίγματος.

Διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών υγρών συστατικών

Ένα τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων που ικανοποιεί τη συνθήκη

$X_A + X_B + X_\Gamma = 1$
αποτελεί διάγραμμα φάσεων, στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές της σύνθεσης μίγματος τριών συστατικών.

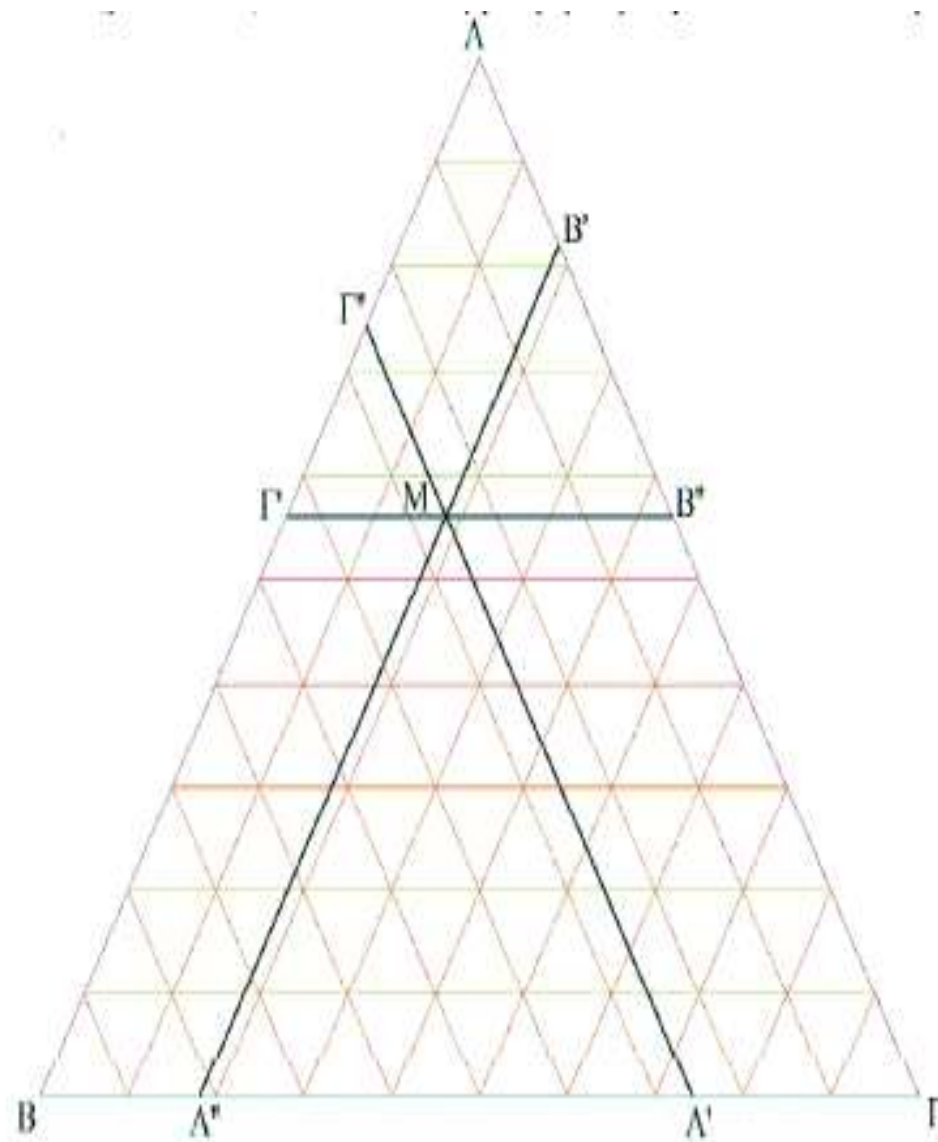
Πρόκειται για ισόπλευρο τρίγωνο που οι κορυφές του απεικονίζουν καθαρά συστατικά και το μήκος των πλευρών του θεωρείται μονάδα.



➤ Τα σημεία στις πλευρές του τριγώνου, είναι μίγματα 2 συστατικών και συγκεκριμένα, των συστατικών που βρίσκονται στις αντίστοιχες πλευρές.

➤ Στο εσωτερικό του τριγώνου ένα σημείο, απεικονίζει τη σύνθεση τριών συστατικών.

➤ Στη βάση ΒΓ τοποθετούνται τα συστατικά που είναι μερικώς αναμίξιμα και στην κορυφή απέναντι της βάσης το συστατικό που αναμιγνύεται πλήρως με τα άλλα δυο.



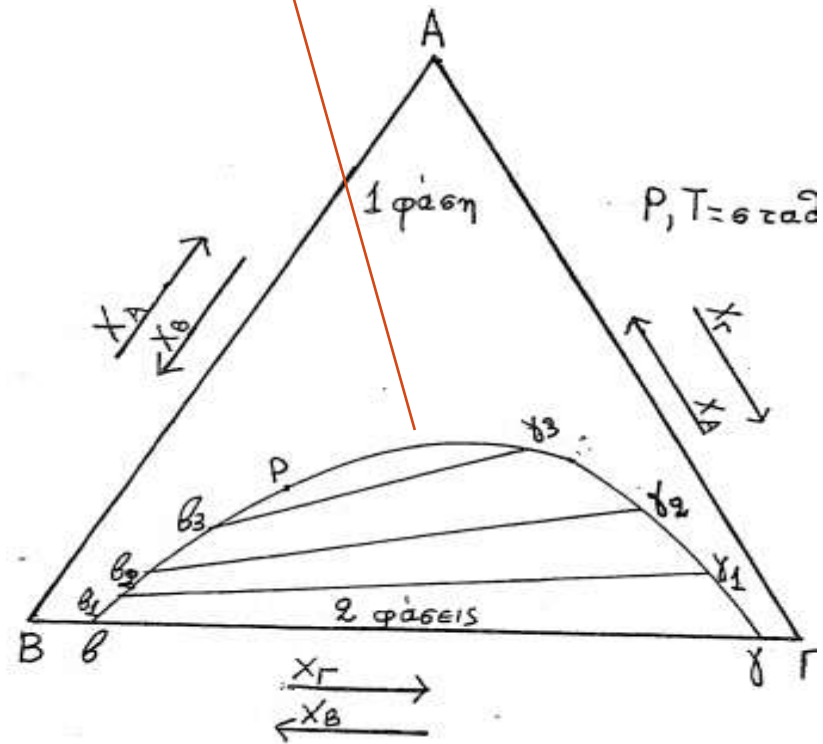
- Μερικώς αναμίξιμα ονομάζονται δυο υγρά Β και Γ, όταν σε ορισμένες αναλογίες αναμιγνύονται πλήρως, ενώ στις άλλες σχηματίζουν δυο φάσεις.
- Πλήρως αναμίξιμα, ονομάζονται δυο υγρά όταν αναμιγνύονται πλήρως σε οποιαδήποτε αναλογία.

Όταν σε δυο υγρά Β και Γ που είναι μερικώς αναμίξιμα προστίθεται τρίτο υγρό Α που αναμιγνύεται πλήρως με αυτά, τότε η αμοιβαία διαλυτότητα των Β και Γ αυξάνεται.

**Εάν γνωρίζουμε τα
γραμμομοριακά κλάσματα
των τριών συστατικών,
είναι δυνατόν να βρούμε το
σημείο απεικόνισης της
σύνθεσης του μίγματος στο
εσωτερικό του ισόπλευρου
τριγώνου.**

Ισόθερμος διαλυτότητας τριαδικού συστήματος

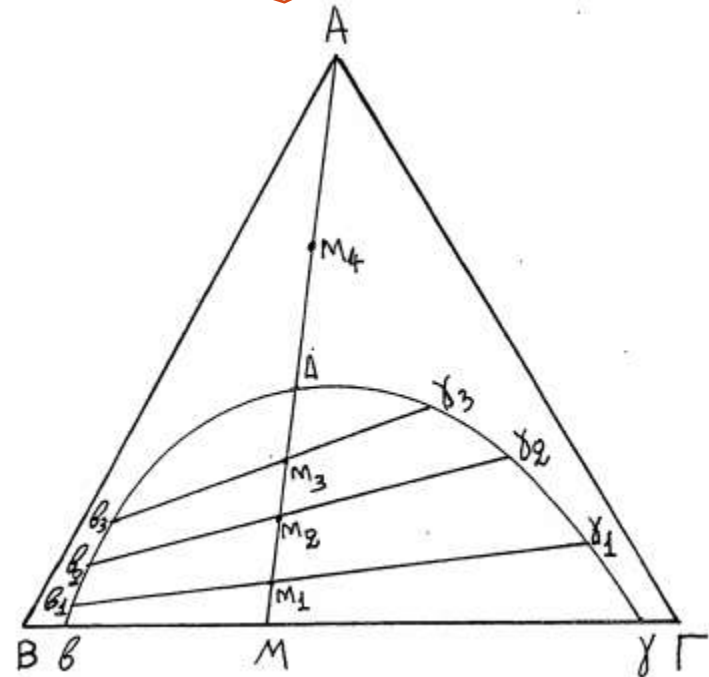
- Τα Β και Γ όταν αναμιγνύονται σε ορισμένες αναλογίες, σχηματίζουν σύστημα που αποτελείται από δυο φάσεις β και γ.
- Οι φάσεις αυτές λέγονται συζυγείς και παριστάνουν:
 - η β: κορεσμένο διάλυμα του Γ στο Β,
 - η γ: κορεσμένο διάλυμα του Β στο Γ.
- Όταν προστίθεται συστατικό Α στο μίγμα, αυτό κατανέμεται και στις δυο φάσεις.



Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

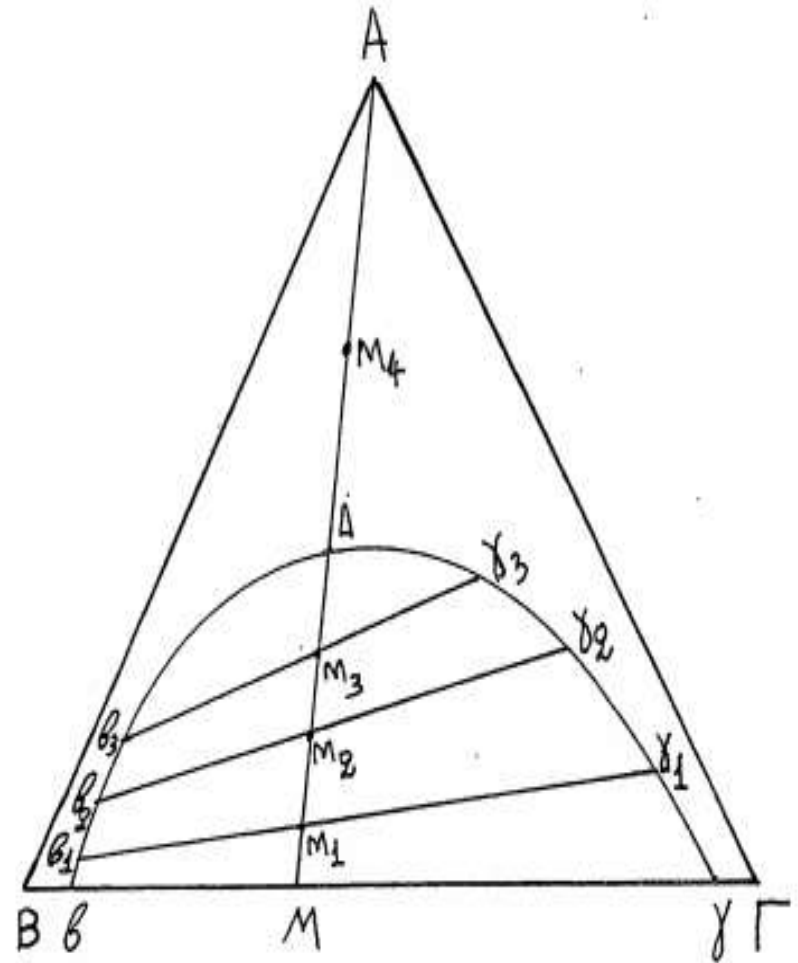
Μεταβολή της ολικής σύστασης τριαδικού συστήματος και της σύστασης των συζυγών φάσεων κατά την προσθήκη Α σε μίγμα Β-Γ

- Οι διάφορες συστάσεις των συζυγών φάσεων που προκύπτουν όταν προστίθεται σταδιακά Α, παριστάνονται από τα ζευγάρια σημείων $\beta_1-\gamma_1$, $\beta_2-\gamma_2$, $\beta_3-\gamma_3$ και τα λοιπά.
- Τα σημεία τα οποία βρίσκονται στο ευθύγραμμο τμήμα που ενώνει μια πλευρά του τριγώνου, για παράδειγμα τη ΒΓ με την απέναντι κορυφή, παριστάνουν συστήματα όπου η αναλογία mol n_B/n_Γ της βάσης, είναι σταθερή.



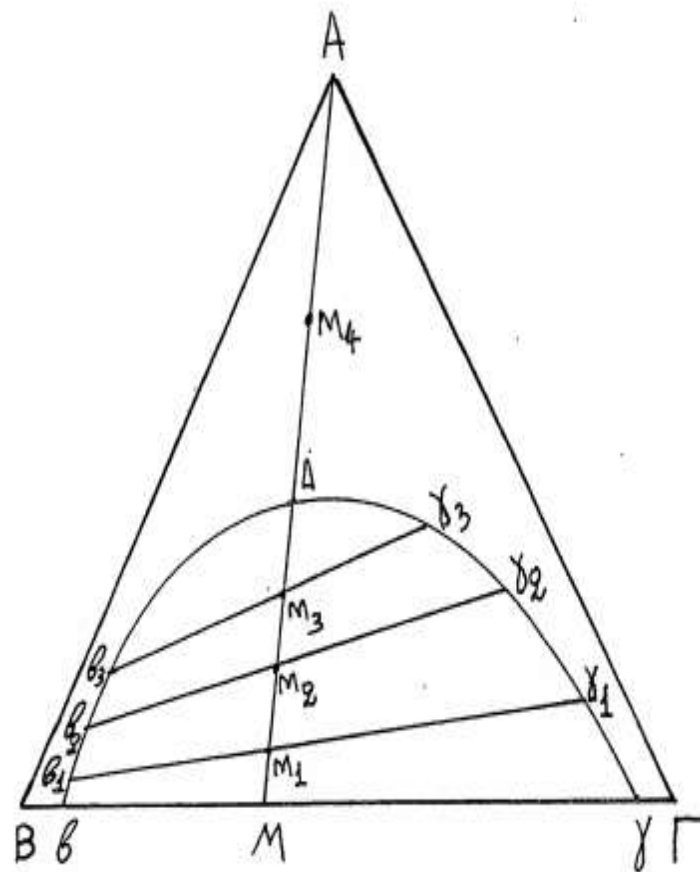
Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

- Έστω αρχικό δυαδικό μίγμα M στο οποίο προσθέτουμε σταδιακά συστατικό A .
- Όσο προσθέτουμε A , η αναλογία n_B/n_Γ μένει σταθερή, διότι τα n_B, n_Γ μένουν σταθερά.
- Η σύσταση των ενδιάμεσων συστημάτων, παριστάνεται με τα M_1, M_2, M_3 , του ευθύγραμμου τμήματος AM και η σύσταση των αντίστοιχων συζυγών φάσεων, από τα σημεία $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ και τα $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.



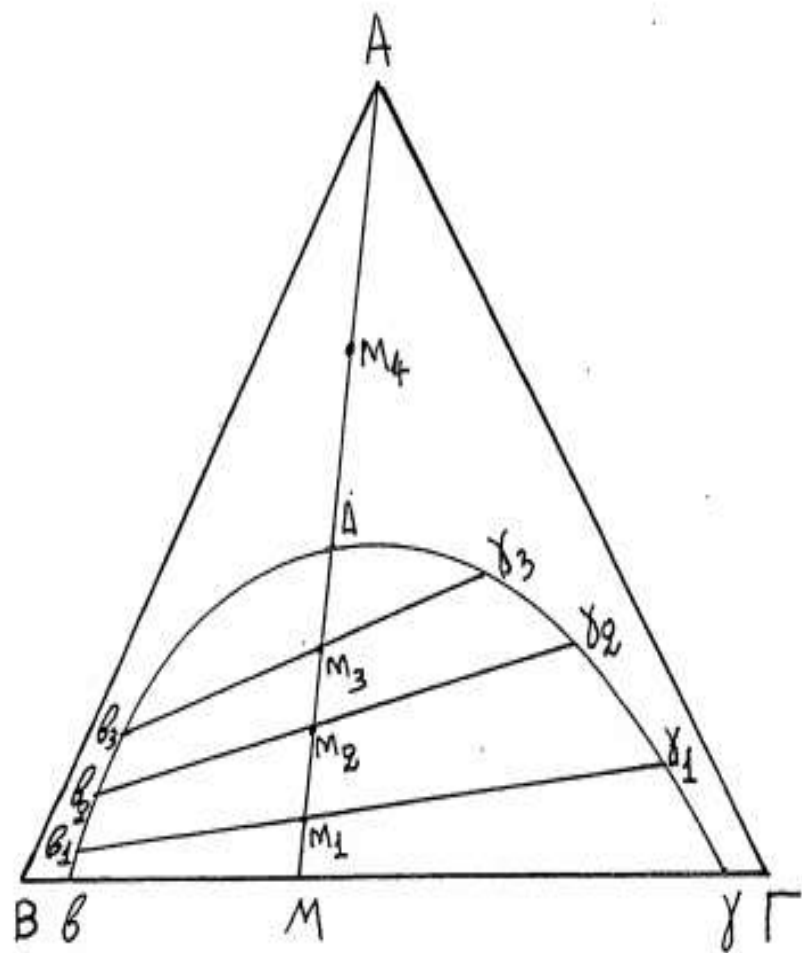
Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

- Όσο τα διάφορα σημεία β προσεγγίζουν τα διάφορα σημεία γ , η σύσταση των δυο φάσεων θα διαφέρει όλο και λιγότερο.
- Το συστατικό A κατανέμεται στις δυο φάσεις, ανάλογα με τη σχετική διαλυτότητά του σε αυτές.
- Για το παράδειγμα του σχήματος, το A είναι πιο διαλυτό στη φάση γ , η οποία είναι πλουσιότερη σε Γ παρά στη φάση β . Αυτό γιατί το X_A στις φάσεις $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, είναι μεγαλύτερο από τις αντίστοιχες συζυγείς φάσεις $\beta_1, \beta_2, \beta_3$.



Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

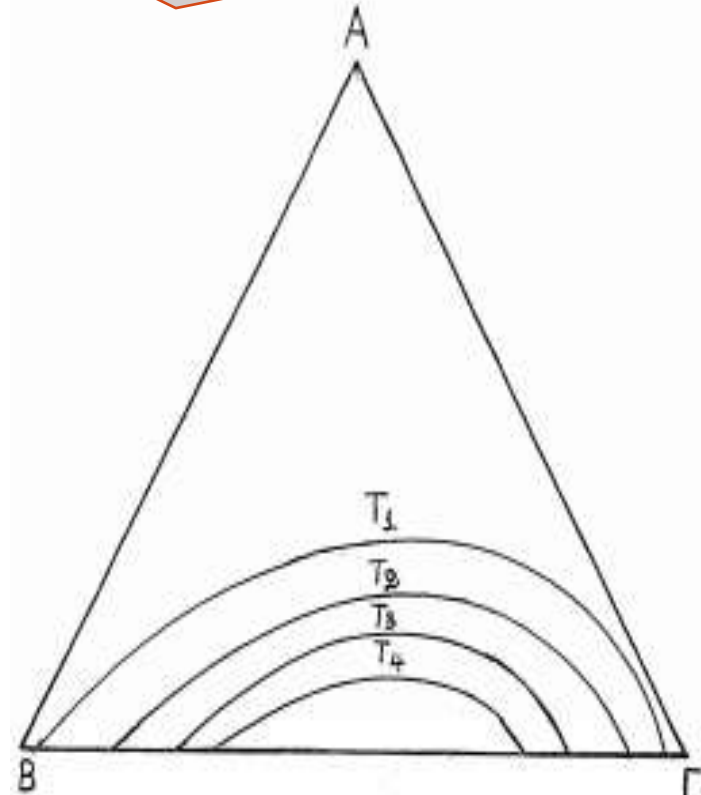
- Όταν θα προστεθεί τόση ποσότητα Α ώστε η συνολική σύσταση του μίγματος να μπορεί να παρασταθεί από το σημείο Δ, τότε εξαφανίζεται η μια από τις δυο φάσεις και το σύστημα μετατρέπεται σε ομογενές.
- Σε περίπτωση που συνεχίσουμε να προσθέτουμε Α πέρα από το σημείο Δ, το σύστημα παραμένει μονοφασικό και πάλι.



Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι , Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

Καμπύλη διαλυτότητας τριαδικού συστήματος σε $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

- **Ισόθερμος διαλυτότητας τριαδικού συστήματος, καλείται η καμπύλη η οποία διαχωρίζει την ομογενή περιοχή, δηλαδή αυτή της πλήρους διαλυτότητας, από την ετερογενή περιοχή, δηλαδή αυτή της μερικής διαλυτότητας.**
- **Εξαρτάται από τη φύση του συστήματος που εξετάζεται και από τη θερμοκρασία.**



Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας I , Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκεύη-Αντιδραστήρια

- ✓ Χλωροφόρμιο
- ✓ Οξικό οξύ
- ✓ Νερό
- ✓ 11 κωνικές φιάλες 50 mL
- ✓ 3 προχοίδες
- ✓ Παραφίλμ

Μέτρα Ασφαλείας

- ✓ Εργασία στην απαγωγό εστία.
- ✓ Απαραίτητη η χρήση ποδιάς, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών.

Πειραματική πορεία

1. Σε 9 καθαρές και στεγνές κωνικές φιάλες, κατασκευάζουμε μίγματα $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, συνολικού όγκου 10 mL και γραμμομοριακών κλασμάτων νερού, 0,1 η 1^η, 0,2 η 2^η, 0,3 η 3^η0,9 η 9^η.
2. Σε κάθε μια από τις κωνικές φιάλες, προστίθεται αργά και υπό συνεχή ανάδευση, οξικό οξύ από προχοΐδα, μέχρι να γίνει το μίγμα εντελώς διαυγές.
3. Σημειώνεται ο όγκος του οξικού οξέος που χρειάστηκε για την κάθε κωνική.

Να ληφθεί υπόψη ότι ισχύει:

$$\bullet \frac{V_N}{V_X} = \frac{X_N}{X_X} \frac{d_X}{d_N} \frac{M_N}{M_X}$$

$$\bullet V_N + V_X = 10 \text{ mL}$$

Όπου

V_N : ο όγκος του νερού

V_X : ο όγκος CHCl_3

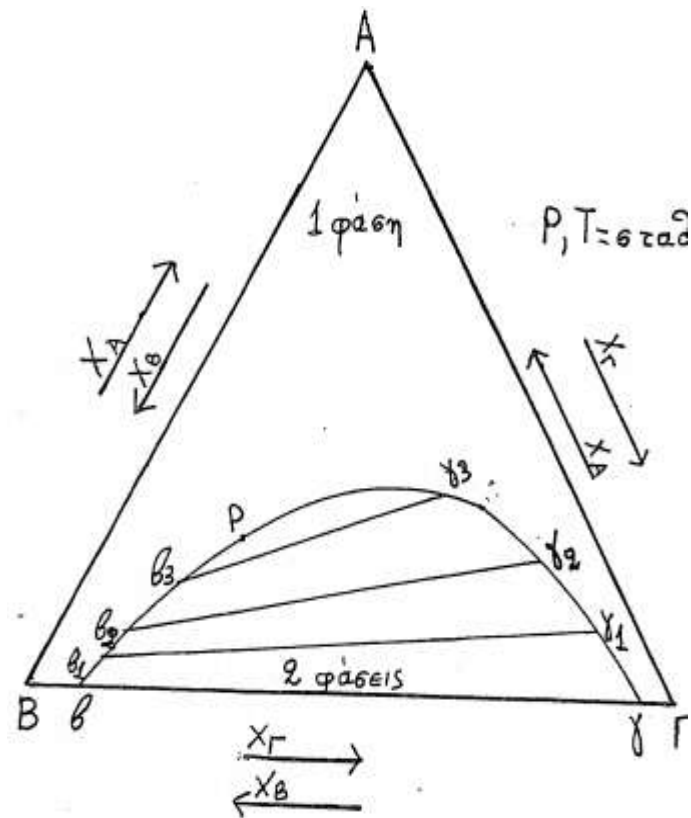
$M_{\text{rCHCl}_3} = 119,38$

$M_{\text{rH}_2\text{O}} = 18$

$d_{\text{CHCl}_3} = 1,489$

$d_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

4. Για τον προσδιορισμό των σημείων β και γ της ισόθερμου, σε δυο καθαρές και στεγνές κωνικές των 50 mL, προσθέτονται στη μια 10 mL CHCl_3 και 10 mL H_2O στην άλλη.
5. Ογκομετρούμε σιγά και με συνεχή ανάδευση την φιάλη που περιέχει 10 mL CHCl_3 , ($X_N=0$) με νερό εως ότου εμφανιστεί η δευτερη φάση. Σημειώνουμε τον όγκο του νερού.
6. Ογκομετρούμε σιγά και με συνεχή ανάδευση την φιάλη που περιέχει 10 mL H_2O , ($X_X=0$) με CHCl_3 εως ότου εμφανιστεί η δεύτερη φάση. Σημειώνουμε τον όγκο του CHCl_3 .



Εικόνα από: Εργαστήριο Φυσικοχημείας I , Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

Μετρήσεις - Αποτελέσματα

5. Υπολογίζονται για κάθε μια από τις φιάλες, τα moles του καθενός από τα τρία συστατικά με βάση τον τύπο:

$$n_i = V_i \cdot d_i / M_{ri}$$

$$M_{r_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 60,05 \quad d_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,05$$

$$M_{r_{\text{CHCl}_3}} = 119,38 \quad d_{\text{CHCl}_3} = 1,489$$

$$M_{r_{\text{H}_2\text{O}}} = 18 \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

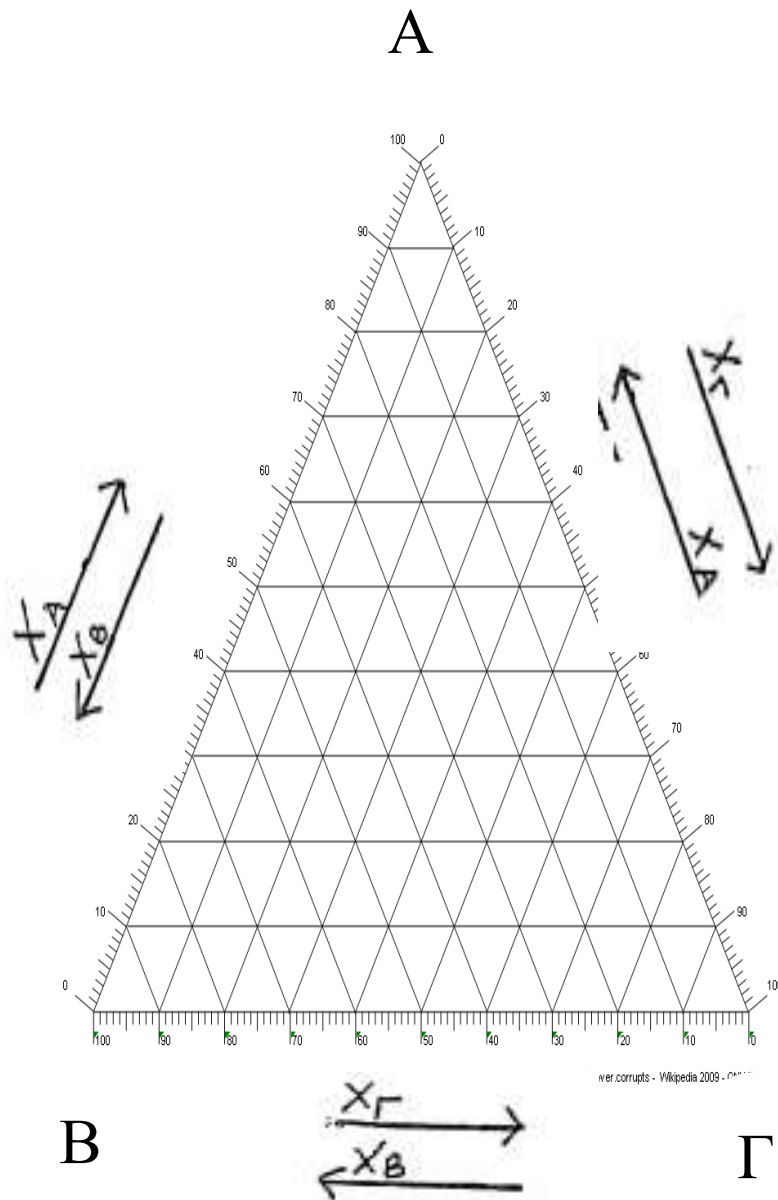
6. Υπολογίζονται για κάθε μια από τις φιάλες, τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών

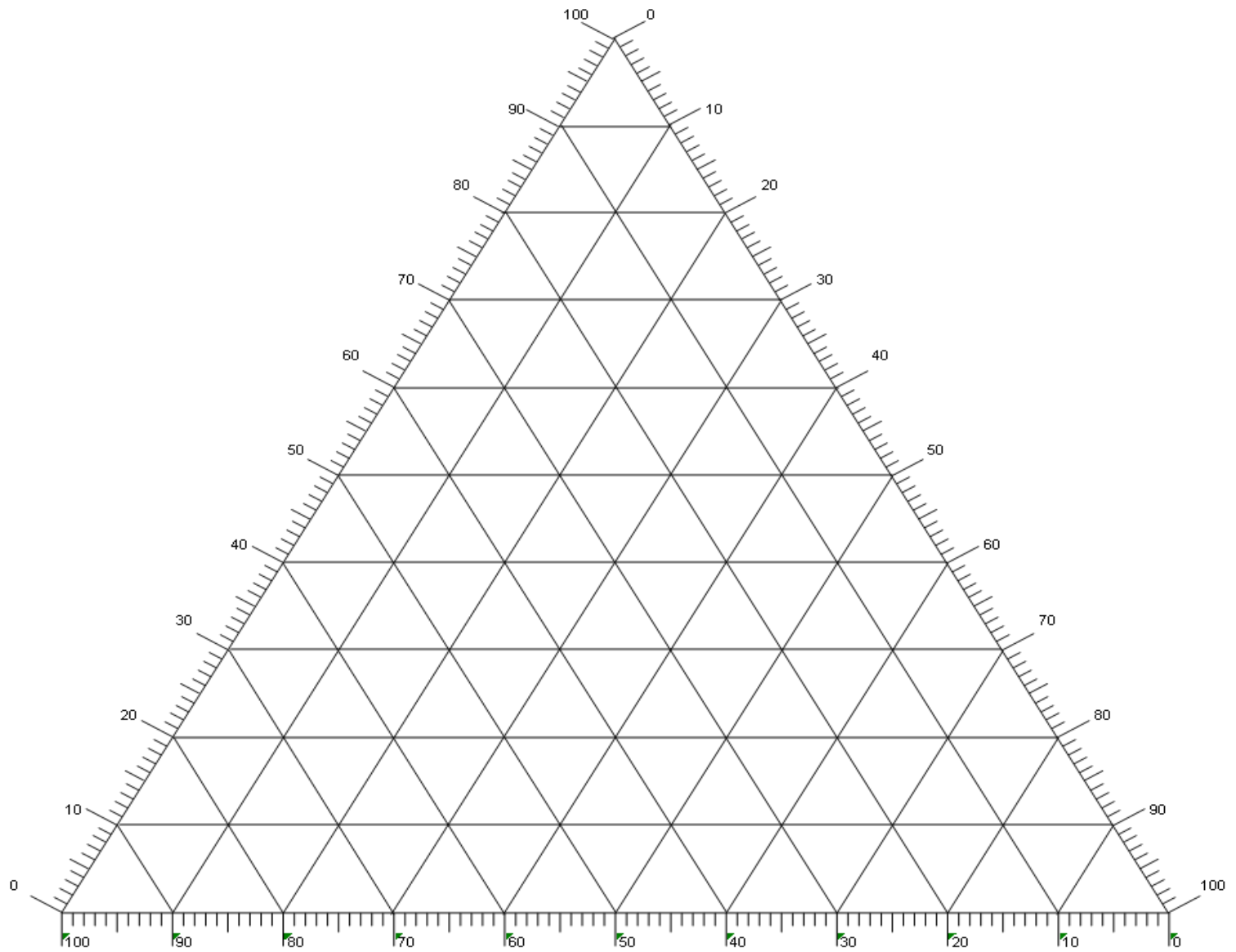
$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} =$$

7. Κατασκευάζεται η ισόθερμος των τριών συστατικών για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τρόπος κατασκευής ισόθερμης

1. Τοποθετώ τα β και γ στην βάση του τριγώνου, (με βάση τα δεδομένα που πήρα από τις κωνικές που περιείχαν μόνο χλωροφόρμιο η μια και μόνο νερό η άλλη, όταν ογκομετρήθηκε η 1^η με νερί και η 2^η με χλωροφόρμιο)
2. Για να τοποθετήσω σημείο M στο εσωτερικό, στο οποίο θα αντιστοιχούν X_A , X_B και X_Γ , παίρνω στην πλευρά ΒΓ, τμήμα ΒΚ ίσο με X_Γ , από το σημείο Κ, φέρνω παράλληλη στην ΑΒ και παίρνω ΚΜ ίσο με X_A . Με τον τρόπο αυτό τοποθετήθηκε το σημείο Μ.





Power corrupts - Wikipedia 2009 - GNU FDL

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι , Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σημειώσεις «Ισορροπίες φάσεων», Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

Ιστολόγια

- <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/>
- http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/74398/mod_resource/content/1/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82.pdf