

δοῦμε μιὰ ἀκόμα θεαματικότερη μεταβολή στα εἶδη τῶν καθημερινῶν ἀναλυτικῶν μεθόδων καί στή μορφή τῶν πληροφοριῶν πού θά μποροῦν νά μᾶς δώσουν.

Παίρνοντας τίς σωστές βάσεις ὁ φοιτητής, μπορεῖ νά προετοιμάζεται καλύτερα καί νά εἶναι ἰκανός νά παρακολουθεῖ τίς συνεχεῖς ἐξελίξεις. Ἡ παρακάτω γενική βιβλιογραφία θά τόν βοηθήσει σ' αὐτή τήν προσπάθεια.

### ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

*Annual Reviews*—a special issue of *Analytical Chemistry*. In even years the literature concerning fundamental techniques is reviewed in all areas of analytical chemistry. In odd years, the literature in selected applied areas is reviewed. These reviews are usually the quickest and easiest way to begin a literature search.

I. M. Kolthoff and P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959 ff. (a continuing collection). An encyclopedic work in many volumes in which experts discuss all fields of analytical chemistry by methods and by applications. This work is the best single source for analytical methods.

C. N. Reilly and R. W. Murray, eds., *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Wiley-Interscience, New York, 1960 ff. A continuing series of reviews of specific areas.

A. Weissberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959 ff. Another multivolume work with discussions in depth. Parts of it have been revised several times.

F. L. J. Sixma and H. Wynberg, *A Manual of Physical Methods in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1964. A condensed version of the theoretical principles of most of the methods covered in this text, as well as experimental procedures.

H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., and J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 5th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1974. Theory, instrumentation, and experimental procedures.

H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1975. A definitive text at the advanced level on noninstrumental methods.

# ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΙ

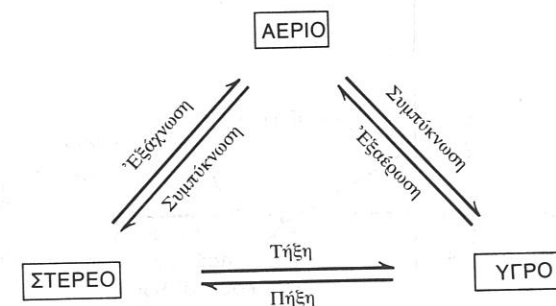
## 2

### ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ

#### 2-1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

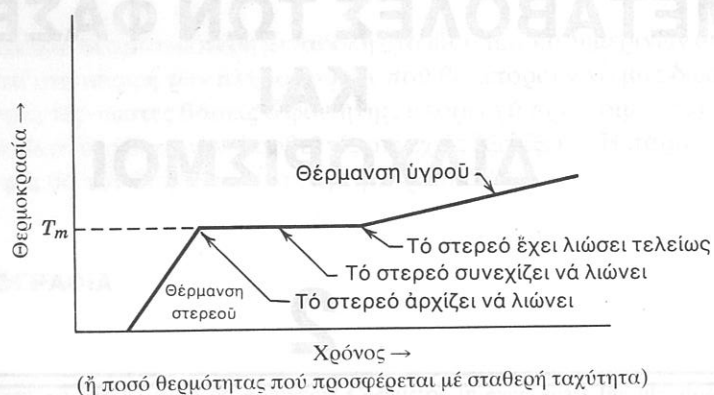
Ἡ μελέτη τῆς χημικῆς ἀνάλυσης ἀρχίζει μέ μιὰ ἀπό τίς παλιότερες παρατηρήσεις — οἱ οὐσίες λιώνουν καί βράζουν σέ ὀρισμένες θερμοκρασίες, ἀλλάζοντας ἔτσι μορφή ἀπό στερεή σέ ὑγρή ἢ ἀπό ὑγρή σέ ἀέρια καί ἀντίστροφα. Ἡ μεταβολή μεταξύ αὐτῶν τῶν καταστάσεων τῆς ὕλης ἢ φάσεων, μᾶς δίνει πληροφορίες πού βοηθοῦν στήν ἀναγνώριση τῆς οὐσίας καί στόν προσδιορισμό τῆς καθαρότητάς της. Ἐπιπλέον, ἐπειδή ὁ μηχανικός διαχωρισμός τῶν δύο φάσεων εἶναι σχετικά ἀπλός, ἡ μελέτη τῆς κατανομῆς μιᾶς οὐσίας μεταξύ δύο φάσεων ἀποτελεῖ τή βάση γιά ὅλες τίς τεχνικές διαχωρισμοῦ.

Ἡ μεταβολή τῶν φάσεων, ὅπως ἀποδίδεται ἀπό τό παρακάτω διάγραμμα, συμβαίνει τόσο μέ ἀπλές καθαρές οὐσίες ἢ στοιχεῖα ὅσο καί μέ μείγματα δύο ἢ περισσότερων οὐσιῶν.



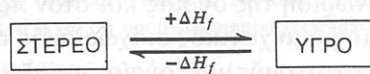
#### 2-2 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΦΑΣΕΩΝ ΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

**Ἴσορροπία Ὑγροῦ—Ἀτμοῦ.** Ὄταν ἓνα στερεό δείγμα θερμαίνεται, ἡ θερμοκρασία του αὐξάνει ὅπως φαίνεται στό Σχήμα 2-1. Σέ μιὰ χαρακτηριστική

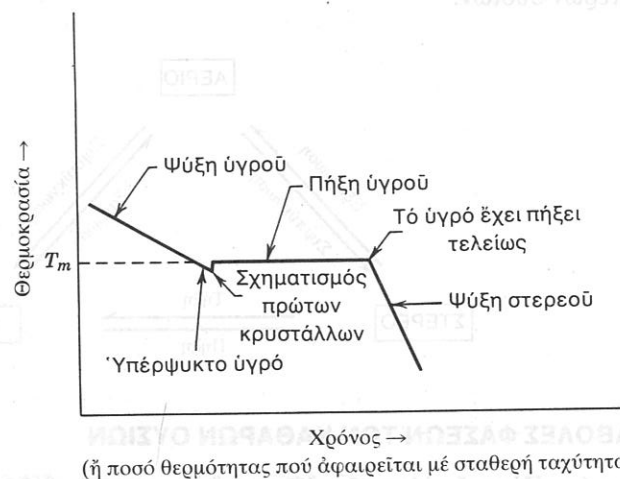


Σχήμα 2-1 Καμπύλη θέρμανσης μιάς καθαρής στερεής ουσίας.

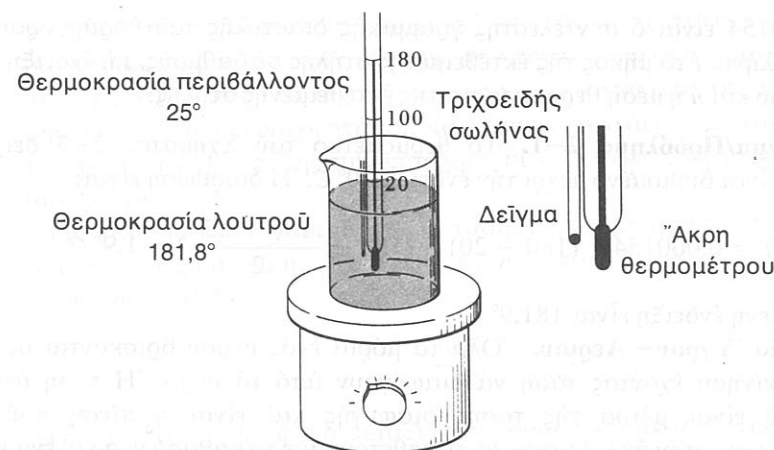
θερμοκρασία τό στερεό αρχίζει να λιώνει και εμφανίζεται μιά ασυνέχεια στην καμπύλη θέρμανσης. Αν η θέρμανση συνεχιστεί, τό στερεό αρχίζει να λιώνει σε σταθερή θερμοκρασία πού είναι γνωστή σαν τό σημείο τήξης (σ.τ.),  $T_m$ . Η έπιπλέον θερμότητα απορροφάται σά λανθάνουσα θερμότητα τήξης, (*latent heat of fusion*)  $\Delta H_f$ , και είναι ή ενέργεια πού χρειάζεται για τή διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος. Όταν τό στερεό λιώσει τελείως, ή θερμοκρασία του υγρού ανεβαίνει και πάλι, αλλά συνήθως όχι με τον ίδιο ρυθμό, γιατί ή θερμοχωρητικότητα του υγρού διαφέρει από εκείνη του στερεού. Με τήν προϋπόθεση ότι στή διάρκεια τής αλλαγής των φάσεων τό σύστημα αναδεύεται, έχουμε αποκατάσταση τής ισορροπίας.



Αν αντιστρέψουμε τή διαδικασία πού περιγράψαμε ψύχοντας ένα καθαρό υγρό, παίρνουμε μιά καμπύλη ψύξης - πού δέν είναι ή αντίστοιχη τής καμπύλης



Σχήμα 2-2 Καμπύλη ψύξης μιάς καθαρής υγρής ουσίας.



Σχήμα 2-3 Άπλή συσκευή για τόν προσδιορισμό του σημείου τήξης.

θέρμανσης (Σχήμα 2-2). Η θερμοκρασία μπορεί να κατέβει κάτω από τό σημείο πήξης (τήξης) χωρίς να εμφανισθούν κρύσταλλοι και τό φαινόμενο είναι γνωστό σαν ύπερψύξη (*supercooling*). Η έκταση τής υπέρψυξης μεταβάλλεται με τή φύση τής ουσίας, τήν ταχύτητα ψύξης, τίς μηχανικές επιδράσεις, όπως ανάδευση και δόνηση και με τήν παρουσία άκαθαρσιών πού μπορούν να γίνουν πυρήνες κρυστάλλωσης.

Τό σημείο τήξης ενός καθαρού στερεού είναι πάντα σταθερό και ακριβές (έκτός από τούς υγρούς κρυστάλλους) και χρησιμεύει στήν ταυτοποίησή του. Αν ή ουσία δέν είναι καθαρή, θά λιώσει μέσα σε μιά περιοχή θερμοκρασιών όπως θά συζητήσουμε αργότερα. Η μεταβολή του όγκου κατά τήν τήξη ή πήξη είναι σχετικά μικρή και συνεπώς ή επίδραση τής πίεσης σχεδόν άμελητέα.

Τά σημεία τήξης προσδιορίζονται συχνά με τήν πολύ άπλή συσκευή του Σχήματος 2-3. Τό δείγμα, πού βρίσκεται σ' ένα τριχοδιαμετρικό λεπτότοιχο σωληνάκι κοντά στο θερμοόμετρο, θερμαίνεται με ρυθμό όχι μεγαλύτερο του  $1^\circ \text{C}$  ανά λεπτό στήν περιοχή του σημείου τήξης (οί τελευταίοι  $10^\circ \text{C}$ ). Υπάρχουν επίσης και πιο πολύπλοκες συσκευές πού προσφέρουν αυξημένη ακρίβεια, ταχύτητα και εύκολία.

Υπάρχουν πολλές πηγές σφαλμάτων σε τέτοιους προσδιορισμούς πού μερικές διορθώνονται εύκολα. Η προσφορά τής θερμότητας πρέπει να γίνεται όμοιομορφα σ' ένα καλά αναδεδυμένο λουτρό, ή παροχή θερμότητας κοντά στο σημείο τήξης να είναι πολύ μικρή και τά τριχοδιαμετρικά σωληνάκια να έχουν πολύ λεπτά τοιχώματα. Η ένδειξη του θερμομέτρου θά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μόνο αν αυτό έχει βαθμολογηθεί κατάλληλα. Η βαθμολογία σ' ένα παγόλουτρο και σε βραστό νερό σε γνωστή πίεση είναι συνήθως ικανοποιητική. Αν ή θερμοκρασία του λουτρού είναι πολύ μεγαλύτερη από τή θερμοκρασία του περιβάλλοντος, θά πρέπει να γίνεται διόρθωση τής ένδειξης του γιατί ή πυκνότητα του υδράργυρου μεταβάλλεται κατά μήκος τής έκτεθειμένης στήλης. Για υδραργυρικά θερμοόμετρα ή διόρθωση  $\Delta T$  είναι

$$\Delta T = 0,000154/(t - n) \quad (2-1)$$



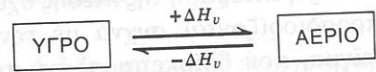
όπου 0,000154 είναι ο συντελεστής γραμμικής διαστολής του υδράργυρου σε γυάλινο σωλήνα,  $l$  τό μήκος της εκτεθειμένης στήλης σε βαθμούς,  $t$  ή ένδειξη του θερμομέτρου και  $n$  ή μέση θερμοκρασία της εκτεθειμένης στήλης.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-1.** Τό θερμοόμετρο του Σχήματος 2-3 δείχνει  $180^\circ C$  και είναι βυθισμένο μέχρι την ένδειξη  $20^\circ C$ . Η διόρθωση είναι:

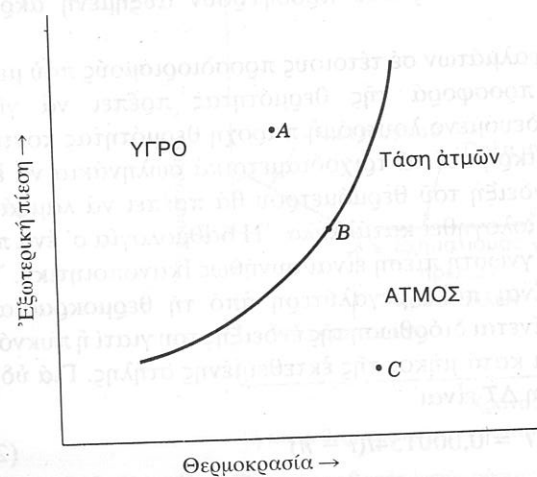
$$\Delta T = 0,000154 \times (180 - 20) \times \left(180 - \frac{180 + 25}{2}\right) = 1,9^\circ C$$

Η διορθωμένη ένδειξη είναι  $181,9^\circ C$ .

**Ίσορροπία Υγρού-Αερίου.** Όλα τὰ μόρια ενός υγρού βρίσκονται σε μιά αδιάκοπη κίνηση έχοντας τάση νά διαφύγουν από τό υγρό. Η τάση ατμών ενός υγρού είναι μέτρο της τάσης διαφυγής και είναι ή πίεση πού θά παρατηρούσαμε στην αέρια φάση, αν τοποθετούσαμε τό καθαρό υγρό σ' ένα κενό δοχείο και τό αφήναμε νά ισορροπήσει. Άν τό δοχείο περιέχει και ένα άλλο αέριο, ή όλική πίεση περιλαμβάνει την τάση ατμών του υγρού και στην περίπτωση αυτή μιλάμε για τή μερικ ή πίεση κάθε συστατικού. Η τάση ατμών ενός υγρού είναι μιά ιδιότητα χαρακτηριστική του υγρού και δέν εξαρτάται από τή σύσταση της αέριας φάσης πού βρίσκεται σ' επαφή με τό υγρό. Όπωςδήποτε, αυτή εξαρτάται από τή σύσταση της υγρής φάσης (βλέπε πιο κάτω). Έπειδή ή τάση ατμών είναι τό αποτέλεσμα των μοριακών κινήσεων, εμείς θά περιμέναμε ν' αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τό Σχήμα 2-4 δείχνει πώς ή τάση ατμών ενός υγρού μεταβάλλεται με τή θερμοκρασία. Άν ή τάση ατμών είναι ίση ή μεγαλύτερη από την εξωτερική πίεση τό υγρό θά βράζει τόσο γρήγορα όσο γρήγορα θά παρέχεται ή λανθάνουσα θερμότητα εξαέρωσης (*latent heat of vaporization*),  $\Delta H_v$ , μέχρις ότου όλο τό υγρό εξατμισθεί ή μέχρις ότου δημιουργηθεί μιά ισορροπία μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης.



Η θερμοκρασία όπου ή τάση ατμών είναι μιά ατμόσφαιρα ( $760 \text{ torr}$ ) είναι τό κανονικό σημείο βρασμού (σ.β.) πάντως, τό σ.β. σε κάθε πίεση δί-



Σχήμα 2-4. Καμπύλη τάσης ατμών για μιά καθαρή υγρή ουσία.

νεται από την καμπύλη του Σχήματος 2-4. Αυτή ή καμπύλη διαχωρίζει επίσης τό διάγραμμα σε δύο περιοχές. Έπάνω από την καμπύλη (π.χ. στό σημείο A) είναι ή περιοχή στην οποία υπάρχει μόνο υγρό, ενώ κάτω από την καμπύλη (π.χ. στό σημείο C) είναι ή περιοχή στην οποία υπάρχει μόνο αέριο. Στό σημείο B και σε όλα τὰ σημεία της καμπύλης συνυπάρχουν οί δύο φάσεις (ή υγρή και ή αέρια) σε ισορροπία.

Γιά καθαρά υγρά ή μεταβολή της τάσης ατμών με τή θερμοκρασία εκφράζεται από την εξίσωση *Clapeyron*, πού ανακαλύφτηκε από τον *Emil Clapeyron* τό 1834.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V} \quad (2-2)$$

όπου  $\Delta V$  είναι ή διαφορά μεταξύ των γραμμομοριακών όγκων της ουσίας στην αέρια και στην υγρή φάση. Έπειδή ό όγκος του υγρού είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με τον όγκο του αερίου, τό  $\Delta V$  θά είναι περίπου ίσο με τό γραμμομοριακό όγκο της ουσίας στην αέρια φάση, δηλ.  $\Delta V \approx V$ . Άν τώρα υποθέσουμε ότι ό ατμός συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο θά ισχύει ή σχέση

$$V = RT/P \quad (R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1})$$

Συνεπώς, ή Έξίσωση 2-2 γίνεται

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \times P$$

ή

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

Άν ολοκληρώσουμε την τελευταία εξίσωση παίρνουμε

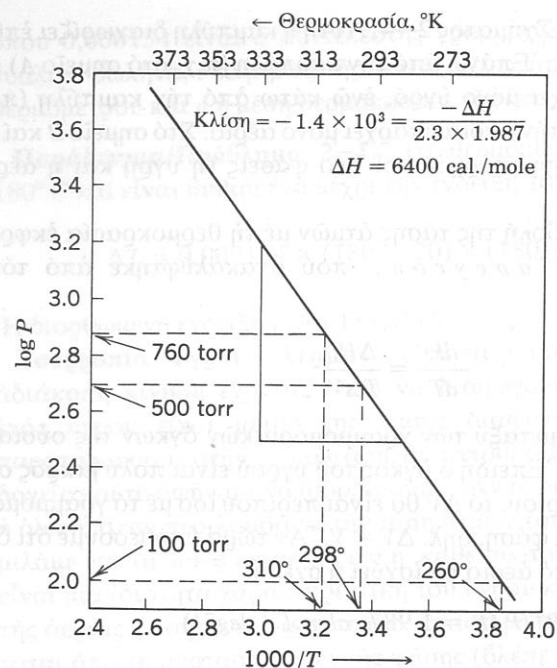
$$\log P = \frac{-\Delta H_v}{2,3RT} + \text{σταθερά} \quad (2-3)$$

ή

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{2,3R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2-4)$$

Σέ μικρή περιοχή θερμοκρασιών ή  $\Delta H_v$  είναι σταθερή και μπορεί νά προσδιορισθεί από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\log P$  έναντι του  $1/T$ , όπως φαίνεται από την Έξίσωση 2-3 (Σχήμα 2-5). (Τά δεδομένα αυτού του σχήματος έχουν ληφθεί από τον Πίνακα 2-1). Από τή στιγμή πού θά υπολογιστεί ή  $\Delta H_v$ , ή Έξίσωση 2-4 είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της τάσης ατμών  $P_2$  σε θερμοκρασία  $T_2$  από τή γνωστή τιμή της  $P_1$  σε μιά άλλη θερμοκρασία  $T_1$ .

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-2.** Ποιά είναι ή θερμοότητα εξαέρωσης και ή τάση ατμών του *n*-πεντανίου στους  $25^\circ C$ ; Τά δεδομένα του Πίνακα 2-1 έχουν παρασταθεί γραφικά στό Σχήμα 2-5, στό οποίο ή κλίση της ευθείας είναι  $-1,4 \times 10^3 \text{ deg}$ . Από την κλίση αυτή προσδιορίζεται ή τιμή της  $\Delta H_v = 6.400 \text{ cal/mole}$ . Από τό ίδιο σχήμα φαίνεται ότι ή τάση ατμών του *n*-πεντανίου σε  $25^\circ C$  ( $1/T = 0,00336$ ) είναι  $500 \text{ torr}$  ή αν χρησιμοποιήσουμε την Έξίσωση 2-4 και τίς τιμές για  $20^\circ C$  θά έχουμε



Σχήμα 2-5 Γραφική παράσταση της τάσης ατμών έναντι της θερμοκρασίας για το *n*-πεντάνιο, σύμφωνα με την Έξισωση 2-3.

$$\log \frac{P_2}{420} = \frac{-6400}{2,303 \times 1,987} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{293} \right)$$

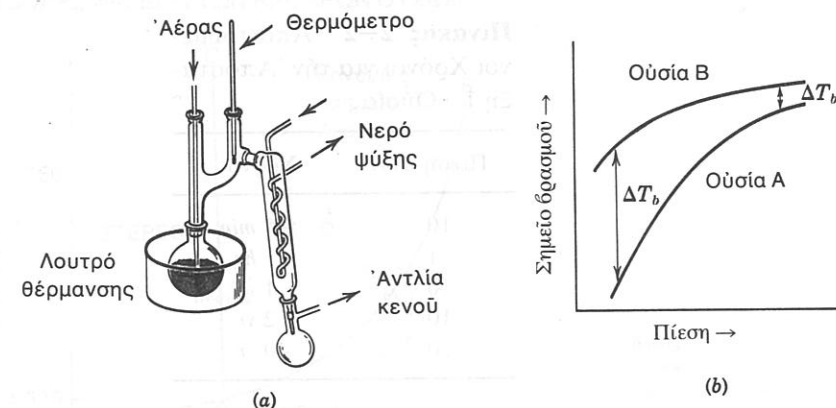
$$\log P_2 - \log 420 = 0,0801$$

$$P_2 = 505 \text{ torr}$$

Πίνακας 2-1 Τάσεις Ατμών των Παραφινών σε Torr\*

Θερμοκρασία (°C)	<i>n</i> -πεντάνιο	<i>n</i> -έξάνιο	<i>n</i> -έπτάνιο	<i>n</i> -οκτάνιο
0° C	183	40	11	3
10	282	70	21	6
20	420	120	36	10
30	611	170	58	18
40	873	280	92	31
50	1193	410	141	49
60	1605	565	209	78
70	2119	770	302	118
80	2735	1050	427	175
90	3498	1390	589	253
100	4410	1840	795	354
110	—	—	1047	482
120	—	—	1367	646
130	—	—	—	859

\* 1 torr = 1 mm Hg.



Σχήμα 2-6 (α) Συσκευή απόσταξης με ελαττωμένη πίεση. (β) Επίδραση της πίεσης στα σημεία βρασμού των δύο συστατικών που πρόκειται να διαχωριστούν.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-3** Ποιο είναι το σημείο βρασμού του *n*-πεντανίου στα (i) 760 torr και (ii) 100 torr; Από την Έξισωση 2-4 και τις τιμές για τους 40° C, έχουμε

$$\log \frac{760}{873} = \frac{-6400}{2,303 \times 1,987} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{313} \right)$$

$$T_b = 309^\circ \text{ K } (36^\circ \text{ C}) \text{ σε } 760 \text{ torr}$$

Επίσης, αν χρησιμοποιήσουμε τις τιμές για τους 0° C. θα έχουμε για τα 100 torr

$$\log \frac{100}{183} = \frac{-6400}{2,303 \times 1,987} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{273} \right)$$

$$T_b = 260^\circ \text{ K } (-13^\circ \text{ C}) \text{ σε } 100 \text{ torr}$$

Από το Σχήμα 2-5 τα αντίστοιχα σ.β. είναι 310° και 260° C.

Σε χαμηλές πιέσεις το σ.β. είναι χαμηλότερο και μεταβάλλεται γρηγορότερα με τη μεταβολή της πίεσης. Ένωσεις που είναι ευαίσθητες σε ψηλές θερμοκρασίες, συνήθως αποσταζονται σε θερμοκρασίες κατώτερες από τα κανονικά σ.β. τους με ελάττωση της πίεσης, σε συσκευές όπως του Σχήματος 2-6. Ένα μείγμα από ουσίες A και B που τα σ.β. τους δίνονται στο Σχήμα 2-6, διαχωρίζονται εύκολοτερα με απόσταξη σε χαμηλή πίεση διότι εκεί η διαφορά στα σ.β. είναι μεγαλύτερη. Ο βαθμός ελάττωσης της πίεσης στις αποστάξεις με κενό περιορίζεται από τη διάρκεια απόσταξης, γιατί σε χαμηλές πιέσεις έχουμε ελάττωση της ταχύτητας εξαέρωσης. Στόν Πίνακα 2-2 δίνονται οι χρόνοι που απαιτούνται για την απόσταξη 1 g ουσίας σε διάφορες πιέσεις.

**Ίσορροπία Στερεού-Αερίου.** Η τάση διαφυγής ενός μορίου σ' ένα στερεό είναι συνήθως πολύ μικρότερη συγκρινόμενη μ' εκείνη σ' ένα υγρό. Πάντως υπάρχει κάποια τάση ατμών (περίπου  $10^{-26}$  torr για το μεταλλικό μόλυβδο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), που εξαρτάται με τον ίδιο τρόπο από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Clapeyron

$$\log P = \frac{-\Delta H_s}{2,3RT} + \text{σταθερά} \quad (2-5)$$

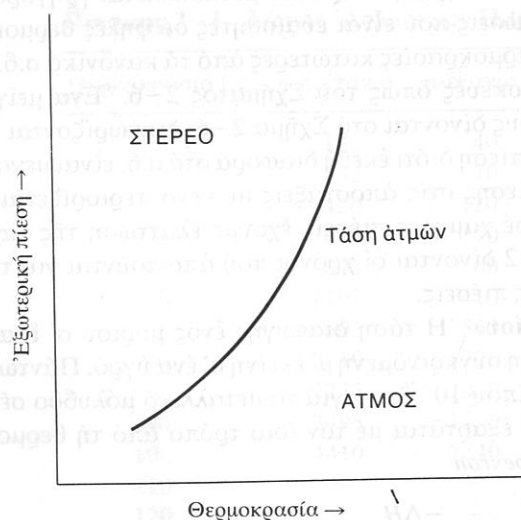


**Πίνακας 2-2** 'Απαιτούμενοι Χρόνοι για τήν 'Απόσταξη 1 g Ουσίας

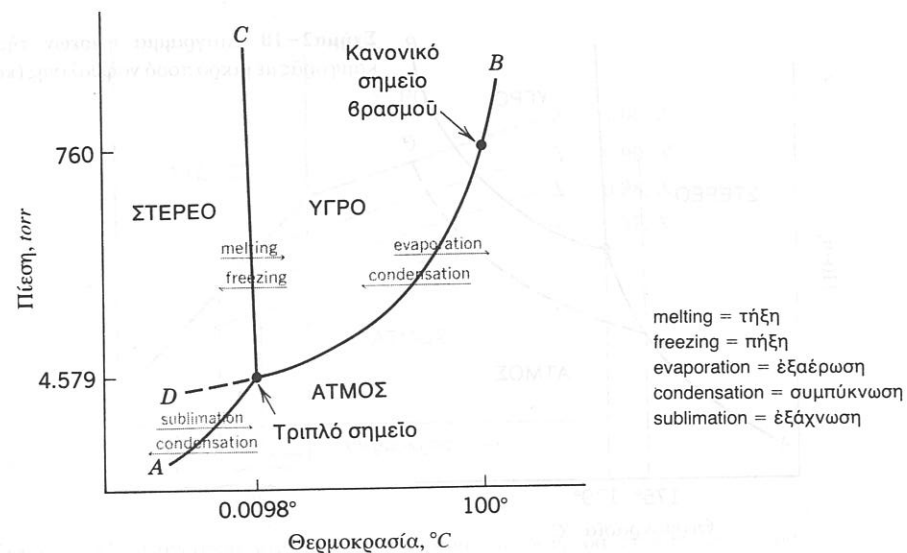
Πίεση, Torr	Χρόνος
10	0,5 min
1	1 hr
10 <sup>-1</sup>	1 wk
10 <sup>-2</sup>	2 yr
10 <sup>-3</sup>	40 yr

όπου  $\Delta H_s$  είναι η λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης (*latent heat of sublimation*). Η μεταβολή της τάσης των ατμών ενός στερεού με τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 2-7. Σύγκριση της καμπύλης του Σχήματος 2-7 με εκείνη του Σχήματος 2-4 δείχνει ότι η πρώτη είναι πιό άπτομη.

**Διάγραμμα Φάσεων.** Είναι εύκολο ν' ανακεφαλαιώσουμε τους τρεις τύπους των μεταβολών των φάσεων σ' ένα απλό διάγραμμα, που λέγεται *διάγραμμα φάσεων*. Στο Σχήμα 2-8 δίνεται τό διάγραμμα φάσεων του νερού. Η καμπύλη A διαχωρίζει τις περιοχές στις οποίες υπάρχει τό στερεό και ό ατμός, δίνει δέ τήν τάση ατμών του στερεού σά συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αν ή πίεση πάνω από τό στερεό είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στήν καμπύλη A, τό στερεό θά εξαχνωθεί. Αν ή πίεση είναι μεγαλύτερη ό ατμός θά συμπυκνωθεί. Επίσης, ή καμπύλη B διαχωρίζει τις περιοχές του ύγρου και του ατμού και δείχνει πώς μεταβάλλεται ή τάση ατμών του ύγρου με τη θερμοκρασία. Η διακοπτόμενη προέκταση αυτής της γραμμής (καμπύλη D) δίνει τήν τάση ατμών του υπέρψυκτου ύγρου, αν υπάρχει. Η καμπύλη C δίνει τό σ.τ. σά συνάρτηση της πίεσης και είναι σχεδόν μιά κάθετη γραμμή με άρνητική κλίση, επειδή τό νερό κατά τήν πήξη του διαστέλλεται έλαφρά.



**Σχήμα 2-7** Καμπύλη τάσης ατμών για μιά καθαρή στερεή ουσία.

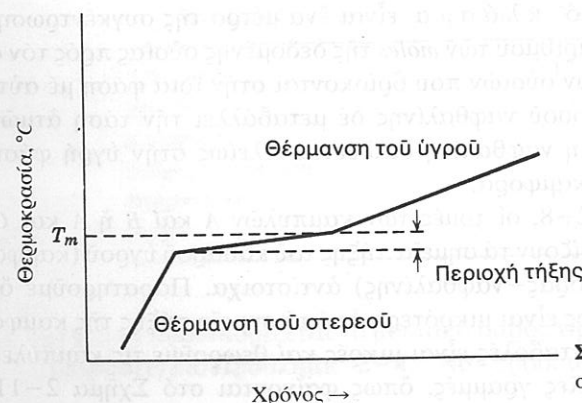


**Σχήμα 2-8** Διάγραμμα φάσεων του νερού (όχι σέ κλίμακα).

Γιά μιά δεδομένη θερμοκρασία και πίεση τό διάγραμμα φάσεων δείχνει ποιά φάση ή ποιές φάσεις υπάρχουν σέ ισορροπία. Αν ό συνδυασμός της πίεσης και της θερμοκρασίας βρίσκεται πάνω στήν καμπύλη, δύο φάσεις θά συνυπάρχουν σέ ισορροπία. Οί τρεις καμπύλες τέμνονται σέ ένα μόνο σημείο, τό *τριπλό σημείο*, όπου και οί τρεις φάσεις συνυπάρχουν σέ ισορροπία.

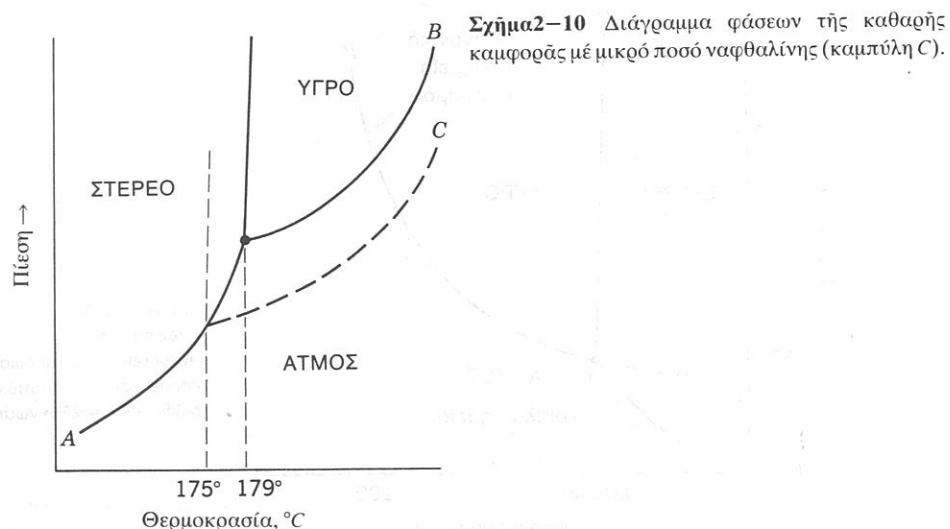
**2-3 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ**

**Ισορροπία Στερεού-Υγρού.** Τό σημείο τήξης μιάς καθαρής ουσίας είναι ορισμένο, δηλ. ή όλη μετάβαση από τό στερεό στό ύγρό γίνεται σέ μιά μόνο θερμοκρασία. (Στήν πράξη, ή θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά τήν τήξη από 0,5 ως 1° C.) Αν ή ουσία δέν είναι καθαρή (π.χ. ένα μείγμα), ή θερμοκρασία τήξης μεταβάλλεται περισσότερο (Σχήμα 2-9). Συγκρίνοντας τό Σχήμα 2-9 με τό Σχήμα 2-1, βλέπουμε ότι τό σ.τ. της άκάθαρης ουσίας είναι χαμηλότερο από της καθαρής και ή περιοχή τήξης μεγαλύτερη.



**Σχήμα 2-9** Καμπύλη θέρμανσης ενός στερεού μείγματος.

(ή προσφερόμενο ποσό θερμότητας με σταθερή ταχύτητα)



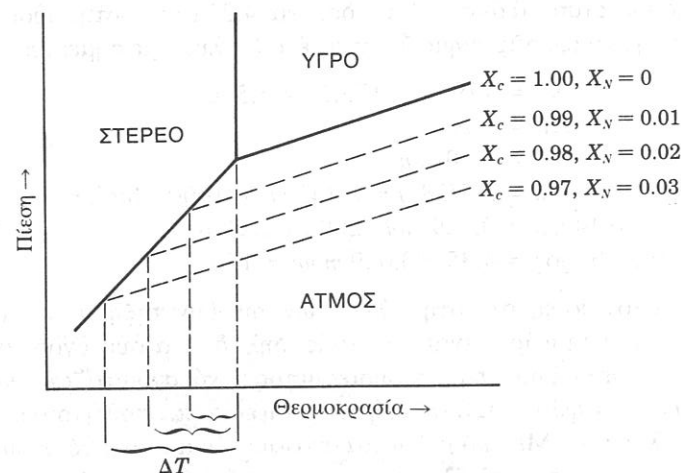
Σχήμα 2-10 Διάγραμμα φάσεων της καθαρής καμφοράς με μικρό ποσό ναφθαλίνης (καμπύλη C).

**Σημεία Πήξης Μειγμάτων.** Όσο κι αν φαίνεται παράξενο θα μελετήσουμε τα σημεία πήξης μειγμάτων με τη βοήθεια των καμπυλών τάσης ατμών. Θεωρούμε ένα μεμονωμένο σύστημα που αποτελείται από καμφορά σε στερεή και υγρή κατάσταση με σημείο πήξης  $179^\circ\text{C}$ . Οι καμπύλες της τάσης των ατμών για το σύστημα της καθαρής καμφοράς είναι οι γραμμές A και B στο Σχήμα 2-10. Στο παραπάνω σύστημα προσθέτουμε ένα μικρό ποσό ναφθαλίνης, που διαλύεται στην υγρή καμφορά. Η συγκέντρωση των μορίων της καμφοράς στην επιφάνεια του υγρού είναι τώρα μικρότερη. Συνεπώς η ταχύτητα εξαέρωσης της υγρής καμφοράς και η τάση των ατμών της ελαττώνονται ανάλογα. Η διακοπτόμενη γραμμή C του Σχήματος 2-10 δίνει την τάση ατμών της υγρής καμφοράς, που περιέχει ένα μικρό ποσό ναφθαλίνης. Η μετατόπιση της καμπύλης C από την καμπύλη B ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1887 από τον *F.M. Raoult* και εκφράζεται από το νόμο του *Raoult*, ο οποίος συνδέει την τάση ατμών,  $P_c$ , του διαλύτη (στην προκειμένη περίπτωση της καμφοράς) σ' ένα διάλυμα, με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη,  $P_c^\circ$ , και το γραμμομοριακό κλάσμα,  $X_c$ , του διαλύτη στο διάλυμα, δηλ:

$$P_c = X_c P_c^\circ \quad (2-6)$$

Τό γραμμομοριακό κλάσμα είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσης και ισούται με τό πηλίκο του αριθμού των *moles* της δεδομένης ουσίας προς τόν όλικό αριθμό των *moles* όλων των ουσιών που βρίσκονται στην ίδια φάση με αυτή. Η προσθήκη ενός μικρού ποσού ναφθαλίνης δέ μεταβάλλει την τάση ατμών της στερεής καμφοράς, γιατί η ναφθαλίνη διαλύεται τελείως στην υγρή φάση και αφήνει καθαρή τη στερεή καμφορά.

Όπως και στο Σχήμα 2-8, οι τομές των καμπυλών A και B ή A και C του Σχήματος 2-10, προσδιορίζουν τά σημεία πήξης του καθαρού υγρού (καμφοράς) και του μείγματος (καμφοράς-ναφθαλίνης) αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι τό σημείο πήξης του μείγματος είναι μικρότερο από τό σημείο πήξης της καμφοράς. Για άραια διαλύματα οι μεταβολές είναι μικρές και θεωρούμε τις καμπύλες του Σχήματος 2-10 σαν ευθείες γραμμές, όπως φαίνονται στο Σχήμα 2-11. Τό



Σχήμα 2-11 Διάγραμμα φάσεων της καμφοράς με διάφορα προστιθέμενα ποσά ναφθαλίνης.

προφανές συμπέρασμα είναι ότι, η μεταβολή του σημείου πήξης,  $\Delta T$ , είναι ανάλογη με τό ποσό της προστιθέμενης ναφθαλίνης. Αν εκφράσουμε τη συγκέντρωση σε γραμμομοριακότητα κατά βάρος (*molarity*: moles ουσίας σε 1000 g διαλύτη) ή σταθερά αναλογίας καλείται σταθερά μοριακής ταπείνωσης του σημείου πήξης ή κρουσκοπική σταθερά,  $K_f$ . Για άραια διαλύματα ή άπλη εξίσωση που περιγράφει την παραπάνω συμπεριφορά είναι:

$$\Delta T_f = K_f m \quad (2-7)$$

όπου  $m$  ή γραμμομοριακότητα της ουσίας. Η τιμή της  $K_f$ , εξαρτάται μόνο από τη φύση του διαλύτη και όχι από τη φύση της ουσίας. Τιμές της  $K_f$  για όρισμένους διαλύτες δίνονται στον Πίνακα 2-3. Αν γνωστό βάρος ουσίας διαλυθεί σε γνωστό βάρος διαλύτη, ο πειραματικός προσδιορισμός της ταπείνωσης του σημείου πήξης επιτρέπει τόν προσδιορισμό της γραμμομοριακότητας ( $m$ ) (Εξίσωση 2-7), από

Πίνακας 2-3 Κρουσκοπικές σταθερές

Διαλύτης	Σημείο πήξης, °C	$K_f$ , deg/mole
Όξινο όξύ	17	-3.9
Βενζόλιο	5.4	-5.12
Καμφορά	179	-38.0
Διβρωμοαιθυλένιο	10.1	-11.8
Ναφθαλίνη	80	-6.8
Νερό	0	-1.86

την οποία προσδιορίζεται τό μοριακό βάρος της ουσίας.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-4.** Νά προσδιοριστεί τό μοριακό βάρος μιάς



Άγνωστης ουσίας από τα ακόλουθα δεδομένα: 4,35 g άγνωστης ουσίας διαλύονται σε 200 g ύγρης καμφοράς σχηματίζοντας ένα διάλυμα με σημείο πήξης 173,5° C.

$$\Delta T_f = 179,0^\circ - 173,5^\circ = 5,5^\circ \text{ C}$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$5,5 = 38,0 \times m$$

$$m = 5,5/38,0 = 0,145 \text{ mole}/1000 \text{ g διαλύτη}$$

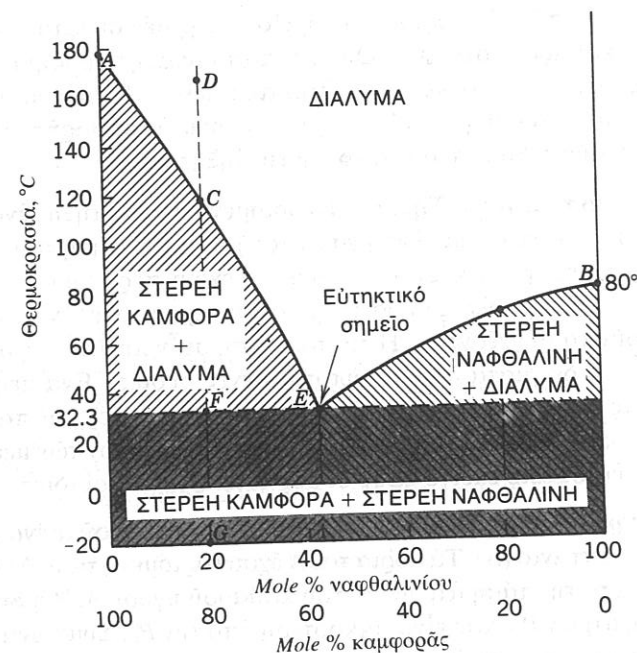
$$0,145/5 = 0,029 \text{ mole}/200 \text{ g διαλύτη}$$

$$\text{Μοριακό βάρος} = 4,35 \text{ g}/0,029 \text{ mole} = 150$$

Πρέπει να τονίσουμε ότι, στη μελέτη των σημείων πήξης των μειγμάτων υποθέτουμε ότι η ύγρη φάση είναι ομογενής, δηλ. ότι τα δύο υγρά αναμιγνύονται πλήρως. Αντίθετα δύο στερεές ουσίες μπορεί να σχηματίζουν και ετερογενή φάση. Μιά στερεή φάση της οποίας η σύσταση είναι παντού ή ίδια καλείται σ τ ε ρ ε ό δ ι α λ υ μ α . Μερικά μείγματα στερεών είναι ικανά να σχηματίζουν ομογενή στερεά διαλύματα, ενώ άλλα παραμένουν σά μείγματα δύο καθαρών στερεών φάσεων.

**Μείγματα χωρίς Στερεά Διαλύματα.** Αν ξεκινήσουμε με καθαρή ναφθαλίνη (σ.τ. 80° C) και προσθέσουμε σ' αυτή καμφορά, το αποτέλεσμα είναι τό ίδιο μ' εκείνο της προσθήκης ναφθαλίνης σέ καθαρή καμφορά. Τα δύο αυτά αποτελέσματα συνδυάζονται στο Σχήμα 2-12, στο οποίο τό σημείο τήξης παριστάνεται γραφικά έναντι της σύστασης επί τοις % σέ moles της ύγρης φάσης. Η έρμηγνεία του διαγράμματος αυτού είναι ή έξής:

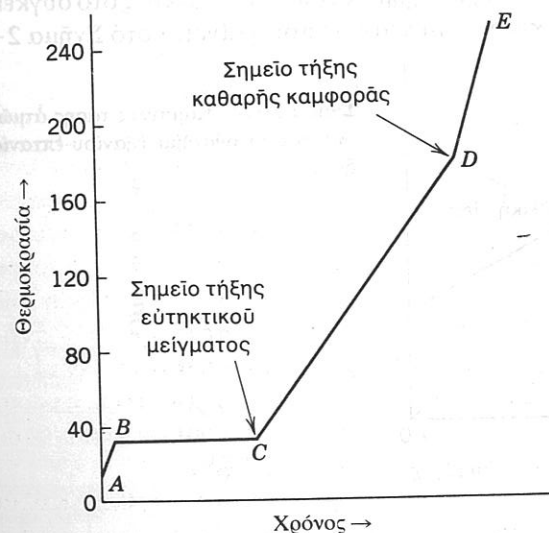
1. Τά σημεία τήξης των καθαρών συστατικών δίνονται από τά σημεία A και B στους αντίστοιχους άξονες.
2. Η καμπύλη AE δίνει τά άρχικά σημεία πήξης της καμφοράς πού περιέχει διάφορα ποσά ναφθαλίνης. Για παράδειγμα, ένα υγρό μείγμα πού περιέχει 20% ναφθαλίνη άρχίζει νά πήξει στους 117° C (σημείο C της καμπύλης AE).
3. Η καμπύλη BE δίνει τά άρχικά σημεία πήξης της ναφθαλίνης πού περιέχει διάφορα ποσά καμφοράς.
4. Οί καμπύλες AE και BE τέμνονται σ' ένα σημείο E, πού δίνει τή σύσταση του μείγματος πού έχει τό μικρότερο δυνατό σημείο πήξης και καλείται ε υ τ η κ τ ι κ ό σ η μ ε ι ο (eutectic point).
5. Αν ένα υγρό μείγμα πού περιέχει 20% ναφθαλίνης (σημείο D) ψυχθεί (καμπύλη DC), θά έμφανισθούν κρύσταλλοι καθαρής καμφοράς όταν ή θερμοκρασία φθάσει τούς 117° C. Επιπλέον ψύξη θά έχει σάν αποτέλεσμα τή στερεοποίηση μεγαλύτερου ποσού καθαρής καμφοράς. Η ύγρη φάση συνεπώς, άρχίζει νά έμπλουτίζεται σέ ναφθαλίνη και τό σημείο πήξης της έλαττώνεται κατά μήκος της καμπύλης CE. Στο σημείο E (πού αντιστοιχεί έλαττώνεται κατά μήκος της καμπύλης CE. Στο σημείο E (πού αντιστοιχεί στην εϋτηκτική σύσταση) τό υγρό πού έχει απομείνει άρχίζει νά πήξει. Όταν όλο τό υγρό έχει πήξει, ή σύσταση του στερεού πρέπει νά είναι φυσικά ή ίδια με τή σύσταση του άρχικού υγρού μείγματος (20% ναφθαλίνη σέ καμφορά). Με περισσότερη ψύξη τό στερεό ακολουθεί τή γραμμή FG.
6. Θέρμανση ενός μείγματος στερεών πού περιέχει 20% ναφθαλίνη θ' ακολουθήσει τήν αντίστροφη πορεία από εκείνη πού αναφέραμε προηγούμενα (στάδιο 5). Σε θερμοκρασία 32,3° C τό εϋτηκτικό μείγμα των στερεών (58%



Σχήμα 2-12 Διάγραμμα σημείου τήξης-σύστασης για σύστημα καμφοράς-ναφθαλίνης.

καμφορά και 42% ναφθαλίνη) θά λιώσει μέχρις ότου νά μή μείνει καθόλου στερεή ναφθαλίνη. Στη διάρκεια της τήξης του εϋτηκτικού μείγματος ή θερμοκρασία θά παραμείνει σταθερή και ίση με 32,3° C. Όταν ή υπόλοιπη καμφορά λιώσει, έλαττώνεται σταδιακά ή συγκέντρωση της ναφθαλίνης στο υγρό τήγμα και συνεπώς άνεβαίνει ή θερμοκρασία τήξης κατά μήκος της καμπύλης EC. Η καμπύλη θέρμανσης γι' αυτή τήν πορεία δίνεται στο Σχήμα 2-13.

7. Ένα εϋτηκτικό μείγμα έχει ένα όρισμένο σημείο τήξης και ένα όρισμένο ση-



Σχήμα 2-13 Καμπύλη θέρμανσης για ένα στερεό δείγμα, πού περιέχει 20 mole % ναφθαλίνη και 80 mole % καμφορά.

μείο πήξης. Συνεπώς, ένα όρισμένο σημείο πήξης δέν συνεπάγεται όπωσδήποτε και ένα καθαρό συστατικό. Όπωσδήποτε όμως, ή προσθήκη ενός μικρού ποσού ενός άλλου συστατικού στό εϋτηκτικό μείγμα θά άνεβάσει τό σημείο τήξης του, ένώ ή προσθήκη ενός μικρού ποσού μιάς καθαρής ούσιας σέ μιά άλλη καθαρή ούσια θά κατεβάσει τό σημείο τήξης της.

**Ταυτοποίηση από τά Σημεία Τήξης.** Τό όρισμένο σημείο τήξης ενός καθαρού συστατικού χρησιμοποιείται σάν ένα μέσο για τήν ταυτοποίησή του. Πάντως, οί συνηθισμένες καθαρές οργανικές ενώσεις σπάνια έχουν περιοχή τήξης μικρότερη από 0,3 ως 0,5° C. Έτσι, πολλές ενώσεις μπορεί νά έχουν σχεδόν τά ίδια σημεία τήξης και μπορούν νά συγχέονται. Η ταυτοποίηση στην περίπτωση αυτή μπορεί νά γίνει μέ καθαρά δείγματα από τίς ύποτιθέμενες ούσιες. Ένα μέρος από τίς άγνωστες ενώσεις αναμιγνύεται μέ κάθε μιά από τίς γνωστές και παίρνουμε τό σημείο τήξης του κάθε μείγματος. Τό σημείο τήξης όλων αυτών των μειγμάτων θά είναι μικρότερο, έκτός από εκείνο όπου οί δύο ενώσεις είναι οί ίδιες.

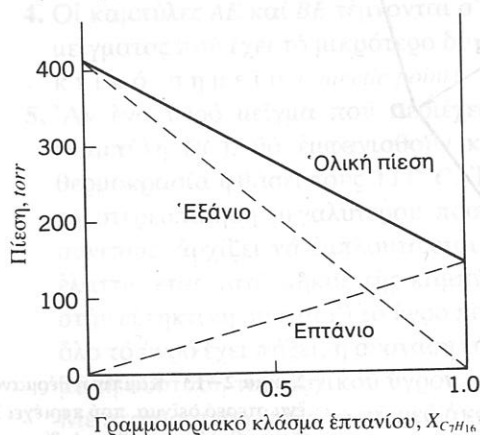
**Ίσορροπία Ύγρου-Άτμου για Δυναδικά Μείγματα.** Θεωρούμε ένα μείγμα από *n*-έξανιο (A) και *n*-έπτάνιο (B). Τά μόρια του A έχουν όρισμένη τάση άτμών  $P_A$ , που είναι μικρότερη από τήν τάση άτμών  $P_A^0$  του καθαρού ύγρου A. Όμοια τά μόρια του B έχουν τάση άτμών  $P_B$ , που είναι μικρότερη από τήν  $P_B^0$ . Σύμφωνα μέ τό νόμο του Raoult (Έξίσωση 2-6) θά έχουμε:

$$P_A = X_A P_A^0 \quad (2-8)$$

$$P_B = X_B P_B^0 \quad (2-9)$$

$$P = P_A + P_B = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 \quad (2-10)$$

όπου  $X_A$  και  $X_B$  είναι τά γραμμομοριακά κλάσματα των A και B στό διάλυμα και  $P$  είναι ή όλική πίεση στην άερια φάση πάνω από τό υγρό. Ό νόμος αυτός ισχύει μόνο για ή δ α ν ι κ ά δ ι α λ ύ μ α τ α · μέ άλλα λόγια, ένα διάλυμα είναι ιδανικό όταν ύπακούει στό νόμο του Raoult. Ίδανική συμπεριφορά παρατηρείται κυρίως σέ μείγματα ούσιων που έχουν χημικές όμοιότητες, όπως στό συγκεκριμένο παράδειγμα του *n*-εξανίου και του *n*-επτανίου που φαίνεται στό Σχήμα 2-14.



Σχήμα 2-14 Καμπύλες τάσης άτμών-σύστασης για τό σύστημα έξανίου-έπτάνιου στους 50° C.

Πολύ συχνά, οί γραμμικές σχέσεις των Έξισώσεων 2-8 και 2-9 ισχύουν μόνο για πολύ άραιά διαλύματα και κυρίως για τό συστατικό μέ τή μεγαλύτερη άναλογία, δηλ. τό διαλύτη. Σ' αυτή τήν περίπτωση ή τάση άτμών της διαλυμένης ούσιας,  $P_A$ , συνήθως ύπακούει στό νόμο του Henry, που διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον William Henry τό 1804.

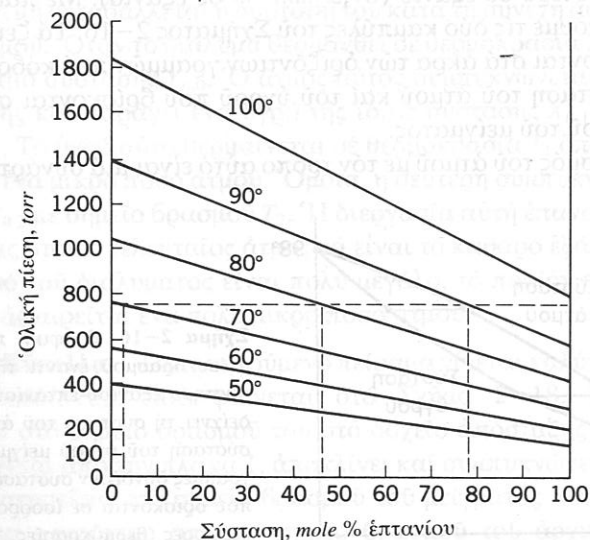
$$P_A = kX_A \quad (2-11)$$

όπου  $k$  είναι μιά έμπειρική σταθερά που προσδιορίζεται στην περιοχή που τό  $X_A$  προσεγγίζει τό μηδέν.

Τά δεδομένα του Σχήματος 2-14 αναφέρονται σέ μιά σταθερή θερμοκρασία. Στο Σχήμα 2-15 γίνεται ή γραφική παράσταση της όλικής τάσης άτμών ενός μείγματος *n*-εξανίου και *n*-επτανίου έναντι της σύστασης του μείγματος. Η όμάδα των καμπυλών δείχνει τήν επίδραση της θερμοκρασίας. Η τομή κάθε καμπύλης μέ τήν όριζόντια διακοπτόμενη γραμμή στά 760 torr δίνει τό σημείο βρασμού του αντίστοιχου μείγματος. Συνεπώς, ένα διάλυμα μέ 2,5 mole % έπτάνιο θά βράζει στους 70° C, μέ 46 mole % έπτάνιο θά βράζει στους 80° C και μέ 78 mole % έπτάνιο θά βράζει στους 90° C. Αν στό Σχήμα 2-15 είχαμε μιά μεγαλύτερη όμάδα καμπυλών θά μπορούσαμε νά βρούμε τό σημείο βρασμού κάθε μείγματος *n*-εξανίου και *n*-επτανίου.

Περισσότερες πληροφορίες μπορούμε ν' αποκτήσουμε από τή γραφική παράσταση του σημείου βρασμού έναντι της σύστασης του μείγματος σέ μιά σταθερή πίεση 760 torr. Επίσης στό σημείο αυτό είναι άπαραίτητο νά εξετάσουμε τή σύσταση του άτμου που διαφεύγει από τό διάλυμα. Αν  $X_A$  και  $X_B$  είναι τά γραμμομοριακά κλάσματα στην ύγρη φάση και  $Y_A$ ,  $Y_B$  τά γραμμομοριακά κλάσματα στον άτμό του έξανίου και έπτάνιου αντίστοιχα, ύπάρχουν οί ακόλουθες άπλές σχέσεις μεταξύ της μερικής πίεσης και της σύστασης:

$$\frac{P_A}{P_T} = Y_A \quad \text{και} \quad \frac{P_B}{P_T} = Y_B \quad (2-12)$$



Σχήμα 2-15 Επίδραση της θερμοκρασίας στην όλική τάση άτμών για ένα μείγμα έξανίου-έπτάνιου.



Ο λόγος  $P_A/P_B$  από τις Έξισώσεις 2-8 και 2-9 γράφεται:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{Y_A}{Y_B} = \frac{X_A P_A^0}{X_B P_B^0} = \alpha \frac{X_A}{X_B} \quad (2-13)$$

όπου το  $\alpha$  καλείται σχετική πτητικότητα του  $A$  προς το  $B$  και ισούται με το λόγο  $P_A^0/P_B^0$ . Αν το συστατικό  $A$  είναι πτητικότερο του  $B$ , τότε  $P_A^0 > P_B^0$  και συνεπώς ο λόγος  $Y_A/Y_B$  πρέπει να είναι μεγαλύτερος από το λόγο  $X_A/X_B$ . Αυτή είναι η βασική αρχή της κλασματικής απόσταξης, δηλ. στη διάρκεια του βρασμού του διαλύματος ο ατμός εμπλουτίζεται με το περισσότερο πτητικό συστατικό.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-5.** Ποιά είναι η σύσταση του ατμού που βρίσκεται σε ισορροπία με υγρό που περιέχει 46 mole % έπτανιο και 54 mole % ξζάνιο στο σημείο βρασμού του μείγματος;

Από το Σχήμα 2-15 φαίνεται ότι το μείγμα βράζει στους  $80^\circ \text{C}$ .

Η τάση ατμών του ξζανίου είναι:  $X_A P_A^0 = 0,54 \times 1050 = 567 \text{ torr}$

Η τάση ατμών του έπτανιου είναι:  $X_B P_B^0 = 0,46 \times 427 = 193 \text{ torr}$

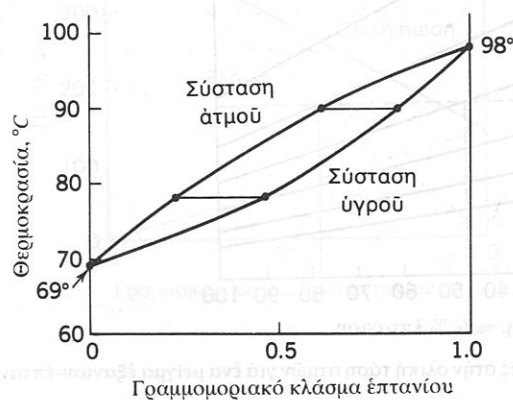
Η σύσταση του ατμού είναι:  $\frac{567}{760} \times 100 = 74,5 \text{ mole } \% \text{ ξζάνιο.}$

καί:  $\frac{193}{760} \times 100 = 22,5 \text{ mole } \% \text{ έπτανιο.}$

Συνεπώς έχουμε έναν εμπλουτισμό του ατμού σε ξζάνιο από 54 σε 74,5 mole %.

Αν υποθέσουμε ότι οι πρώτοι ατμοί που προκύπτουν από την απόσταξη του παραπάνω παραδείγματος συμπυκνώνονται, το υγρό που προκύπτει θα περιέχει 74,5 mole % ξζάνιο. Αν αποστάξουμε αυτό το υγρό, ένας όμοιος υπολογισμός μ' εκείνον του προηγούμενου παραδείγματος δείχνει ότι ο ατμός θα εμπλουτιστεί ακόμα περισσότερο σε ξζάνιο (87,5 mole % σε ξζάνιο). Με παρόμοιους υπολογισμούς παίρνουμε τις δύο καμπύλες του Σχήματος 2-16. Τά ζεύγη των σημείων, που σχηματίζονται στα άκρα των οριζόντιων γραμμών που κόβουν τις καμπύλες, δίνουν τη σύσταση του ατμού και του υγρού που βρίσκονται σε ισορροπία στο σημείο βρασμού του μείγματος.

Ο εμπλουτισμός του ατμού με τον τρόπο αυτό είναι μία συνάρτηση της σχετικής

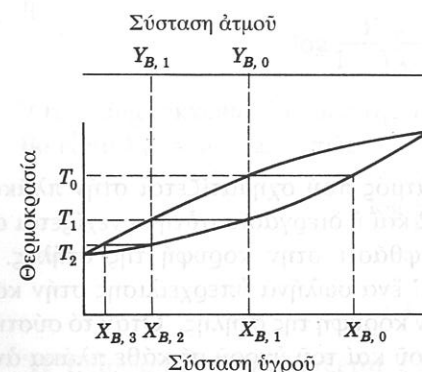


**Σχήμα 2-16** Γραφική παράσταση του σημείου βρασμού, έναντι της σύστασης για το σύστημα ξζανίου-έπτανιου. Η πάνω καμπύλη δείχνει τη σύσταση του ατμού και η κάτω τη σύσταση του υγρού μείγματος. Οι οριζόντιες γραμμές συνδέουν συστάσεις ατμού και υγρού, που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κάτω καμπύλη δίνει επίσης το σ.β. σά συνάρτηση της σύστασης.

τάσης ατμών των δύο συστατικών. Μιά και μόνη άπλη απόσταση ενός μείγματος δεν είναι δυνατόν να μας δώσει τά καθαρά συστατικά του και γι' αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η μελέτη της κλασματικής απόσταξης.

## 2-4 ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ

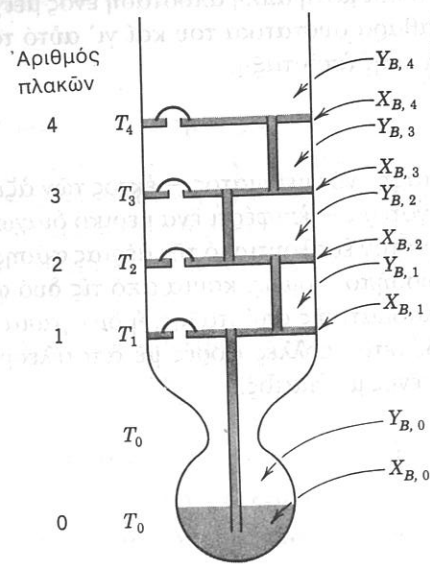
Έχει αποδειχθεί ότι μία άπλη απόσταξη ενός μείγματος – εκτός των άζεοτροπικών με τά όποια θ' ασχοληθούμε αργότερα – επιφέρει ένα μερικό διαχωρισμό των δύο συστατικών του, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της άεριας φάσης με το περισσότερο πτητικό συστατικό. Όποσδήποτε όμως, καμιά από τις δυο φάσεις δεν είναι καθαρή. Στην τεχνική της κλασματικής απόσταξης, ή διεργασία αυτή του μερικού διαχωρισμού επαναλαμβάνεται πολλές φορές με αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό των συστατικών ενός μείγματος.



**Σχήμα 2-17** Η διεργασία του εμπλουτισμού στη διάρκεια της κλασματικής απόσταξης ενός μείγματος ξζανίου-έπτανιου.

Θεωρούμε τό ακόλουθο πολύ αποτελεσματικό – αλλά στην πράξη ανεφάρμοστο – πείραμα για τό όποιο τά δεδομένα δίνονται στο Σχήμα 2-17. Ξεκινάμε μ' ένα μεγάλο ποσό διαλύματος σύστασης  $X_{B,0}$ . Η ποσότητά του είναι τόσο μεγάλη έτοι ώστε να μη μεταβάλλεται ή σύστασή του κατά τη συνεχή αφαίρεση μικρών ποσοτήτων ατμού. Όταν τό διάλυμα θερμανθεί σε θερμοκρασία  $T_0$  αρχίζει να βράζει και δίνει ατμό σύστασης  $Y_{B,0}$ . Ο ατμός αυτός συμπυκνώνεται σ' ένα άλλο τμήμα της συσκευής και παράγει ένα υγρό της ίδιας σύστασης  $X_{B,1}$  ( $= Y_{B,0}$ ) με σημείο βρασμού  $T_1$ . Τό υγρό αυτό θερμαίνεται σε θερμοκρασία  $T_1$  όπου εξαερώνεται και συλλέγεται ένα μικρό ποσό ατμού. Όμοια, ή δεύτερη συμπύκνωση δίνει ένα υγρό σύστασης  $X_{B,2}$  με σημείο βρασμού  $T_2$ . Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται πολλές φορές μέχρις ότου ό τελευταίος ατμός να είναι τό καθαρό ξζάνιο. Παρόλο που τό αρχικό ποσό του διαλύματος είναι πολύ μεγάλο, τό προϊόν είναι ελάχιστο γιατί κάθε φορά αφαιρείται ένα πολύ μικρό ποσό ατμού.

**Στήλη με Κύπελλα.** Τό προηγούμενο πείραμα γίνεται καλύτερα σε μία στήλη με κύπελλα (bubble-cap) που φαίνεται στο Σχήμα 2-18. Τό αρχικό μείγμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού του στο δοχείο απόσταξης 0. Ο παραγόμενος ατμός διέρχεται από την πλάκα 1, αποκλίνει και συμπυκνώνεται στο κύπελλο. Η πλάκα 1 διατηρείται στο σημείο βρασμού του μείγματος που περιέχει, τό όποιο είναι βέβαια μικρότερο από τό σημείο βρασμού του αρχικού μείγματος που



Σχήμα 2-18 Λειτουργία μιγς κλασματικής στήλης με κύπελλα.

βρίσκεται στο δοχείο απόσταξης 0. Ο ατμός που σχηματίζεται στην πλάκα 1 συμπυκνώνεται στο κύπελλο της πλάκας 2 και η διεργασία αυτή συνεχίζεται στις επόμενες πλάκες μέχρις ότου ο ατμός φθάσει στην κορυφή της στήλης. Η περίσσεια του υγρού κάθε πλάκας ρέει μ' ένα σωλήνα υπερχείλισης στην κάτω πλάκα. Ένας ψυκτήρας τοποθετείται στην κορυφή της στήλης. Όταν το σύστημα φθάσει σε ισορροπία, η σύσταση του ατμού και του υγρού σε κάθε πλάκα αντιστοιχεί στα βήματα που έχουν χαραχτεί στο Σχήμα 2-17. Συνεπώς οι ατμοί σε κάθε πλάκα θα εμπλουτίζονται διαδοχικά με τό περισσότερο πτητικό συστατικό.

Προσθέτοντας ένα μεγάλο αριθμό πλακών στην κλασματική στήλη είναι δυνατόν να φθάσουμε στον επιθυμητό βαθμό διαχωρισμού των δύο συστατικών ενός μείγματος. Όπωςδήποτε όμως η προσθήκη πλακών έχει σαν αποτέλεσμα την κατακράτηση μέσα στη στήλη μεγαλύτερου ποσού μείγματος. Επιπλέον, όσο πιο γρήγορα αφαιρείται κάποιο προϊόν από την κορυφή της στήλης, τόσο πιο εύκολα διαταράσσεται ή ισορροπία που υπάρχει στην τελευταία (πρός την κορυφή) πλάκα και τό αποτέλεσμα αυτό άμέσως επιδρά σε όλη τη στήλη. Κάθε απόκλιση από την ισορροπία θα έχει σαν επακόλουθο ένα λιγότερο αποτελεσματικό διαχωρισμό. Συνεπώς είναι αναγκαίο να κάνουμε ένα συμβιβασμό μεταξύ του επιθυμητού προϊόντος ανά μονάδα χρόνου (*throughput*) και καθαρότητας. Ο αποτελεσματικός αριθμός των πλακών είναι ίσος με τον αριθμό των θεωρητικών βημάτων εμπλουτισμού και είναι πάντοτε μικρότερος από τον πραγματικό αριθμό των πλακών της στήλης.

Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών,  $n$ , της στήλης, που απαιτείται για τον εμπλουτισμό ενός δυαδικού μείγματος  $A$  και  $B$  αρχικής συγκέντρωσης  $X_{A,0}$  και  $X_{B,0}$  σ' ένα ορισμένο βαθμό καθαρότητας  $X_{A,f}$ , μπορεί να υπολογιστεί από τη σχετική πτητικότητα  $\alpha$ . Για τον ατμό που προκύπτει από την πρώτη εξαέρωση στη φιάλη απόσταξης έχουμε

$$\frac{Y_{A,0}}{Y_{B,0}} = \alpha \frac{X_{A,0}}{X_{B,0}} \quad (2-14)$$

$$\frac{Y_{A,0}}{1 - Y_{A,0}} = \alpha \frac{X_{A,0}}{1 - X_{A,0}} \quad (2-15)$$

Όταν ο ατμός από τη φιάλη απόσταξης συμπυκνώνεται στην πρώτη πλάκα, ή συγκέντρωσή του δε μεταβάλλεται, δηλ.  $X_{A,1} = Y_{A,0}$ . Όταν εξαερωθεί από την πρώτη πλάκα θα έχουμε

$$\frac{Y_{A,1}}{1 - Y_{A,1}} = \alpha \frac{X_{A,1}}{1 - X_{A,1}} = \alpha \frac{Y_{A,0}}{1 - Y_{A,0}} = \alpha^2 \frac{X_{A,0}}{1 - X_{A,0}}$$

Μετά από  $n$  τέτοιες πλάκες, που θα αντιστοιχούν σε  $n + 1$  διαδοχικές εξαερώσεις και συμπυκνώσεις, η Έξισωση 2-15 γίνεται

$$\frac{Y_{A,n}}{1 - Y_{A,n}} = \alpha^{n+1} \frac{X_{A,0}}{1 - X_{A,0}} \quad (2-16)$$

ή

$$\log \frac{Y_{A,n}}{1 - Y_{A,n}} = (n + 1) \log \alpha + \log \frac{X_{A,0}}{1 - X_{A,0}} \quad (2-17)$$

Όταν συμπυκνωθεί ο ατμός της  $n$  πλάκας, η σύσταση του τελικού αποστάγματος θα είναι  $Y_{A,n} = X_{A,f}$ . Συνεπώς

$$\log \frac{Y_{A,n}}{1 - Y_{A,n}} = \log \frac{X_{A,f}}{1 - X_{A,f}} \quad (2-18)$$

και

$$n + 1 = \frac{\log \frac{X_{A,f}(1 - X_{A,0})}{X_{A,0}(1 - X_{A,f})}}{\log \alpha} \quad (2-19)$$

Η Έξισωση 2-19 ονομάζεται *έξισωση Fenske*.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 2-6** Πόσες θεωρητικές πλάκες χρειάζονται για να εμπλουτίσουμε σε βενζόλιο ένα ισομοριακό μείγμα βενζόλιου και τολουόλιου ( $\alpha = 2,47$ ), έτσι ώστε το τελικό απόσταγμα να περιέχει  $X_{A,f}$  (βενζόλιου) = 0,995;

$$n = \left[ \frac{\log \frac{0,995 \times 0,500}{0,500 \times 0,005}}{\log 2,47} \right] - 1$$

= 4,9 πλάκες στις οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται η φιάλη απόσταξης και ο τελικός ψυκτήρας.

Στην πράξη, απαιτούνται τουλάχιστον έξι πλάκες για τον παραπάνω διαχωρισμό. Σά μιá πρώτη προσέγγιση ως υποθέσουμε (1) ότι ένας "καλός" διαχωρισμός είναι εκείνος που δίνει στην κορυφή της στήλης ένα προϊόν με σύσταση τουλάχιστον 95% από τό περισσότερο πτητικό συστατικό, (2) ότι στη φιάλη ένα προϊόν με σύσταση 95% από τό λιγότερο πτητικό συστατικό, (3) ότι ένα μείγμα έχει ένα μέσο σημείο βρασμού 150° C και (4) ότι η στήλη λειτουργεί με όλική επαναρροή. Τότε για ένα δυαδικό μείγμα, του οποίου τά καθαρά συστατικά έχουν μιá διαφορά στα σημεία βρασμού, ίση με  $\Delta T_b$ , ο ελάχιστος αριθμός των θεωρητικών πλακών που απαιτείται για έναν "καλό" διαχωρισμό δίνεται στον Πίνακα 2-4. Απλές άδειες στήλες σπάνια έχουν περισσότερες από μιá θεωρητικές πλάκες, αν και ή ίδια ή φιάλη απόσταξης αποτελεί μιá πλάκα.



**Πίνακας 2-4** Άριθμός των θεωρητικών πλακών που απαιτούνται για έναν "καλό" διαχωρισμό

$\Delta T_b, ^\circ\text{C}$	Άριθμός πλακών
108	1
72	2
36	5
20	10
10	20
2	100

[Άπό K.B. Wiberg, *Laboratory Technique in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 44.]

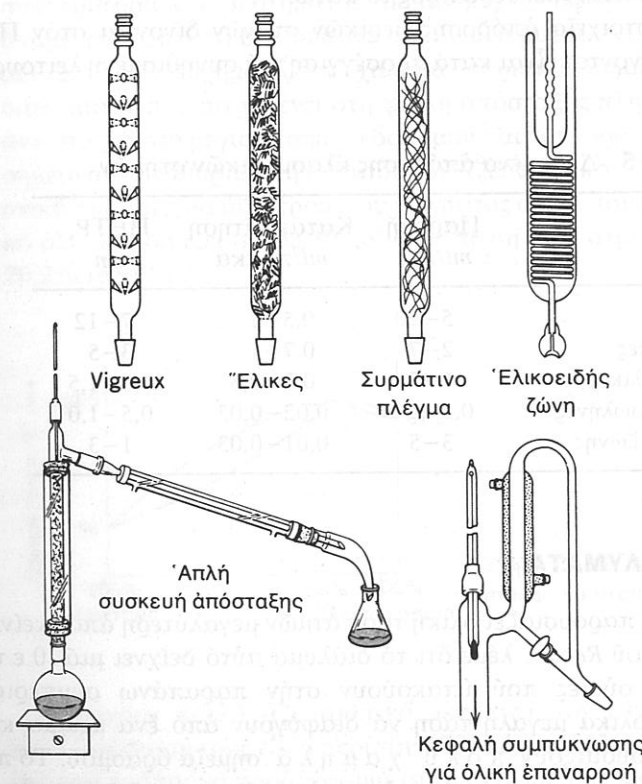
**Λόγος Έπαναροής.** Η συμπύκνωση των ατμών γίνεται στην κορυφή κάθε στήλης και τό απόσταγμα ή λαμβάνεται σάν προϊόν ή επιστρέφει στη στήλη. Ο λόγος του ποσού που επιστρέφει στη στήλη προς εκείνο που παίρνουμε, λέγεται λόγος έπαναροής (*reflux ratio*), *R*, και μπορεί να πάρει τιμές από τό μηδέν μέχρι τό άπειρο. Για βιομηχανικούς σκοπούς είναι επιθυμητή μιά χαμηλή τιμή του *R* (συνήθως μικρότερη από τή μονάδα) για να αυξήσουμε τό προϊόν του απόσταγματος, ενώ για αναλυτικούς σκοπούς χρειάζονται μεγάλες τιμές του *R* (συνήθως 10 έως 50) για να διατηρήσουμε τίς καταστάσεις ισορροπίας και να έχουμε έναν καλύτερο διαχωρισμό. Ο λόγος έπαναροής μπορεί να καθορίζεται από τή γεωμετρία τής κεφαλής τής στήλης, ή μπορεί να μεταβάλλεται σε μερικές στήλες με τή ρύθμιση τής θέσης λήψης του απόσταγματος, ή με μιά στρόφιγγα που άνοιγοκλείνει αυτόματα με τό χρόνο. Στην πράξη, ό λόγος έπαναροής πρέπει να είναι κατά προσέγγιση ίσος με τόν αριθμό των θεωρητικών πλακών τής στήλης.

**Στήλες Κλασματικής Απόσταξης.** Στην πράξη, οί στήλες με κύπελλα δέν χρησιμοποιούνται για έργαστηριακή δουλειά, γιατί τό προϊόν που παίρνουμε είναι πολύ λίγο συγκρινόμενο με τό μεγάλο ποσό του ύλικού που περιέχεται στη στήλη, ή με άλλα λόγια, γιατί οί στήλες αυτές έχουν μικρή παροχή (*throughput*) και μεγάλη κατακράτηση (*holdup*). Μιά προσέγγιση του φαινομένου που συμβαίνει στις παραπάνω στήλες μπορεί να γίνει άν τοποθετήσουμε στενώματα, προβολές ή διάφορα χαλαρά και πορώδη αντικείμενα σάν ύλικό πληρώσεως σε μιά άνοιχτή στήλη. Έτσι, καθώς οί άτμοί κινούνται προς τήν κορυφή τής στήλης, συμπυκνώνονται και εξαερώνονται πολλές φορές, ενώ ταυτόχρονα έχουμε μιά συνεχή ροή του συμπυκνωμένου άτμου προς τή βάση τής στήλης. Άυ ή στήλη είναι κατάλληλα μονωμένη, ή θερμοκρασία τής θά ελαττώνεται σταδιακά προς τήν κορυφή τής. Η άποτελεσματικότητα αυτών των στηλών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τό σχήμα του ύλικού πλήρωσης, ό έλεγχος τής θερμοκρασίας, τό μήκος τής στήλης και ή ταχύτητα με τήν όποία αφαιρείται τό προϊόν. Για να μετρήσουμε τήν άποτελεσματικότητα μιάς στήλης σε συνθήκες λειτουργίας, συγκρίνουμε τό βαθμό διαχωρισμού που παίρνουμε από τή στήλη μ' εκείνο που άναμένεται από μιά ιδανική στήλη με κύπελλα, που δίνει τόν ίδιο βαθμό διαχωρισμού με τήν προηγού-

μενη. Ο αριθμός των πραγματικών πλακών τής αντίστοιχης στήλης με κύπελλα καθορίζει τόν αριθμό των θεωρητικών πλακών τής δεδομένης στήλης. Μιά άλλη ισοδύναμη έκφραση του αριθμού των θεωρητικών πλακών είναι ό αριθμός των απαιτουμένων δημάτων στο διάγραμμα σημείου βρασμού-σύστασης, για να έχουμε τόν ίδιο βαθμό διαχωρισμού του μείγματος. Σε κάθε θεωρητική πλάκα γίνεται ένας διαχωρισμός. Η βασική μονάδα τής άποτελεσματικότητας τής στήλης είναι τό ύψος τό ισοδύναμο με μιά θεωρητική πλάκα (HETP ή *H*), που είναι ίσο με τό μήκος τής στήλης διά του αριθμού των θεωρητικών πλακών τής. Πρέπει να σημειωθεί ότι ό αριθμός των θεωρητικών πλακών και τό *H* εξαρτώνται από τή φύση του μείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί. Περισσότερες πληροφορίες και σχέσεις για τίς θεωρητικές πλάκες θά συναντήσουμε στα κεφάλαια τής έκχύλισης και τής χρωματογραφίας.

**Είδη Κλασματικών Στηλών.** Τά σπουδαιότερα είδη κλασματικών στηλών είναι αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 2-19.

Η στήλη *Vigreux* άποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα που έχει όδοντωτές έγκοπές και προεξοχές προς τά μέσα και προς τά κάτω του σωλήνα. Ο σωλήνας μονώνεται με μιά ταινία από άμίαντο ή σφραγίζεται μ' ένα περιδώλημα κενού. Η στήλη *Vigreux* είναι φτηνή, επιτρέπει μιά σχετικά ύψηλή παροχή με μιά χαμηλή κατακράτηση και είναι πολύ καλύτερη από έναν άπλό άδειο σωλήνα, χωρίς βέβαια ή ίδια να είναι ιδανική.



Σχήμα 2-19 Συνήθισμένες κλασματικές στήλες.

Ένας άπλος γυάλινος σωλήνας γεμισμένος μ' ένα υλικό από τεμάχια άκανόνιστου σχήματος είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος των κλασματικών στηλών. Οί γυάλινες ή οί μεταλλικές έλικες προσφέρουν μεγάλη επιφάνεια για καλή ίσορροπία μεταξύ τής άερίας και τής υγρής φάσης. Οί μεταλλικές έλικες δίνουν άποδοτικότερες στήλες άπ' ότι οί γυάλινες, αλλά δέ μπορούν νά χρησιμοποιηθοϋν μέ διαβρωτικά μείγματα. Μιά στήλη γεμισμένη μέ χαλκό ή χάλυβα σέ σπογγώδη μορφή είναι μία πολύ καλή και πολύ φτηνή λύση πού έπαρκει για πολλές άπλες εργαστηριακές άποστάξεις.

Η στήλη δύο όμόκεντρων σωλήνων άποτελείται από δύο ίσους σωλήνες μέ όμοιομορφη διάμετρο, πού ο ένας βρίσκεται άκριδώς στό κέντρο του άλλου. Οί άτμοί διέρχονται από τό δακτυλιοειδές άνοιγμα (~ 0,75 mm) μεταξύ των δύο σωλήνων, ένω τό κατερχόμενο υγρό ρέει κατά μήκος των τοιχωμάτων. Η στήλη αυτή παρουσιάζει μεγάλη άποτελεσματικότητα, γιατί έχει μεγάλο λόγο έμβαδού επιφάνειας πρός τόν όγκο του υλικού πλήρωσης και γιατί παρουσιάζει πολύ μικρή κατακράτηση.

Η στήλη "έλικοειδούς ζώνης" (*spinning-band*), έχει σχεδιαστεί για νά έχει τή μεγαλύτερη άπόδοση. Άποτελείται από μία λεπτή λουρίδα μετάλλου, στριμμένη γύρω από τόν έαυτό της, πού τοποθετείται μέσα στή στήλη μέ τή μορφή σπείρας 2000-3500 στροφών ανά μέτρο. Η στήλη αυτή παρουσιάζει μία πολύ μικρή κατακράτηση, γιατί ή περίσσεια του υγρού όδηγείται πρός τά τοιχώματα του σωλήνα άπ' όπου κινείται έλεύθερα πρός τά κάτω.

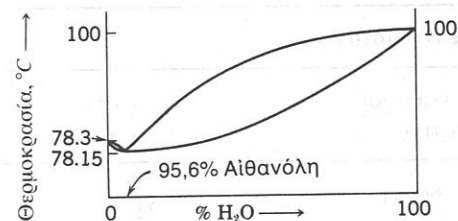
Χαρακτηριστικά στοιχεία άπόδοσης μερικών στηλών δίνονται στόν Πίνακα 2-5. Τά όρια πού δίνονται είναι κατά προσέγγιση για συνηθισμένη λειτουργία.

Πίνακας 2-5 Δεδομένα άπόδοσης κλασματικών στηλών

Είδος	Παροχή ml/min	Κατακράτηση ml/πλάκα	HETP, cm
<i>Vigreux</i>	5-10	0,5-2	7-12
Γυάλινες έλικες	2-7	0,7-1	3-5
Μεταλλικές έλικες	1-5	0,2-0,5	1,0-1,5
Όμόκεντροι σωλήνες	0,5-2	0,02-0,03	0,5-1,0
Έλικοειδούς ζώνης	3-5	0,01-0,03	1-3

## 2-5 ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

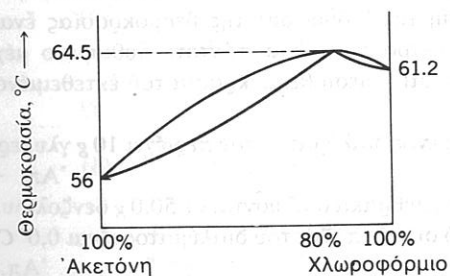
Όταν ένα διάλυμα παρουσιάζει όλική τάση άτμών μεγαλύτερη από εκείνη πού προβλέπει ο νόμος του *Raoult*, λέμε ότι τό διάλυμα αυτό δείχνει μία θετική άπόκλιση. Οί ουσίες πού ύπακούουν στήν παραπάνω συμπεριφορά, δείχνουν μία ύπερβολικά μεγάλη τάση νά διαφύγουν από ένα μείγμα και τά διαλύματά τους παρουσιάζουν πολύ χαμηλά σημεία βρασμού. Τό περισσότερο γνωστό παράδειγμα θετικής άπόκλισης από τό νόμο του *Raoult* είναι ένα μείγμα αϊθανόλης-νερού, του όποιου τό διάγραμμα σημείου βρασμού-σύστασης



Σχήμα 2-20 Διάγραμμα σημείου βρασμού-σύστασης για τό σύστημα αϊθανόλης-νερού.

φαίνεται στό Σχήμα 2-20. Η μικρότερη τιμή του σημείου βρασμού του μείγματος παρατηρείται σέ σύσταση 95,6% κ.β. σέ αϊθανόλη. Στά άριστερά αυτού του έλάχιστου σημείου βρασμού τό περισσότερο πτητικό συστατικό είναι ή αϊθανόλη. Τό διάλυμα πού περιέχει 95,6% κ.β. αϊθανόλη, έχει τό μικρότερο σημείο βρασμού και όνομάζεται ά ζ ε ο τ ρ ο π ι κ ό μ ε ι γ μ α επειδή δέ μπορεί νά διαχωριστεί μόνο μέ άπόσταξη.

Αν ή τάση άτμών ενός μείγματος είναι μικρότερη από εκείνη πού προβλέπεται από τό νόμο του *Raoult*, τό διάλυμα παρουσιάζει μία άρνητική άπόκλιση. Τά μείγματα αυτά παρουσιάζουν ένα μέγιστο στό διάγραμμα σημείου βρασμού-σύστασης όπως φαίνεται στό Σχήμα 2-11, πού δείχνει τή συμπεριφορά του συστήματος άκετόνης-χλωροφόρμιου. Η συμπεριφορά αυτή άναμένεται όταν τά δύο συστατικά του μείγματος άντιδρούν κατά κάποιον τρόπο μεταξύ τους (σχηματίζουν χαλαρά μοριακά σύμπλοκα). Η σύσταση του διαλύματος πού παραμένει στή φιάλη άπόσταξης πλησιάζει πάντοτε εκείνη πού άντιστοιχεί στό μέγιστο σημείο βρασμού και τότε βράζει μέ σταθερή σύσταση. Τό σημείο αυτό καθορίζει τή σύσταση του άζεοτροπικού μείγματος. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα άζεοτροπικού μείγματος αυτού του είδους είναι τό ύδροχλωρικό όξύ πού βράζει στους 108,6° C σέ πίεση μιάς άτμόσφαιρας και έχει σύσταση 20,2% (6N) HCl.



Σχήμα 2-21 Διάγραμμα σημείου βρασμού-σύστασης για τό σύστημα άκετόνης-χλωροφόρμιου.

Υπάρχουν πολλά άζεοτροπικά μείγματα πού δέν άναγνωρίζονται άμέσως, γιατί ή σύστασή τους είναι περίπου 100% ως πρός ένα συστατικό και συνεπώς δέν ύπάρχει τρόπος νά προβλέψουμε αυτή τή συμπεριφορά έκ των προτέρων. Μερικά παραδείγματα άζεοτροπικών μειγμάτων δίνονται στόν Πίνακα 2-6.



Πίνακας 2-6 Χαρακτηριστικά άζεοτροπικά μείγματα

Α. Μέ ελάχιστο σ.β.		
Σύσταση, %	σ.β. καθαρού συστατικού, °C	Έλάχιστο σ.β., °C
66,7 Βενζόλιο	80,2	71,9
33,3 Ίσοπροπινόλη	82,5	
11,7 <i>tert</i> -Βουτανόλη	82,8	
88,3 Νερό	100,0	79,9
44 Μεθανόλη	64,7	
56 Ξηικός αιθυλεστέρας	77,1	
Β. Μέ μέγιστο σ.β.		
31,3 Ξηικό όξύ	118,1	162
68,7 Τριαιθυλαμίνη	89,4	
77 Μυρμηκικό όξύ	101	107,1
23 Νερό	100	
42 Φαινόλη	181,5	186,2
58 Άνιλίνη	184,4	

## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 2-1. Τό παρατηρούμενο σημείο τήξης της ακάθαρτης καμφοράς είναι 170,0° C. Τό θερμόμετρο μέσα στό λειωμένο μείγμα είναι βυθισμένο μέχρι τήν ένδειξη 120° C, ενώ ή μέση θερμοκρασία του έκτεθειμένου στον άερα μέρους είναι 120° C. Ποιά είναι τό διορθωμένο σημείο τήξης της ακάθαρτης καμφοράς; Τό σ.τ. της καθαρής καμφοράς είναι 178,9° C. Ποιά είναι ή γραμμομοριακότητα κατά βάρος (*molarity*) της ακαθαρσίας, αν αυτή είναι ή ναφθαλίνη; Νά υπολογισθεί τό % κ.β. της ναφθαλίνης στην ακάθαρη καμφορά. Άπ. 170,4° C, 0,244 *m*, 2,78% κ.β.
- 2-2. Νά γίνει ή γραφική παράσταση της διόρθωσης της θερμοκρασίας έναντι της παρατηρούμενης σ' ένα θερμόμετρο πού είναι πάντοτε βυθισμένο μέχρι τήν ένδειξη -10° C, αν υποθέσουμε ότι ή μέση θερμοκρασία του έκτεθειμένου στον άερα μέρους είναι 30° C.
- 2-3. Νά υπολογιστεί τό σημείο πήξης ενός διαλύματος πού περιέχει 10 g γλυκερίνης σέ 50 g νερού Άπ. -4,0° C
- 2-4. 7,50 g ενός παραφινικού υδρογονάνθρακα διαλύονται σε 50,0 g βενζολίου. Ποιός είναι ό υδρογονάνθρακας, αν τό σημείο πήξης του διαλύματος είναι 0,0° C; Άπ. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>
- 2-5. Ποιός διαλύτης (άπό αυτούς πού αναφέρονται στον Πίνακα 2-3) είναι ό ιδανικότερος για τόν προσδιορισμό του μοριακού βάρους άπό τήν πτώση του σημείου πήξης ενός διαλύματος; Νά δικαιολογηθεί ή άπάντηση.
- 2-6. Νά περιγραφεί ή σύσταση ενός μείγματος πού περιέχει 2 moles ναφθαλίνης και 2 moles καμφοράς, καθώς θερμαίνεται άπό τούς 0° C στους 200° C.
- 2-7. Κατά τή διάλυση 1 g πολυμερούς μέ γενικό τύπο (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> σέ 7,5 g βενζολίου,

- παρατηρείται πτώση του σημείου πήξης του βενζολίου ίση μέ 0,50° C. Ποιά είναι ή τιμή του *n*; Άπ. 98
- 2-8. Νά σχεδιαστεί τό διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης για ένα μείγμα κινναμωμικού όξέος (σ.τ. 136,8° C) και βενζοϊκού όξέος (σ.τ. 121,5° C). Τό σημείο τήξης του εϋτηκτικού μείγματος πού περιέχει 57 mole % βενζοϊκού όξέος είναι 82° C. Άν δέν υπάρχουν στερεά διαλύματα, νά προβλεφθεί τό σχήμα της καμπύλης ψύξης (θερμοκρασίας έναντι χρόνου) για:
- (α) Καθαρό βενζοϊκό όξύ.  
 (β) Ένα μείγμα πού περιέχει 20% βενζοϊκό όξύ.  
 (γ) Ένα μείγμα πού περιέχει 20% κινναμωμικό όξύ.  
 (δ) Τό εϋτηκτικό μείγμα.
- 2-9. Η τάση άτμών του αϊθέρα είναι 442 torr στους 20° C, 647 torr στους 30° C και 760 torr στους 34,6° C. Ποιά είναι ή θερμότητα εξαέρωσής του, αν ή τιμή του *R* είναι 1,987 cal mole<sup>-1</sup> deg<sup>-1</sup>; Άπ. 7000 cal/mole
- 2-10. Η θερμότητα εξαέρωσης του νερού στό κανονικό σ.β. είναι 9718 cal mole<sup>-1</sup>. Ποιά είναι ή τάση άτμών του στους 75° C; Άπ. 299 torr
- 2-11. Ποιά είναι ή τάση άτμών διαλύματος βενζολίου-τολουολίου στους 30° C; Η άπάντηση νά δοθεί μέ τή μορφή μιás εξίσωσης πού νά περιέχει τό γραμμομοριακό κλάσμα του βενζολίου και τίς δύο τάσεις άτμών των καθαρών συστατικών, πού είναι ίσες μέ 118 torr για τό βενζόλιο και 36 torr για τό τολουόλιο στους 30° C. Νά υποθεθεί ότι ισχύει ό νόμος του Raoult γι' αυτό τό σύστημα.
- 2-12. Άπό τά δεδομένα του Προβλήματος 2-11 νά υπολογιστεί τό γραμμομοριακό κλάσμα του βενζολίου στον άτμό, πού βρίσκεται σέ ισορροπία μέ ισομοριακό μείγμα βενζολίου και τολουολίου στους 30° C. Άπ. 0,765
- 2-13. Η τάση άτμών του *n*-οκτανίου στους 100° C είναι 351 torr, ενώ του ίσο-οκτανίου στή θερμοκρασία αυτή είναι 777 torr. Άν ένα καύσιμο περιέχει 90 mole % ίσο-οκτανίου και 10 mole % *n*-οκτανίου, ποιά είναι ή τάση άτμών του στους 100° C; Ποιά είναι ή σύσταση του άτμου πού βρίσκεται σέ ισορροπία μέ τό υγρό στους 100° C; Ποιά πρόσθετη πληροφορία χρειάζεται για τόν υπολογισμό του σ.β. του καύσιμου; Άπ. 734 torr, Y<sub>ισορ.</sub> = 0,952
- 2-14. Οί τάσεις άτμών μερικων παραφινων δίνονται στον Πίνακα 2-1.
- (α) Ποιά είναι ή τάση άτμών ενός μείγματος *n*-πεντανίου, *n*-έπτανίου και *n*-οκτανίου στους 30° C, όταν βρίσκονται σέ αναλογία moles 1:1:1; Άπ. 229 torr
- (β) Ποιά είναι ή τάση άτμών ενός μείγματος *n*-πεντανίου, *n*-έπτανίου και *n*-οκτανίου στους 30° C, όταν βρίσκονται σέ αναλογία βάρους 1:1:1; Άπ. 282 torr
- (γ) Ποιό μείγμα *n*-πεντανίου και *n*-έπτανίου βράζει στους 90° C σέ άτμοσφαιρική πίεση; Άπ. 5,9 mole % πεντάνιο
- (δ) Τό *n*-έπτάνιο βράζει στους 98° C. Ποιά θά είναι ή σύσταση ενός μείγματος *n*-πεντανίου και *n*-οκτανίου πού βράζει στην ίδια θερμοκρασία; Πώς μέ μιá άπλή άπόσταξη θά διαχωρίσουμε τά δύο αυτά υγρά (*n*-έπτάνιο και μείγμα *n*-πεντάνιου και *n*-οκτάνιου) πού έχουν τό ίδιο σ.β.;
- (ε) Ποιά είναι ή σύσταση ενός μείγματος *n*-έξανιου και *n*-έπτανίου πού βράζει στους 80° C;
- (στ) Ποιά είναι ή σύσταση του άτμου πάνω άπό ένα μείγμα *n*-έξανιου και *n*-έπτανιου μέ γραμμομοριακό κλάσμα 0,5 στους 100° C;
- (ζ) Η σύσταση του άτμου πού υπολογίσαμε στην ερώτηση (στ) εξαρτάται άπό τή θερμοκρασία;

- 2-15. Ένα υγρό μείγμα που περιέχει 3 moles της ουσίας A και 2 moles της ουσίας B, βράζει στους 100° C, όταν η ατμοσφαιρική πίεση είναι 760 torr. Νά υπολογιστεί η τάση ατμών της καθαρής ουσίας A στους 100° C, αν η τάση ατμών της καθαρής ουσίας B στην ίδια θερμοκρασία είναι 400 torr. Άπ. 1000 torr.
- 2-16. Νά υπολογιστεί η ολική πίεση του συστήματος και τό γραμμομοριακό κλάσμα του A στον ατμό ενός μείγματος ουσιών A και B ( $X_A = 0,3$ ) σε μία θερμοκρασία όπου οι τάσεις ατμών των καθαρών ουσιών A και B είναι 700 torr και 300 torr αντίστοιχα. Άπ. 420 torr. 0,5
- 2-17. Γιατί ο λόγος επαναρροής αυξάνεται, όταν αυξάνεται ο αριθμός των πλακών της στήλης;
- 2-18. Γιατί ο αποτελεσματικός αριθμός των πλακών σε μία στήλη με κύπελλα είναι μικρότερος από τον πραγματικό αριθμό των πλακών;
- 2-19. Πώς μεταβάλλεται τό H με τό λόγο επαναρροής;

## BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- G. R. Robertson, W. E. Truce, and T. L. Jacobs, *Laboratory Practice in Organic Chemistry*, 5th ed., Macmillan, New York, 1974; Chapters 5-8.
- J. Cason and H. Rapoport, *Laboratory Text in Organic Chemistry*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962; pp. 9-17, 30-43, 270-311.
- K. B. Wiberg, *Laboratory Technique in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1960; Chapters 1 and 2.

## 3

## ΕΚΧΥΛΙΣΗ

## 3-1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οί μέθοδοι εκχύλισης έχουν πολλά κοινά σημεία με τίς μεθόδους απόσταξης. Στην κλασματική απόσταξη ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος είναι δυνατός λόγω της διαφορετικής τάσης ατμών ή της πτητικότητάς τους. Σε μία όρισμένη θερμοκρασία και πίεση, οί συγκεντρώσεις ισορροπίας ενός συστατικού στην υγρή φάση,  $C_L$ , και στην αέρια φάση,  $C_G$ , συνδέονται με την εξίσωση:

$$K = \frac{C_L}{C_G} \quad (3-1)$$

όπου  $K$  είναι μία σταθερά ισορροπίας. Για ένα σύστημα δύο συστατικών, ή  $K$  είναι μεγαλύτερη για τό λιγότερο πτητικό συστατικό παρά για τό περισσότερο πτητικό. Συνεπώς στην πορεία της εξαέρωσης επιτυγχάνεται ένας μερικός διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος.

Η εκχύλιση είναι μία ανάλογη μέθοδος διαχωρισμού, στην οποία μία ουσία κατανέμεται μεταξύ δύο υγρών που δέν αναμιγνύονται. Για τό λόγο των συγκεντρώσεων της ουσίας στους δύο διαλύτες 1 και 2, ισχύει ένας νόμος όμοιος με τον προηγούμενο:

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} \quad (3-2)$$

όπου  $K_D$  είναι ο συντελεστής κατανομής, ένας ειδικός τύπος σταθεράς ισορροπίας που συνδέεται με τίς σχετικές διαλυτότητες της ουσίας στους δύο διαλύτες. Συνήθως, ο ένας διαλύτης είναι τό νερό και ο άλλος μία όργανική ουσία, έτσι ώστε τά ανόργανα ιόντα και οί πολικές όργανικές ενώσεις νά βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ύδατική φάση, ενώ οί μη πολικές όργανικές ενώσεις νά βρίσκονται με μεγαλύτερο ποσοστό στην όργανική φάση. Με άλλα λόγια ισχύει ή έκφραση, "όμοιο διαλύει όμοιο". Σε άραιά διαλύματα, σά μία πρώτη προσέγγιση, ο συντελεστής κατανομής είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, οί συγκεντρώσεις μπορεί νά αντικατασταθούν από τίς ενεργότητες στην Έξίσωση 3-2.

**Παράδειγμα.** Άς υποθέσουμε ότι θέλουμε νά διαχωρίσουμε λιπαρά όξεα από ένα σαπουνοδιάλυμα. Ένα αποτελεσματικό ζευγάρι διαλυτών για την περίπτωση αυτή είναι ο αϊθέρας και τό νερό, επειδή τά λιπαρά όξεα διαλύονται πολύ περισσότερο στον αϊθέρα απ' ότι στο νερό, ενώ τό αντίθετο ακριβώς συμβαίνει για τό σαπούνι. Άν σά διαλύτη 1 θεωρήσουμε τον αϊθέρα στην Έξίσωση 3-2, τότε ό



$K_D$  θα είναι πολύ μεγάλος για τα λιπαρά όξέα και πολύ μικρός για τό σαπούνη.

Στήν Έξίσωση 3-2, ή φάση 1 εμφανίζεται στον αριθμητή και ή φάση 2 στον παρονομαστή. Συνήθως, ή οργανική φάση τοποθετείται στον αριθμητή, αλλά περισσότερο συχνά τοποθετείται στον αριθμητή ή ελαφρότερη φάση, πού μπορεί νά μήν είναι και ή οργανική. Συνεπώς, οί δείκτες πού δείχνουν τίς φάσεις είναι αὐθαίρετοι και πρέπει νά καθορίζονται σαφώς για νά ἀποφύγουμε σφάλματα στίς τιμές τών συντελεστών κατανομής.

### 3-2 ΝΟΜΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Ο συντελεστής κατανομής αναφέρεται μόνο σέ ἀπλά χημικά είδη και δέν περιλαμβάνει τυχόν προϊόντα ἀπό παράπλευρες αντιδράσεις. Για παράδειγμα, θεωρούμε τήν εκχύλιση τού βενζοϊκού όξέος, HB, ἀπό νερό (πού έχει όξυνιστεί με HCl για νά ελαττώσει τή διάσπαση τού βενζοϊκού όξέος) σ' ένα οργανικό διαλύτη, όπως είναι ο αϊθέρας. Τό Σχήμα 3-1a δείχνει τήν κατάσταση ισορροπίας για τήν όποία ισχύει:

$$K_D = \frac{[\text{HB}]_{\text{αιθ}}}{[\text{HB}]_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3-3)$$

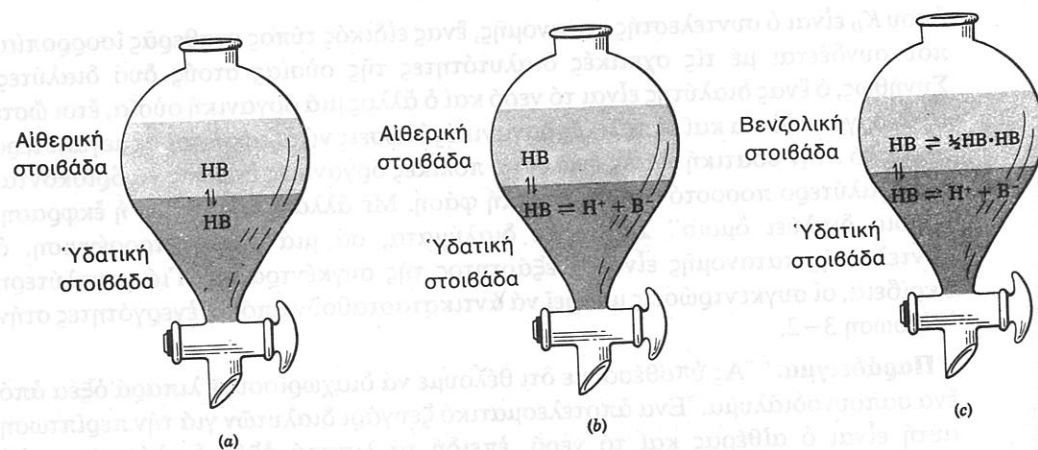
Τό πρόβλημα γίνεται περισσότερο δύσκολο αν ή ύδατική στοιβάδα δέν όξυνιστεί, όποτε τό βενζοϊκό όξύ θα διασπαστεί σύμφωνα με τό σχήμα:



και θα ισχύει ή σχέση:

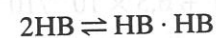
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (3-4)$$

Στήν περίπτωση αὐτή υπάρχουν δύο ανεξάρτητες ισορροπίες πού φαίνονται στο Σχήμα 3-1b. Σημειώνουμε ότι ο συντελεστής κατανομής αναφέρεται μόνο στα



Σχήμα 3-1 Κατανομή τού βενζοϊκού όξέος, HB, μεταξύ αϊθέρα και νερού (a και b) και μεταξύ βενζολίου και νερού (c) σέ μία εκχύλιση.

αδιάστατα μόρια τού βενζοϊκού όξέος στίς δύο φάσεις, και ότι ή σταθερά διάστασης αναφέρεται μόνο στα είδη πού βρίσκονται στην ύδατική φάση (τό βενζοϊκό όξύ δέν διασπάται στην αϊθερική στοιβάδα). Ένα έπί πλέον πρόβλημα προκύπτει αν τό βενζόλιο χρησιμοποιηθεί σαν οργανικός διαλύτης στή θέση τού αϊθέρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-1c. Τό βενζοϊκό όξύ διμερίζεται μερικά στή βενζολική στοιβάδα σύμφωνα με τό σχήμα:



και ισχύει ή σχέση:

$$K_d = \frac{[\text{HB} \cdot \text{HB}]}{[\text{HB}]^2} \quad (3-5)$$

Στήν εκχύλιση τού βενζοϊκού όξέος είναι απαραίτητο νά γνωρίζουμε τήν όλική ποσότητα, ανεξάρτητα από τή μορφή του πού βρίσκεται σέ κάθε φάση. Για τό σκοπό αὐτό χρησιμοποιείται ο λόγος κατανομής  $D$ , πού όρίζεται ως έξής:

$$D = \frac{\text{όλική συγκέντρωση τού βενζοϊκού όξέος στην οργανική φάση}}{\text{όλική συγκέντρωση τού βενζοϊκού όξέος στην ύδατική φάση}} \quad (3-6)$$

$$\text{ή} \quad D = \frac{[\text{HB}]_{\text{οργ}} + 2[\text{HB} \cdot \text{HB}]_{\text{οργ}}}{[\text{HB}]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{B}^-]_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3-7)$$

Σ' αὐτή τήν περίπτωση μπορούμε νά κάνουμε τίς ακόλουθες αντικαταστάσεις.

Από τήν Έξίσωση 3-4 λαμβάνουμε:

$$\text{B}^- = K_a \frac{[\text{HB}]}{[\text{H}^+]} \quad (3-8)$$

ένω από τήν Έξίσωση 3-5 έχουμε:

$$[\text{HB} \cdot \text{HB}] = k_d [\text{HB}]^2 \quad (3-9)$$

Αντικατάσταση τών Έξισώσεων 3-8 και 3-9 στην Έξίσωση 3-7 δίνει:

$$D = \frac{[\text{HB}]_{\text{οργ}} + 2K_d[\text{HB}]_{\text{οργ}}^2}{[\text{HB}]_{\text{H}_2\text{O}} + K_a \frac{[\text{HB}]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{[\text{HB}]_{\text{οργ}}(1 + 2K_d[\text{HB}])}{[\text{HB}]_{\text{H}_2\text{O}}(1 + K_a/[\text{H}^+])} = \frac{K_D(1 + 2K_d[\text{HB}])}{1 + K_a/[\text{H}^+]} \quad (3-10)$$

Η Έξίσωση 3-10 δείχνει ότι ο λόγος κατανομής μπορεί νά μεταβάλλεται με τή μεταβολή τού pH τού ύδατικού διαλύματος. Σ' ένα όξινο διάλυμα (μεγάλη τιμή τού  $\text{H}^+$  και χαμηλή τού pH), ο συντελεστής κατανομής  $D$  θα είναι μεγάλος και τό βενζοϊκό όξύ θα βρίσκεται σέ μεγαλύτερο ποσοστό στην οργανική φάση. Σ' ένα αλκαλικό διάλυμα (μικρό τό  $\text{H}^+$  και μεγάλο τό pH), τό  $D$  θα είναι μικρό και τό βενζοϊκό όξύ θα βρίσκεται κυρίως στην ύδατική φάση σέ μορφή ίόντων.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 3-1.** 1 g βενζοϊκού όξέος διαλύεται αρχικά σέ 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  πού βρίσκεται σέ ισορροπία με 100 ml αϊθέρα. Ο συντελεστής κατανομής  $K_D$  είναι 100 και ή σταθερά διάστασης  $K_a$  είναι  $6,5 \times 10^{-5}$ . Νά υπολογιστεί ο λόγος κατανομής  $D$ , αν ή ύδατική στοιβάδα έχει (i) pH = 3, (ii) pH = 5 και (iii) pH = 7.

Νά υπολογιστεί τό  $D$  για διάφορες άλλες τιμές του  $pH$  και νά γίνει ή γραφική παράσταση του  $D$  έναντι του  $pH$  γι' αυτό τό σύστημα.

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a/[H^+]}$$

$$\text{Γιά } pH = 3: \quad D = \frac{100}{1 + 6,5 \times 10^{-5}/10^{-3}} = \frac{100}{1,065} = 93,9$$

$$\text{Γιά } pH = 5: \quad D = \frac{100}{1 + 6,5 \times 10^{-5}/10^{-5}} = \frac{100}{7,5} = 13,3$$

$$\text{Γιά } pH = 7: \quad D = \frac{100}{1 + 6,5 \times 10^{-5}/10^{-7}} = \frac{100}{651} = 0,15$$

Όμοιες εκφράσεις μέ τήν Έξίσωση 3-10 παράγονται και για άλλους τύπους παραπλεύρων αντιδράσεων, όπως για τό σχηματισμό ζευγών ιόντων ή μεταλλικών συμπλόκων στή μιά ή και στίς δύο φάσεις. Αν οι παράπλευρες αντιδράσεις περιλαμβάνουν ιονισμένα (φορτισμένα) χημικά είδη, μπορούμε νά υποθέσουμε ότι τά ιόντα αυτά θά βρίσκονται μόνο στήν ύδατική φάση ή σ' έναν πολύ πολικό οργανικό διαλύτη (μεγάλη διηλεκτρική σταθερά). Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες μερικών χρησίμων διαλυτών φαίνονται στόν Πίνακα 3-1.

### 3-3 ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ

Αν ό συντελεστής κατανομής είναι πολύ μεγάλος (μεγαλύτερος του 1000), μιά άπλή εκχύλιση σέ μιά διαχωριστική χοάνη θά μετακινήσει βασικά όλη τήν ούσία από τή μιά φάση στήν άλλη, μέ αποτέλεσμα νά έχουμε έναν καλό διαχωρισμό. Έχει αποδειχτεί ότι για ένα όρισμένο ποσό ενός διαλύτη είναι περισσότερο αποτελεσματικό νά διαιρούμε τό ποσό αυτό σέ πολλά μικρά μέρη και νά τά χρησιμοποιούμε σέ διαδοχικές εκχυλίσεις, παρά νά χρησιμοποιούμε όλο τό διαλύτη σέ μιά και μόνη εκχύλιση.

Γιά παράδειγμα, υποθέτουμε ότι 4 g βουτυρικού όξέος εκχυλίζονται από 500 ml νερού μέ 500 ml αιθέρα. Ο συντελεστής κατανομής γι' αυτό τό σύστημα στούς 25° C είναι 3,0. Αν χρησιμοποιήσουμε όλη τήν ποσότητα του αιθέρα έχουμε:

$$K_D = \frac{C_{\text{αιθ}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 3,0 = \frac{(4 - x)/0,5}{x/0,5}$$

όπου  $x$  είναι τό βάρος του βουτυρικού όξέος πού παραμένει στήν ύδατική στοιβάδα. Λύση τής παραπάνω εξίσωσης δίνει  $x = 1$  και συνεπώς 3 g βουτυρικού όξέος εκχυλίζονται στήν αιθερική στοιβάδα, όπως φαίνεται στό Σχήμα 3-2. Πάντως, αν ό αιθέρας χρησιμοποιηθεί για δύο διαδοχικές εκχυλίσεις (250 ml για κάθε εκχύλιση), τότε για τήν πρώτη εκχύλιση θά ισχύει:

$$K_D = 3,0 = \frac{(4 - x_1)/0,25}{x_1/0,5}$$

όρα  $x_1 = 1,60$ , είναι τά g του βουτυρικού όξέος πού παραμένουν στήν ύδατική στοιβάδα, και συνεπώς τά g πού βρίσκονται στήν αιθερική στοιβάδα είναι 2,40.

Πίνακας 3-1. Μερικοί χρήσιμοι διαλύτες

Διαλύτης	Σημείο βρασμού, °C	Σημείο πήξης, °C	Διηλεκτρική σταθερά (σέ Debye)
Διαιθυλαιθέρας	35	-116	4,3
Διθειάνθρακας	46	-111	2,6
Άκετόνη	56	-95	20,7
Χλωροφόρμιο	61	-64	4,8
Μεθανόλη	65	-98	32,6
Τετραϋδροφουράνιο	66	-65	7,6
Διίσοπροπυλαιθέρας	68	-60	3,9
Τετραχλωράνθρακας	76	-23	2,2
Όξικός αιθυλεστέρας	77	-84	6,0
Αιθανόλη	78	-117	24,3
Βενζόλιο	80	5,5	2,3
Κυκλοεξάνιο	81	6,5	2,0
Ίσοπροπανόλη	82	-89	18,3
Νερό	100	0	78,5
Διοξάνη	102	12	2,2
Τολουόλιο	111	-95	2,4
Όξικό όξύ (παγόμορφο)	118	17	6,2
N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο	154	-61	34,8
Διαιθυλενο-γλυκόλη	245	-10	37,7

Όμοίως για τή δεύτερη εκχύλιση θά έχουμε:

$$K_D = 3,0 = \frac{(1,6 - x_2)/0,25}{x_2/0,50}$$

όρα  $x_2 = 0,64$ , είναι τά g του βουτυρικού όξέος πού παραμένουν στήν ύδατική στοιβάδα μετά τή δεύτερη εκχύλιση, και συνεπώς άλλα 0,96 g βουτυρικού όξέος (σύνολο: 2,40 + 0,96 = 3,36 g) μεταφέρονται στήν αιθερική στοιβάδα. Άποτέλεσμα των δύο διαδοχικών εκχυλίσεων είναι ή αύξηση του ποσού του βουτυρικού όξέος πού λαμβάνεται στήν αιθερική στοιβάδα (3,36 g), αν συγκριθεί μέ εκείνο (3 g) πού λαμβάνεται στήν ίδια στοιβάδα μέ μιά άπλή εκχύλιση.

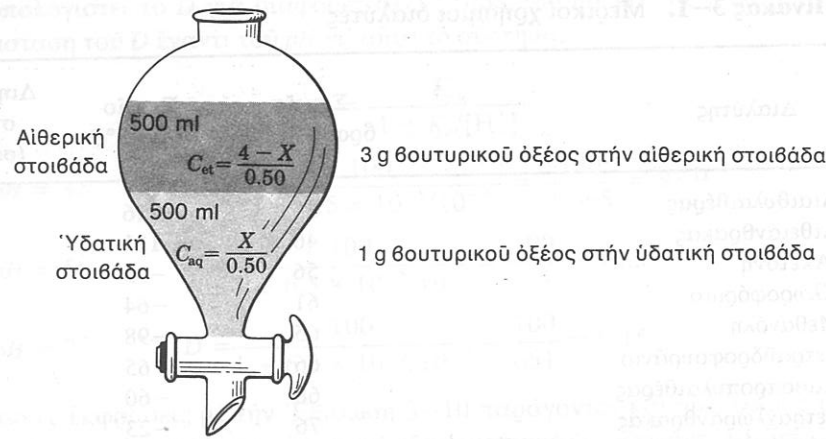
Ένας όμοιος υπολογισμός δείχνει, ότι αν ό αιθέρας χρησιμοποιηθεί σέ πέντε (5) διαδοχικές εκχυλίσεις (μέ 100 ml κάθε φορά), μόνο 0,23 g από τά συνολικά 4 g του βουτυρικού όξέος θά παραμείνουν στήν ύδατική στοιβάδα, και συνεπώς ή αιθερική στοιβάδα θά περιέχει συνολικά 3,77 g βουτυρικού όξέος.

Γιά νά μελετήσουμε  $n$  διαδοχικές εκχυλίσεις, υποθέτουμε ότι  $W_0$  g μιάς ούσίας, πού βρίσκονται αρχικά σέ  $V_A$  ml ενός διαλύτη A, εκχυλίζονται διαδοχικά μέ  $V_B$  ml ενός διαλύτη B, όπως φαίνεται στό Σχήμα 3-3. Στήν περίπτωση αυτή θά ισχύουν οι σχέσεις:

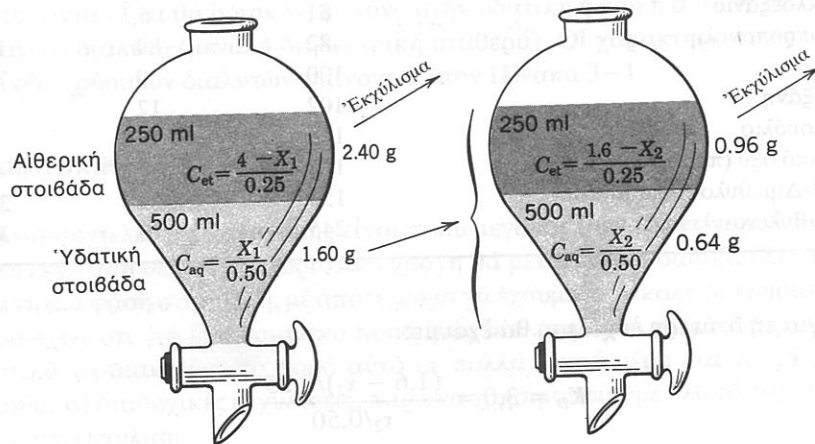
$$K_D = C_B/C_A \quad W_0 = W_A + W_B$$

$$W_A = C_A V_A \quad W_B = C_B V_B$$





ΑΠΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ



ΔΙΠΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ

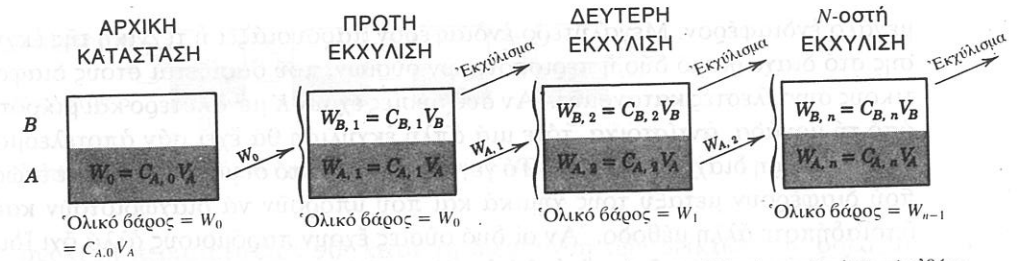
Σχήμα 3-2 Σύγκριση των διεργασιών εκχύλισης για τό βουτυρικό όξύ: 4 g βουτυρικό όξύ, που βρίσκονται αρχικά σε 500 ml νερού, εκχυλίζονται μία φορά με 500 ml αιθέρα (a) ή δύο φορές με 250 ml αιθέρα κάθε φορά (b).

Μετά την πρώτη εκχύλιση, τό κλάσμα τής ουσίας που παραμένει στο διαλύτη A θά δίνεται από τή σχέση:

$$\frac{W_{A,1}}{W_0} = \frac{C_{A,1} V_A}{C_{A,1} V_A + C_{B,1} V_B} = \frac{V_A}{V_A + \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}} V_B} = \frac{V_A}{V_A + K_D V_B}$$

ή

$$W_{A,1} = W_0 \left( \frac{V_A}{V_A + K_D V_B} \right)$$



Σχήμα 3-3 Διαδοχικές εκχύλισεις  $W_0$  g μιάς ουσίας, που περιέχεται σε  $V_A$  ml νερού με  $V_B$  ml αιθέρα.

Γιά τή δεύτερη εκχύλιση θά ισχύουν οι ίδιες σχέσεις, με τή διαφορά ότι αντί του  $W_0$  θά υπάρχει τό  $W_{A,1}$  και αντί του  $W_{A,1}$  θά υπάρχει τό  $W_{A,2}$ . Έτσι θά έχουμε:

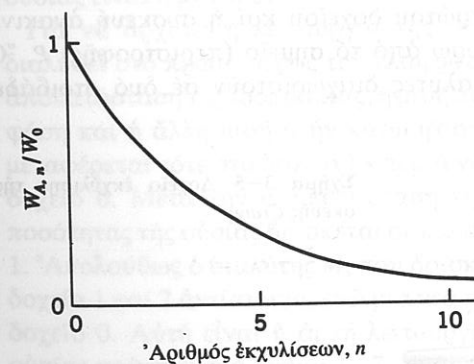
$$W_{A,2} = W_{A,1} \left( \frac{V_A}{V_A + K_D V_B} \right) = W_0 \left( \frac{V_A}{V_A + K_D V_B} \right)^2$$

Όμοίως, για  $n$  διαδοχικές εκχύλισεις θά λάβουμε:

$$W_{A,n} = W_0 \left( \frac{V_A}{V_A + K_D V_B} \right)^n \tag{3-11}$$

όπου  $W_{A,n}/W_0$  είναι τό κλάσμα τής ουσίας που παραμένει στή στοιβάδα A μετά από  $n$  εκχύλισεις με  $n$  ίσες ποσότητες του διαλύτη B. Όσο ό αριθμός  $n$  αυξάνεται, τόσο τό  $W_{A,n}$  ελαττώνεται, ή μεταβολή δέ αυτή είναι εκθετική και φαίνεται στο Σχήμα 3-4.

Στήν πράξη, ό αριθμός των διαδοχικών εκχύλισεών σπάνια είναι μεγαλύτερος από πέντε. Αν ό αριθμός αυτός δέν είναι επαρκής, είναι πιό πρακτικό νά αναζητήσουμε έναν άλλο διαλύτη με περισσότερο ευνοϊκό  $K_D$ . Γιά νά καταλήξουμε στήν Έξίσωση 3-11, υποθέσαμε σιωπηρά ότι οι δύο φάσεις διαχωρίζονται τέλεια μετά από κάθε ισορροπία. Στήν πράξη όμως αυτό δέν είναι πάντοτε δυνατό,



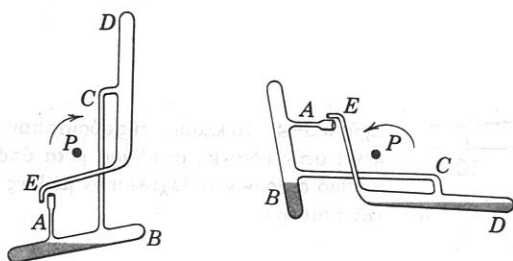
Σχήμα 3-4 Τό κλάσμα τής ουσίας που παραμένει στήν ύδατική στοιβάδα μετά από έναν αριθμό διαδοχικών εκχύλισεων με ίσες ποσότητες αιθέρα.

Η απλή εκχύλιση μιάς ουσίας από ένα διαλύτη με έναν άλλο δέν παρουσιάζει

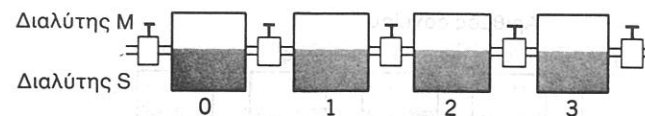
μεγάλο ενδιαφέρον. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τεχνική της εκχύλισης στο διαχωρισμό δύο ή περισσότερων ουσιών, που βασίζεται στους διαφορετικούς συντελεστές κατανομής. Αν δύο ουσίες έχουν  $K$  μεγαλύτερο και μικρότερο από τη μονάδα, αντίστοιχα, τότε μία άπλη εκχύλιση θα έχει σαν αποτέλεσμα τό σχεδόν πλήρη διαχωρισμό τους. Τό γεγονός όμως αυτό συμβαίνει μόνο σε ενώσεις που διαφέρουν μεταξύ τους χημικά και που μπορούν να διαχωριστούν και με οποιαδήποτε άλλη μέθοδο. Αν οι δύο ουσίες έχουν παρόμοιους αλλά όχι ίδιους συντελεστές κατανομής, μία άπλη εκχύλιση θα έχει σαν αποτέλεσμα τό μερικό διαχωρισμό τους, εμπλουτίζοντας τόν ένα διαλύτη με τή μία και τόν άλλο με τή δεύτερη ουσία. Για να φθάσουμε σε έναν ικανοποιητικό διαχωρισμό, στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούμε τήν τεχνική των πολλαπλών διαδοχικών εκχυλίσεων. Μετά τήν πρώτη εκχύλιση, κάθε φάση ισορροπείται και πάλι μετά τήν προσθήκη μιās νέας ποσότητας από τόν άλλο διαλύτη. Ο *Lyman Craig* ανακάλυψε μιā συσκευή για να γίνονται αυτές οι διαδοχικές εκχυλίσεις ήμαυτόματα. Οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τήν πορεία *Craig* είναι χρήσιμες και στην κατανόηση τής λειτουργίας των διαφόρων στηλών διαχωρισμού, επειδή τό μέτωπο τής κατανομής μιās ουσίας, καθώς διέρχεται από τή συσκευή *Craig*, προσεγγίζει εκείνο που λαμβάνεται σ' ένα χρωματογραφικό διαχωρισμό. (Περισσότερες πληροφορίες για τή χρωματογραφία θα δοϋμε στο επόμενο κεφάλαιο.)

### 3-5 Η ΜΕΘΟΔΟΣ CRAIG ΤΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΕΚΧΥΛΙΣΕΩΝ

**Η Συσκευή Craig.** Η συσκευή *Craig* αποτελείται από μιā σειρά δοχείων που συνδέονται έτσι ώστε ή έξοδος του ενός να οδηγεί στην είσοδο του άλλου. Κάθε δοχείο αποτελείται από δύο θαλάμους που συνδέονται μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-5. Η λειτουργία τής συσκευής αρχίζει με τήν εισαγωγή από τήν είσοδο *A* ενός μικρού ποσού του βαρύτερου διαλύτη, που γεμίζει τό θάλαμο *B* λιγότερο από τή μέση. Καθένα από τά δοχεία που βρίσκονται σε σειρά, γεμίζει με τόν ίδιο τρόπο. Τό δείγμα που πρόκειται να διαχωριστεί εισάγεται με τόν ελαφρότερο διαλύτη στο θάλαμο *B* του πρώτου δοχείου και ή συσκευή ανακινείται μπρός-πίσω κατά μιā γωνία  $35^\circ$  γύρω από τό σημείο (περιστροφής) *P*. Όταν φθάσουμε σε ισορροπία και οι διαλύτες διαχωριστούν σε δύο στοιβάδες, ή



Σχήμα 3-5 Δοχείο εκχύλισης τής συσκευής *Craig*.



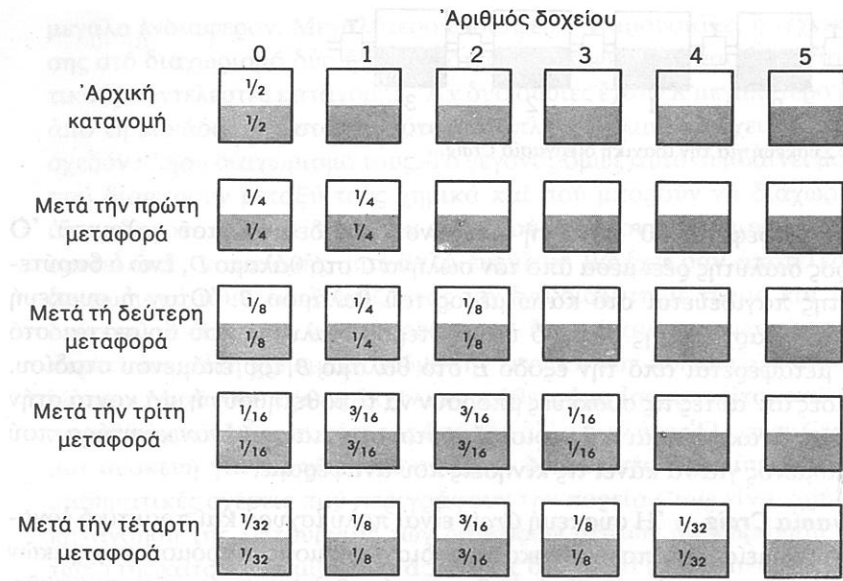
Σχήμα 3-6 Συσκευή για τήν ιδανική διεργασία *Craig*.

συσκευή περιστρέφεται  $90^\circ$  κατά τή διεύθυνση των δεικτών του ρολογιού. Ο ελαφρότερος διαλύτης ρέει μέσα από τόν σωλήνα *C* στο θάλαμο *D*, ενώ ο βαρύτερος διαλύτης παγιδεύεται στο κάτω μέρος του θαλάμου *B*. Όταν ή συσκευή επανέλθει στην αρχική της θέση, ο ελαφρότερος διαλύτης που βρίσκεται στο θάλαμο *D* μεταφέρεται από τήν έξοδο *E* στο θάλαμο *B* του επόμενου σταδίου. Έκατοντάδες απ' αυτές τις συσκευές μπορούν να τοποθετηθούν ή μιā κοντά στην άλλη, και όλες ανακινούνται και περιστρέφονται στιγμιαία με έναν κινητήρα, που είναι ρυθμισμένος για να κάνει τις κινήσεις που αναφέραμε.

**Η Διεργασία Craig.** Η συσκευή *Craig* είναι πολύ ισχυρό και πρακτικό εργαλείο στη βιοχημεία για πολύ δύσκολους διαχωρισμούς παρόμοιων χημικών ουσιών. Για να περιγράψουμε με μαθηματικά τή λειτουργία τής συσκευής, θεωρούμε τή σχηματική αναπαράσταση που φαίνεται στο Σχήμα 3-6, στην οποία τά δοχεία αριθμούνται διαδοχικά από τό μηδέν. Όλα τά δοχεία έχουν τό ίδιο μέγεθος, και στην αρχή γεμίζονται μέχρι τή μέση τους με τό βαρύτερο διαλύτη (διαλύτης *S*). Υπάρχει επίσης μιā σειρά από σωλήνες σύνδεσης και βαλβίδες, έτσι ώστε ο διαλύτης που βρίσκεται στο επάνω μέρος κάθε δοχείου να μεταφέρεται από τό ένα δοχείο στο επόμενο όταν είναι επιθυμητό. Στη διάρκεια τής μεταφοράς από τό ένα δοχείο στο άλλο δεν επιτρέπεται ανάμειξη των δύο διαλυτών. Για να απλουστεύσουμε τή μαθηματική ανάλυση, μελετάμε τήν πορεία μιās καθαρής ουσίας ανεξάρτητα αν αυτή βρίσκεται σε μείγμα ουσιών, αφού ή συμπεριφορά κάθε ουσίας δεν επηρεάζεται από τις άλλες. Επίσης υποθέτουμε ότι κάθε φάση καταλαμβάνει τό μισό όγκο του δοχείου και ότι ο συντελεστής κατανομής  $K_D$  τής ουσίας είναι ή μονάδα.

Για να αρχίσει ή λειτουργία τής συσκευής, εισάγουμε τό δείγμα, που έχει διαλυθεί στο πρώτο μέρος του ελαφρότερου διαλύτη *M*, στο δοχείο 0. Μετά τήν αποκατάσταση τής ισορροπίας, ή μισή ποσότητα τής ουσίας βρίσκεται στην επάνω φάση και ή άλλη μισή στην κάτω φάση *S*. Η επάνω φάση, δηλ. ο διαλύτης *M*, μεταφέρεται τότε στο δοχείο 1 και μιā νέα ποσότητα του διαλύτη *M* εισάγεται στο δοχείο 0. Μετά τήν αποκατάσταση τής νέας ισορροπίας, τό ένα τέταρτο τής ποσότητας τής ουσίας βρίσκεται σε κάθε μιā από τις δύο φάσεις των δοχείων 0 και 1. Ακολούθως ο διαλύτης *M*, που βρίσκεται στα δοχεία 0 και 1, μεταφέρεται στα δοχεία 1 και 2 αντίστοιχα, ενώ μιā νέα ποσότητα του ίδιου διαλύτη εισάγεται στο δοχείο 0. Αυτή είναι ή αρχή λειτουργίας τής συσκευής *Craig* ή κατανομή τής ουσίας φαίνεται στο Σχήμα 3-7. Ο αριθμός των δοχείων σημειώνεται στο επάνω μέρος και ο αριθμός των μεταφορών αριστερά. Για να συνεχίσουμε τή διεργασία, είναι εύκολότερο να κατατάξουμε σε πίνακα τό κλάσμα τής ουσίας που βρίσκεται σε κάθε δοχείο (και στις δύο φάσεις), μετά από  $n$  μεταφορές και ισορροπήσεις (Πίνακας 3-2).





Σχήμα 3-7 Διαδοχικές κατανομές μιάς ουσίας στη διεργασία Craig. Τό κλάσμα της όλικης ουσίας σε κάθε στοιβάδα καθενός δοχείου για  $K_D = 1$  και  $V_M = V_S$ .

Πίνακας 3-2 Κατανομή της ουσίας στη διεργασία Craig. Τό κλάσμα της όλικης ποσότητας σε κάθε δοχείο

Αριθμός Μεταφορών	Αριθμός Δοχείου								
	0	1	2	3	4	5	6		7
0	1								$\times 2^0$
1	1	1							$\times 2^{-1}$
2	1	2	1						$\times 2^{-2}$
3	1	3	3	1					$\times 2^{-3}$
4	1	4	6	4	1				$\times 2^{-4}$
5	1	5	10	10	5	1			$\times 2^{-5}$
6	1	6	15	20	15	6	1		$\times 2^{-6}$
7	1	7	21	35	35	21	7	1	$\times 2^{-7}$

Οί αριθμοί κάθε γραμμής του πίνακα είναι οί διαδοχικοί όροι της ανάπτυξης του διωνύμου  $(p + q)^n$ , δηλ. είναι:

$$(p + q)^n = p^n + np^{n-1}q + \frac{n(n-1)}{2!} p^{n-2}q^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!} p^{n-3}q^3 + \dots + q^n \quad (3-12)$$

όπου  $p$  είναι τό κλάσμα της όλικης ποσότητας της ουσίας στη φάση  $S$  κάθε δοχείου,

$q$  είναι τό κλάσμα της στή φάση  $M$  του ίδιου δοχείου και  $n$  είναι ό αριθμός των μεταφορών. \*Αν όρισουμε τό συντελεστή κατανομής\* σάν:

$$K_D = \frac{C_S [ \text{ή συγκέντρωση στην κάτω (ακίνητη φάση)} ]}{C_M [ \text{ή συγκέντρωση στην επάνω (κινούμενη φάση)} ]} \quad (3-13)$$

Τότε

$$p = \frac{C_S V_S}{C_S V_S + C_M V_M} = \frac{K_D V_S}{K_D V_S + V_M} \quad (3-14)$$

και

$$q = \frac{C_M V_M}{C_S V_S + C_M V_M} = \frac{V_M}{K_D V_S + V_M} \quad (3-15)$$

\*Από τίς Έξισώσεις 3-14 και 3-15, μέ την παραδοχή ότι  $K_D = 1$  και  $V_S = V_M$ , προκύπτει ότι τά  $p$  και  $q$  είναι ίσα μέ 1/2. \*Αν αντικαταστήσουμε τίς τιμές αυτές των  $p$  και  $q$  στην Έξίσωση 3-12 και αναπτύξουμε τό διώνυμο για έναν όρισμένο αριθμό μεταφορών, παίρνουμε τούς αριθμούς του Πίνακα 3-2. Για παράδειγμα, μετά από 7 μεταφορές τό δοχείο 0 περιέχει  $(1/2)^7$  ή 1/128 της ουσίας, τό δοχείο 1 περιέχει  $7(1/2)^7$  ή 7/128, τό δοχείο 2 περιέχει  $((7 \times 6)/2)(1/2)^7$  ή 21/128 κ.λ.π. Στη γενική περίπτωση, πού  $V_S \neq V_M$  και  $K_D \neq 1$ , ένας συνδυασμός των Έξισώσεων 3-12, 3-13, 3-14 και 3-15 δίνει:

$$(p + q)^n = \left( \frac{K_D V_S}{K_D V_S + V_M} + \frac{V_M}{K_D V_S + V_M} \right)^n \quad (3-16)$$

Οί ύπολογισμοί γίνονται περισσότερο δύσκολοι για μεγάλο αριθμό μεταφορών, όποτε χρησιμοποιείται άπ' ευθείας ή Έξίσωση 3-16.

**Παράδειγμα/Πρόβλημα 3-2.** Νά ύπολογιστεί ή κατανομή μιάς ουσίας μετά από 3 μεταφορές στη συσκευή Craig, για την όποία  $V_S = 2 \text{ ml}$  και  $V_M = 4 \text{ ml}$ . \*Ο συντελεστής κατανομής, όπως όρίζεται από την Έξίσωση 3-13, είναι 3,0.

$$p = \frac{K_D V_S}{K_D V_S + V_M} = \frac{3 \times 2}{3 \times 2 + 4} = \frac{6}{10}$$

$$q = \frac{V_M}{K_D V_S + V_M} = \frac{4}{3 \times 2 + 4} = \frac{4}{10}$$

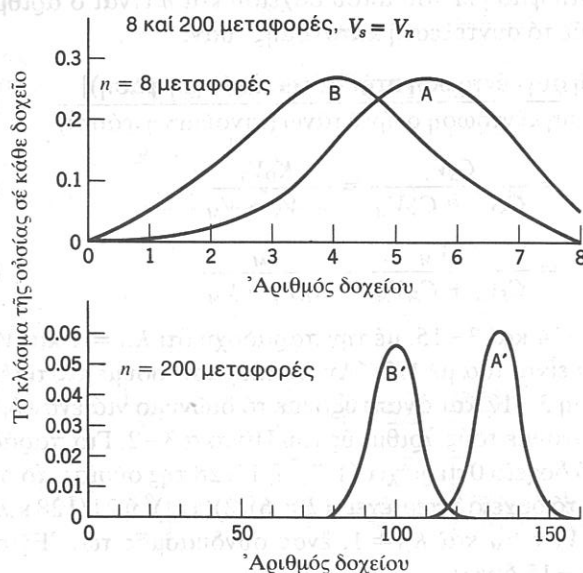
$$(p + q)^n = \left( \frac{6}{10} \right)^3 + 3 \left( \frac{6}{10} \right)^2 \left( \frac{4}{10} \right) + 3 \left( \frac{6}{10} \right) \left( \frac{4}{10} \right)^2 + \left( \frac{4}{10} \right)^3$$

$$= \frac{216}{1000} + \frac{432}{1000} + \frac{288}{1000} + \frac{64}{1000}$$

Συνεπώς, τά τέσσερα πρώτα δοχεία περιέχουν 21,6%, 43,2%, 28,8% και 6,4% αντίστοιχα.

Στίς μέχρι τώρα μελέτες έχουμε θεωρήσει μόνο μιά καθαρή ουσία πού μεταφέρεται αρκετές φορές από τό ένα δοχείο στό άλλο, και έχουμε αποδείξει ότι ή κατανομή της στά διάφορα δοχεία είναι συνάρτηση του  $K_D$ , του  $n$  και του λόγου  $V_S/V_M$ . Θεωρούμε τώρα ένα δείγμα πού περιέχει δυό συστατικά μέ διαφορετικούς συντελεστές κατανομής ( $K_A = 1/2$  και  $K_B = 1$ ). \*Αν τό δείγμα είναι μικρό, έτσι

\* Σημειώνουμε ότι ό  $K_D$  εδώ είναι αντίστροφος του  $K_D$  της Έξίσωσης 3-11.



Σχήμα 3-8 Κατανομή των ουσιών A ( $K_A = 0,5$ ) και B ( $K_B = 1,0$ ) κατά το διαχωρισμό Craig μετά από 8 και 200 μεταφορές  $V_M = V_S$ .

ώστε κανένα από τα συστατικά του να μην είναι κεκορεσμένο, καθένα από αυτά θα συμπεριφέρεται ανεξάρτητα, και συνεπώς ο υπολογισμός της κατανομής του θα γίνει σά να ήταν μιά καθαρή ουσία. Η καμπύλη A στο Σχήμα 3-8 δείχνει το κλάσμα της ουσίας A ( $K_A = 0,5$ ) σε κάθε δοχείο (0 έως 8) μετά από 8 μεταφορές ( $n = 8$ ), ενώ η καμπύλη B δείχνει την κατανομή της ουσίας B ( $K_B = 1,0$ ). Στο ίδιο σχήμα, οι καμπύλες A' και B' δείχνουν τις κατανομές των δύο ουσιών A και B μετά από 200 μεταφορές. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε μερικές βασικές παρατηρήσεις:

1. Όταν ο παράγοντας διαχωρισμού  $\alpha$  είναι ίσος με 2 ( $\alpha = K_B/K_A$ ), οι 8 μεταφορές δίνουν μόνο ένα μικρό διαχωρισμό των δύο ουσιών. Όλα τα δοχεία (εκτός από το πρώτο) περιέχουν σημαντικά ποσά και από τις δύο ουσίες A και B.
2. Μετά από 200 μεταφορές, ο διαχωρισμός δέ θα είναι πλήρης, αλλά πιθανώς θα είναι επαρκής για όρισμένες περιπτώσεις. Τα δοχεία από το 80 ως το 117 θα περιέχουν σχεδόν όλη την ουσία B και τα δοχεία από το 118 ως το 155 θα περιέχουν σχεδόν όλη την ουσία A. Τα δοχεία 112 ως 123 μπορούμε να τα παραλείψουμε, για να έχουμε έναν καλύτερο διαχωρισμό των δύο ουσιών, αλλά θα ελαττωθεί ή ποσότητά τους.
3. Ο διαχωρισμός των δύο ουσιών θα βελτιωθεί περισσότερο με άλλες 100 μεταφορές, αλλά αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου και του ποσού των χρησιμοποιούμενων διαλυτών.
4. Η συγκέντρωση των δύο ουσιών ελαττώνεται με την αύξηση του αριθμού των μεταφορών. Με 8 μεταφορές, το δοχείο που αντιστοιχεί στη μέγιστη συγκέντρωση (από το Σχήμα 3-8) περιέχει περίπου 25% της ουσίας, ενώ με

200 μεταφορές ή μέγιστη ποσότητα της ουσίας σ' ένα δοχείο είναι περίπου 6% της όλικης.

5. Μετά από 8 μεταφορές, οι δύο ουσίες βρίσκονται περίπου σε 8 δοχεία, ενώ μετά από 200 μεταφορές, οι ουσίες απλώνονται προσεγγιστικά σε 50 δοχεία. Οι κορυφές που δίνουν τη μέγιστη συγκέντρωση, αρχίζουν να διευρύνονται με την αύξηση του αριθμού των μεταφορών και η ουσία να καταλαμβάνει ένα μικρότερο κλάσμα των χρησιμοποιούμενων δοχείων.
6. Η ουσία δέν αφαιρείται ποτέ ολόκληρη από τα δοχεία, ακόμη και από το πρώτο, αν και μετά τις αρχικές μεταφορές το ποσό που παραμένει στο πρώτο δοχείο μπορεί να θεωρηθεί άμελητέο. Για παράδειγμα, αν  $K_D = 1$  και  $V_S = V_M$ , τότε  $p = 1/2$  και το ποσό που παραμένει στο πρώτο δοχείο είναι  $p^n$ , ή 3% ( $n = 5$ ), 0,1% ( $n = 10$ ),  $10^{-4}$ % ( $n = 20$ ).
7. Όταν ο παράγοντας διαχωρισμού ισούται με 1,1 και όχι με 2, χρειάζεται 10.000 μεταφορές για να φθάσουμε στον ίδιο βαθμό διαχωρισμού, αλλά αυτό είναι πρακτικά αδύνατο να γίνει, ακόμα και με μιά αυτόματη συσκευή Craig. Τέτοιοι διαχωρισμοί γίνονται με χρωματογραφικές μεθόδους, με τις οποίες θα ασχοληθούμε στα επόμενα κεφάλαια.

### 3-6 ΣΥΝΕΧΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΠΡΟΗ

Στη συσκευή Craig ο ένας διαλύτης κινείται σε σχέση με τον άλλο με έναν ασυνεγή τρόπο. Στο σημείο αυτό υποθέτουμε ότι το μέγεθος κάθε δοχείου ισορροπίας ελαττώνεται, έτσι ώστε το όλο σύστημα να γίνει μιά απλή στήλη, και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση να διέρχεται μέσα από το σύστημα με ένα συνεγή τρόπο. Αν και οι δύο διαλύτες περιοριστούν σε πολύ λεπτές στοιβάδες, είναι δυνατό να υποθέσουμε ότι σε όλα τα σημεία της συσκευής υπάρχει μιά κατάσταση ισορροπίας, κάτι που στην πραγματικότητα δέ συμβαίνει. Αντί να χρησιμοποιούμε μιά σειρά από ξεχωριστά δοχεία, είναι ευκολότερο να κατασκευάσουμε μιά στήλη με ύλικό πλήρωσης από όρισμένα πορώδη ύλικά, που συγκρατούν τον ένα από τους διαλύτες ακίνητο στην επιφάνειά τους, ενώ επιτρέπουν στον άλλο διαλύτη να διέρχεται μέσα από αυτά. Ο "ακίνητος" διαλύτης δέν είναι απαραίτητο να μένει στάσιμος στην ίδια θέση, αλλά είναι αναγκαίο ο ένας διαλύτης "να διέρχεται μέσα από τον άλλο" δημιουργώντας μεγάλη διαφασική επιφάνεια. Αυτό ονομάζεται "αντιροή" κι έτσι, μπορούμε να πετύχουμε έναν πολύ μεγάλο αριθμό διαδοχικών ισορροπήσεων χωρίς να αυξήσουμε το μέγεθος της συσκευής.

Η σχέση της συνεχούς εκχύλισης με αντιροή προς την ασυνεγή διεργασία του Craig, είναι ή ίδια με τη σχέση της συνεχούς κλασματικής απόσταξης με γεμισμένη στήλη προς την ιδανική απόσταξη της στήλης με κύπελλα. Συνεπώς, ο όρος "θεωρητική πλάκα" αναφέρεται και στη συνεγή εκχύλιση με αντιροή και εκφράζει τον αριθμό των διαδοχικών ισορροπήσεων και μεταφορών, που είναι αναγκαίος για να φθάσουμε στον ίδιο βαθμό διαχωρισμού. Στην πράξη, ή συνεχής εκχύλιση με αντιροή μοιάζει με μιά μορφή χρωματογραφίας.



## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 3-1. Ποιά είναι η μικρότερη τιμή του  $K_D$ , που θα επιτρέψει την εκχύλιση του 99,9% μιάς ουσίας από 50 ml νερού με πέντε διαδοχικές εκχυλίσεις με 50 ml αιθέρα κάθε φορά;  $\text{Απ. } K = 3$
- 3-2. Αν πέντε διαδοχικές εκχυλίσεις, με 100 ml αιθέρα κάθε φορά, εκχυλίζουν τά 90% μιάς ουσίας από ένα υδατικό διάλυμα, τί κλάσμα της ουσίας θα εκχυλίζουν δέκα όμοιες εκχυλίσεις;  $\text{Απ. } 99\%$
- 3-3. Νά παραχθεί μία έκφραση όμοια με την Έξίσωση 3-10 για την κατανομή της πυριδίνης μεταξύ νερού και βενζολίου:
- $$C_5H_5N + H^+ \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ \text{ (στό νερό)}$$
- 3-4. Στη διεργασία Craig ένα μικρό κλάσμα της ουσίας, ανεξάρτητα από τον αριθμό των μεταφορών, παραμένει στο πρώτο δοχείο. Αν υποθέσουμε ότι  $V_S = V_M$  και  $K_D = 1$ , τί κλάσμα της ουσίας θα παραμείνει στα δύο πρώτα δοχεία μετά από δέκα μεταφορές;  $\text{Απ. } 1/1024 + 1/102 \approx 1\%$
- 3-5. 1 g μιάς οργανικής ουσίας A διαλύεται σε 100 ml νερού. Το υδατικό διάλυμα αναμγνύεται με 100 ml αιθέρα. Η ανάλυση της αιθερικής στοιβάδας δείχνει ότι εκχυλίζονται τά 0,7 g της ουσίας A.
- α) Ποιά είναι η τιμή του  $K_D = C_{\text{αιθ}}/C_{\text{H}_2\text{O}}$  γι' αυτό το σύστημα;  $\text{Απ. } 2,33$
- β) Πόσες επιπλέον εκχυλίσεις με 100 ml αιθέρα κάθε φορά απαιτούνται για να εκχυλίσουμε τά 95% της ουσίας A;  $\text{Απ. } 2$
- γ) Ποιό κλάσμα της ουσίας A θα εκχυλιστεί μετά από τέσσερις εκχυλίσεις με 25 ml αιθέρα κάθε φορά;  $\text{Απ. } 84\%$
- 3-6. Ο συντελεστής κατανομής μιάς οργανικής ουσίας είναι  $K_D = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{πεντ}} = 5,0$ . 0,55 g αυτής της ουσίας τοποθετούνται στο δοχείο 0 μιάς συσκευής Craig. Κάθε δοχείο περιέχει 4 ml νερού και 4 ml πεντανίου (τό πεντάνιο είναι ο ελαφρότερος διαλύτης που μεταφέρεται από τό ένα δοχείο στο άλλο). Νά υπολογιστεί τό κλάσμα της ουσίας που βρίσκεται σε κάθε δοχείο μετά από τέσσερις μεταφορές.  $\text{Απ. } 48,2\%, 38,6\%, 11,6\%, 1,5\%, 0,1\%$
- 3-7. Τρείς εκχυλίσεις με 50 ml χλωροφόρμιου κάθε φορά εκχυλίζουν τά 97% μιάς ουσίας από 200 ml ενός υδατικού διαλύματος. Νά υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής  $K_D = C_{\text{χλωρ}}/C_{\text{H}_2\text{O}}$  της ουσίας.  $\text{Απ. } 8,9$
- 3-8. Δύο ασθενείς βάσεις (οργανικές αμίνες) έχουν σταθερές διάστασης  $K_{bA} = 1 \times 10^{-4}$  και  $K_{bB} = 1 \times 10^{-8}$ . Οι δύο βάσεις έχουν συντελεστές κατανομής μεταξύ χλωροφόρμιου και νερού περίπου ίσους με 10. Νά περιγραφεί η πορεία του διαχωρισμού των δύο βάσεων με εκχύλιση, που στηρίζεται στις διαφορετικές σταθερές διάστασης.
- 3-9. Δύο ασθενή όξεα HX και HY έχουν συντελεστές κατανομής  $K_D = C_{\text{αιθ}}/C_{\text{H}_2\text{O}}$ , ίσους με 5 και 50 αντίστοιχα, και σταθερές διάστασης ίσες με  $1 \times 10^{-4}$  και  $1 \times 10^{-8}$  αντίστοιχα. Νά υπολογιστούν οι λόγοι κατανομής των δύο όξεων σε υδατικά διαλύματα, με άκραιες τιμές του pH από τό 4 μέχρι 11, αν υποθεθεί ότι οι δύο διαλύτες έχουν τόν ίδιο όγκο. Ποιά είναι η μικρότερη τιμή του pH για την όποια ο λόγος των τιμών του D είναι τουλάχιστον  $10^5$ ;
- $\text{Απ. Σε } pH = 4 \text{ } D_{HX} = 2,5 \text{ και } D_{HY} = 50$   
 $\text{Σε } pH = 7 \text{ } D_{HX} = 0,005 \text{ και } D_{HY} = 45$   
 $\text{Ελάχιστο } pH = 10$
- 3-10. Η φορμαλδεΰδη έχει ένα συντελεστή κατανομής,  $C_{\text{αιθ}}/C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,111$  στους  $25^\circ \text{C}$ . Πόσα l νερού χρειάζονται για να αφαιρεθούν τά 95% της φορμαλδεΰδης με μία εκχύλιση από 1 l αιθέρα, που περιέχει 0,5 mole φορμαλδεΰδης;  $\text{Απ. } 2,1 \text{ lit.}$

- 3-11. 5 g φορμαλδεΰδης περιέχονται σε 50 ml αιθέρα. Πόση φορμαλδεΰδη θα παραμείνει στην αιθερική στοιβάδα μετά από πέντε διαδοχικές εκχυλίσεις με 25 ml νερού κάθε φορά;  $\text{Απ. } 1 \text{ mg}$
- 3-12. 1 mg LSD περιέχεται σε 100 ml νερού και εκχυλίζεται με αιθέρα. Ο συντελεστής κατανομής δίνεται από τη σχέση:  $K_D = C_{\text{αιθ}}/C_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ .
- (α) Πόσο LSD θα αφαιρεθεί με μία εκχύλιση με 150 ml αιθέρα;  $\text{Απ. } 0,935 \text{ mg}$
- (β) Πόσο LSD θα αφαιρεθεί με τρείς διαδοχικές εκχυλίσεις με 50 ml αιθέρα κάθε φορά;  $\text{Απ. } 0,995 \text{ mg}$
- 3-13. Η σταθερά διάστασης του προπιονικού όξεος (HOPr) στο νερό είναι  $K_a = 1,00 \times 10^{-5}$  και ο συντελεστής κατανομής του μεταξύ αιθέρα και νερού είναι  $K_D = 2,85$ . 8 g HOPr περιέχονται σε 500 ml νερού και τό pH του έχει ρυθμιστεί ίσο με 4, με την προσθήκη μιάς βάσης. Τό HOPr εκχυλίζεται από τό νερό με δύο εκχυλίσεις με 250 ml αιθέρα κάθε φορά. Ποιό είναι τό pH της υδατικής στοιβάδας μετά τη δεύτερη εκχύλιση;  $\text{Απ. } pH = 4,72$

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- L. C. Craig and D. Craig, in *Technique of Organic Chemistry*, 2nd ed., A. Weissberger, Editor, Vol. III, Part I, Wiley-Interscience, New York, 1956; pp. 150-392. A comprehensive and definitive discussion of extraction and distribution.
- E. W. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*, McGraw-Hill, New York, 1963; Chapter 3. Intermediate level discussion of extraction, probably more useful to the student than Weissberger.
- H. Irving and R. J. P. Williams in *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Volume 3, edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Wiley-Interscience, New York, 1959; pp. 1309-65.
- G. H. Morrison and H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 1957.
- B. L. Karger, L. R. Snyder and C. Horvath, *An Introduction to Separation Science*, Wiley-Interscience, New York, 1973.