

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων: υγρά

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

Διαγράμματα τάσης ατμών (1/3)

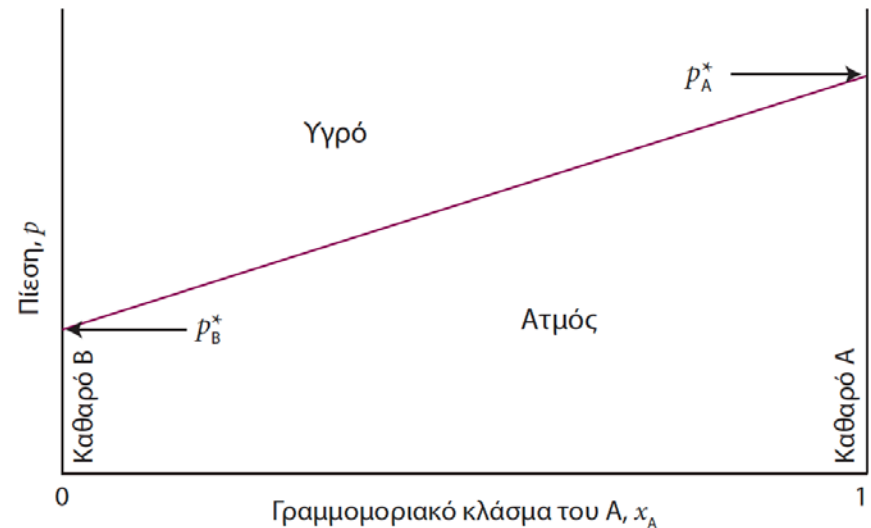
- Οι μερικές πιέσεις των συστατικών ενός **ιδανικού διαλύματος** δύο πτητικών υγρών σχετίζονται με τη σύσταση του υγρού μείγματος με το νόμο του **Raoult**:

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

- όπου p_A^* η τάση ατμών του καθαρού A και p_B^* εκείνη του καθαρού B. Η ολική τάση ατμών p του μείγματος είναι επομένως:

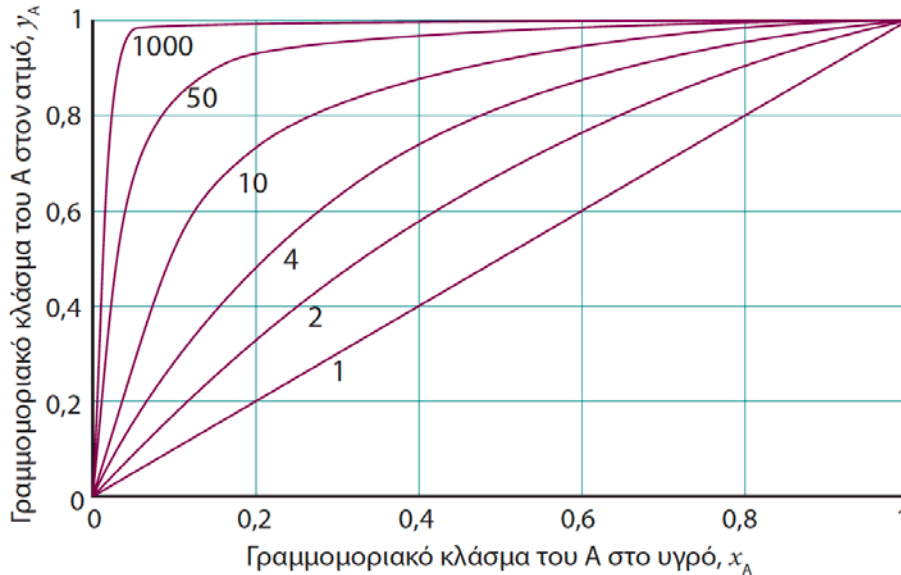
$$p = p_A + p_B \rightarrow p = x_A p_A^* + x_B p_B^* \rightarrow$$
$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$



- Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι η ολική τάση ατμών (σε κάποια ορισμένη θερμοκρασία) μεταβάλλεται γραμμικά με τη σύσταση από p_B^* σε p_A^* καθώς το x_A παίρνει τιμές από 0 έως 1.

Διαγράμματα τάσης ατμών (2/3)

Όταν υγρό και ατμός βρίσκονται σε ισορροπία, οι συστάσεις δεν είναι απαραίτητα ίδιες.



- Γραμμομοριακό κλάσμα του Α στον ατμό ενός δυαδικού ιδανικού διαλύματος, συναρτήσει του γραμμομοριακού του κλάσματος στο υγρό, για διάφορες τιμές του p_A^*/p_B^*
- Με το Α πιο πτητικό από το Β, ο ατμός είναι πλουσιότερος σε Α, σε σχέση με το υγρό.

- Ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό.
- Από τον νόμο του **Dalton** προκύπτει ότι τα γραμμομοριακά κλάσματα στο αέριο, y_A και y_B , είναι:

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p}$$

- Οι μερικές πιέσεις και η ολική πίεση μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων στο υγρό, υπό την προϋπόθεση ότι το μείγμα είναι ιδανικό. Έτσι προκύπτει το εξής:

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A}$$

$$y_B = 1 - y_A$$

Διαγράμματα τάσης ατμών (3/3)

Για δυαδικό ιδανικό διάλυμα:

Ολική τάση ατμών

Σύσταση ατμού

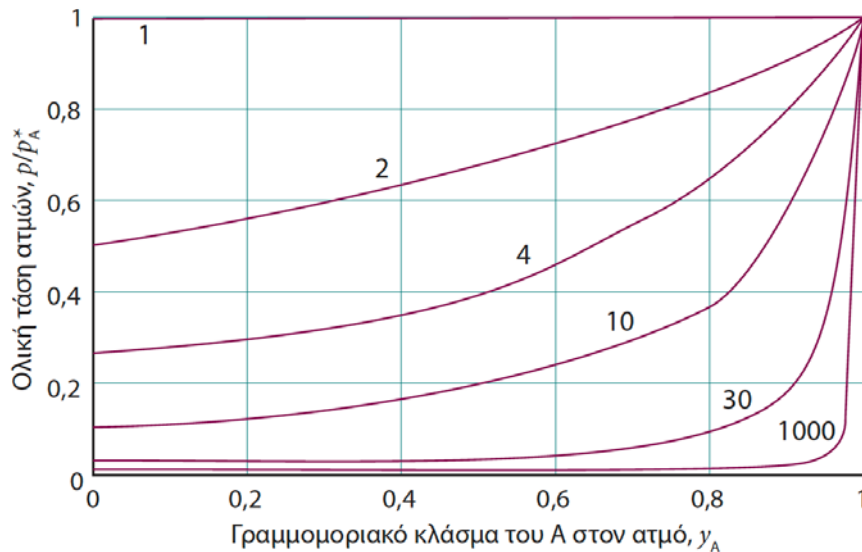
Ολική τάση ατμών

$$p = p_A + p_B \rightarrow p = x_A p_A^* + x_B p_B^* \rightarrow$$
$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$



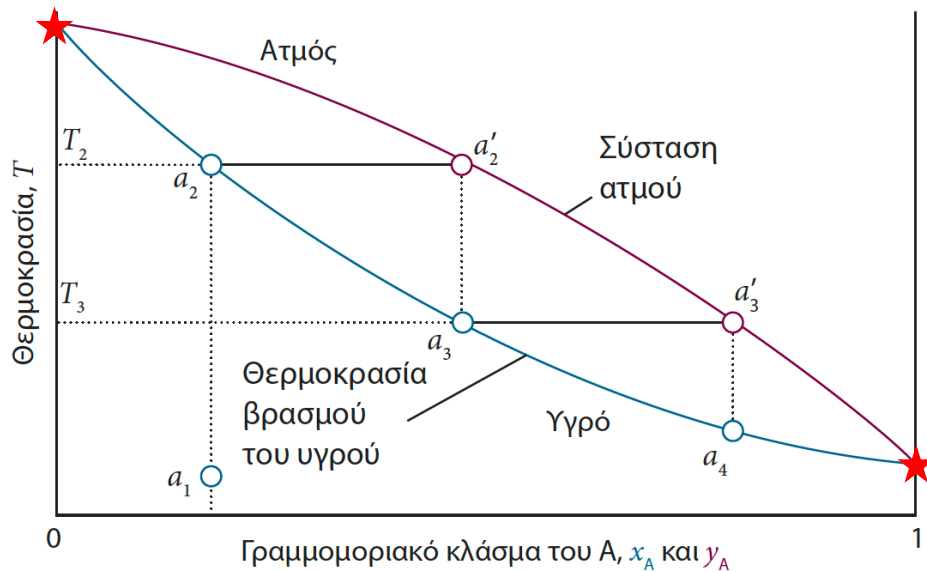
$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$



Το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στον ατμό ενός δυαδικού ιδανικού διαλύματος, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του Α στον ατμό. Οι καμπύλες αναφέρονται σε τιμές του p_A^*/p_B^*

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (1/3)

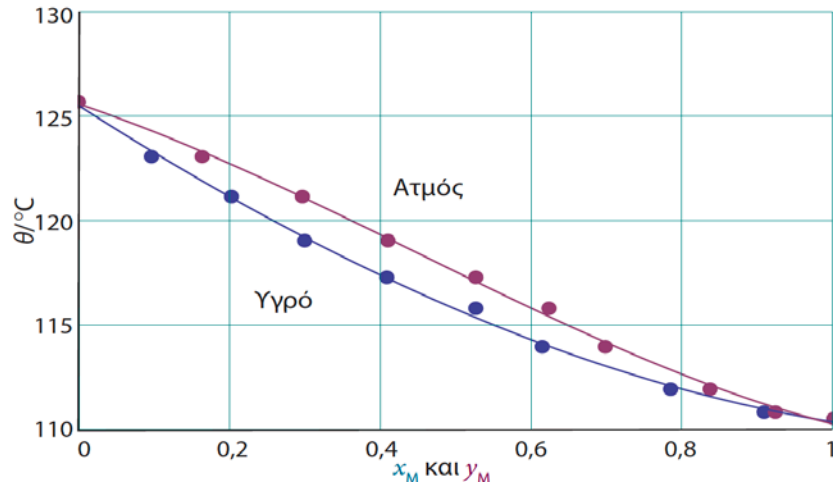
- **Διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης:** Διάγραμμα φάσεων στο οποίο οι οριακές γραμμές δείχνουν τη σύσταση των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες (σε δεδομένη πίεση).



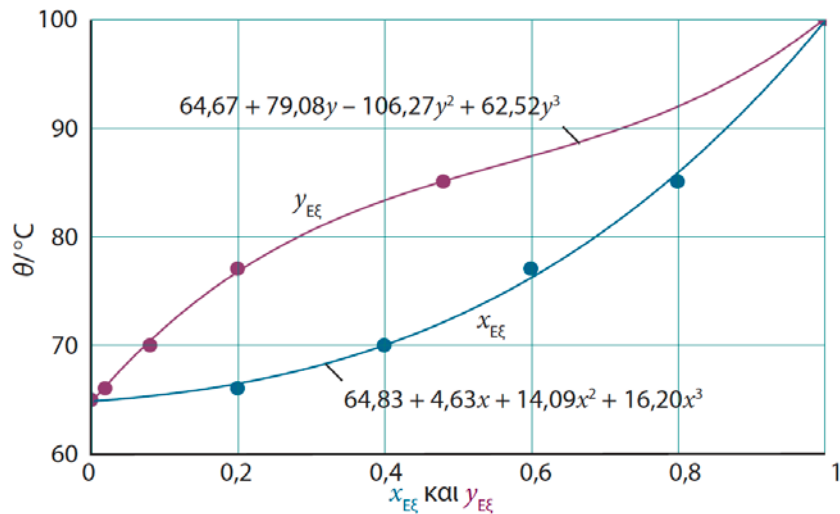
- Τα σημεία (★) που αναπαριστούν την ισορροπία υγρού/ ατμού για καθένα από τα καθαρά συστατικά να είναι τα **κανονικά σημεία βρασμού** τους, με την προϋπόθεση ότι η πίεση περιβάλλοντος είναι 1 atm.
- Ο οριζόντιος άξονας δηλώνει την τιμή του x_A όταν ερμηνεύουμε τη γραμμή του υγρού, ενώ το y_A όταν ερμηνεύουμε τη γραμμή ατμού.

- Η **γραμμή υγρού** δείχνει τη θερμοκρασία βρασμού του μείγματος, σε μία περιοχή συστάσεων.
- Η **γραμμή ατμού** δείχνει τη σύσταση του ατμού στην ισορροπία με το υγρό, σε κάθε θερμοκρασία.

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (2/3)



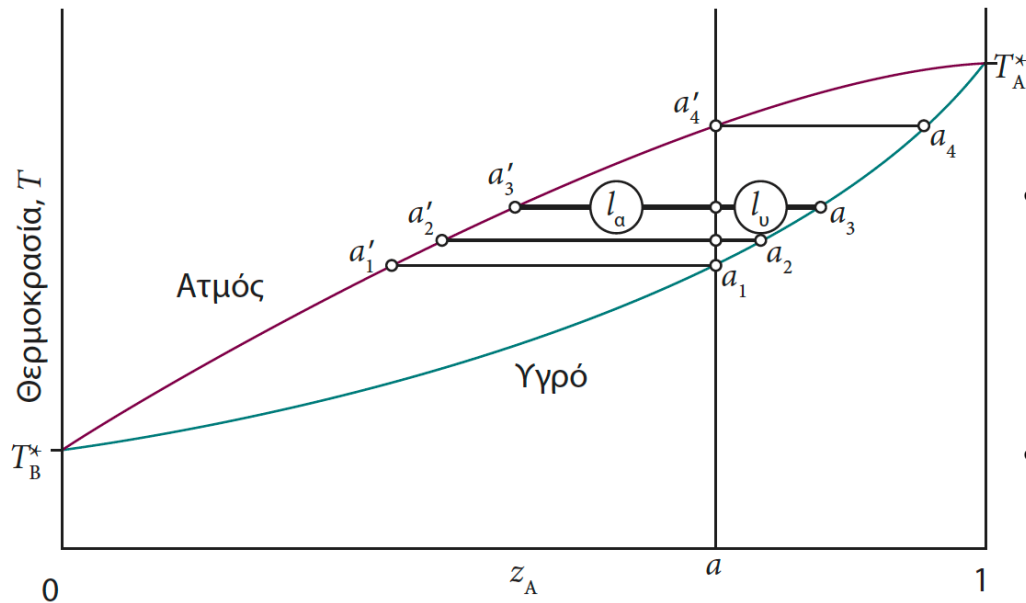
Μείγμα οκτανίου και μεθυλοβενζολίου



Μείγμα εξανίου και επτανίου

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (3/3)

Θέρμανση ενός μείγματος στο οποίο το γραμμομοριακό κλάσμα του A είναι το z_A



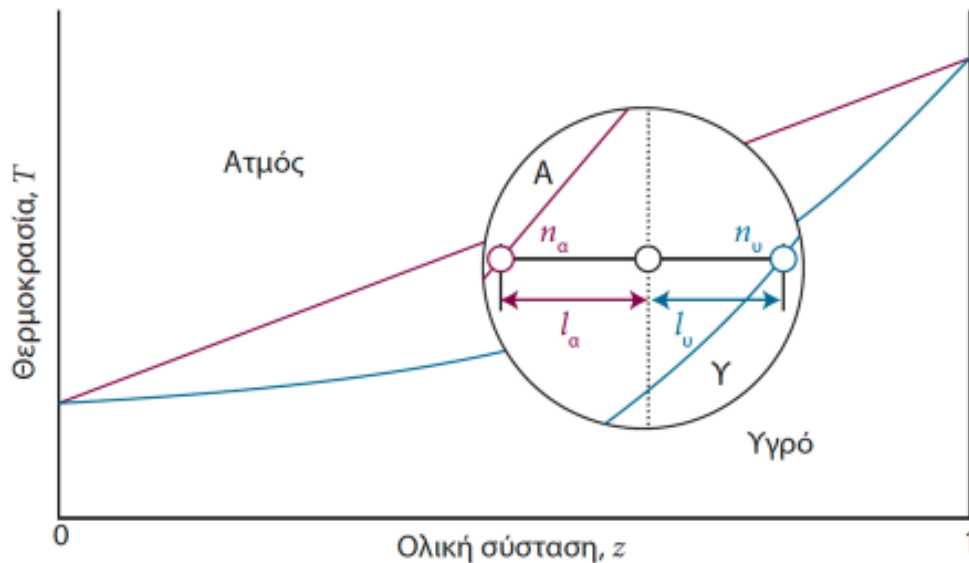
- Η γραμμή που συνδέει τα α_1 και α_1' (δύο φάσεις σε ισορροπία) ονομάζεται **συνδετική γραμμή**.
- Η κατακόρυφη ευθεία που διέρχεται από το a είναι μια **ισοπληθής**, (μια ευθεία σταθερής σύστασης ολόκληρου του συστήματος).
- Ο λόγος l_α/l_β είναι αντιστρόφως ανάλογος του λόγου των μορίων στις φάσεις ατμού – υγρού.
 $n_\beta l_\beta = n_\alpha l_\alpha \rightarrow$ **κανόνας του μοχλού**

- Στο α_1 το υγρό βράζει και είναι αρχικά σε ισορροπία με τον ατμό που έχει σύσταση α_1' .
- Ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό B.
- Το σημείο βρασμού του εναπομείνοντος υγρού κινείται προς το α_2 και η σύσταση του ατμού μεταβάλλεται σε α_2' .
- Το σημείο βρασμού ανέρχεται στο α_3 και η σύσταση του ατμού αλλάζει σε α_3' .
- Στο α_4' όλο το υγρό έχει εξατμιστεί, και η σύσταση του ατμού είναι ίδια με την ολική σύσταση του μείγματος.

Ο κανόνας του μοχλού

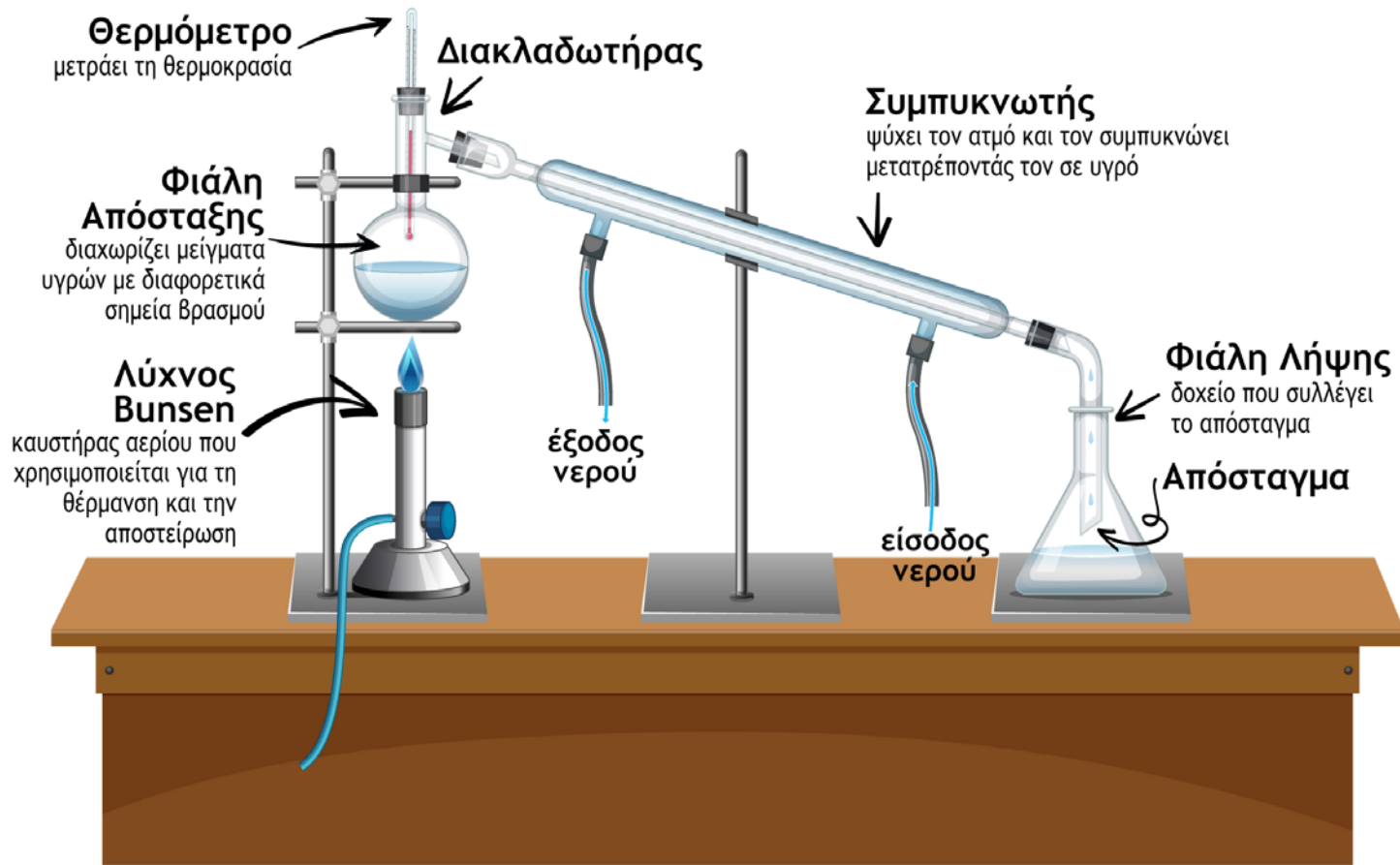
- Ένα σημείο στην περιοχή δύο φάσεων ενός διαγράμματος φάσεων δεν υποδεικνύει μόνο ποιοτικά τη συνύπαρξη των δύο φάσεων, αλλά αναπαριστά και τις σχετικές τους ποσότητες.
- Για την εύρεση των σχετικών ποσοτήτων δύο φάσεων ατμού (α) και υγρού (υ) που βρίσκονται σε ισορροπία, αρχικά μετρούνται οι αποστάσεις l_α και l_ν κατά μήκος της οριζόντιας συνδετικής γραμμής και έπειτα χρησιμοποιείται ο κανόνας του μοχλού, βάσει του οποίου ισχύει ότι:

$$n_\alpha l_\alpha = n_\nu l_\nu$$



- Όπου n_α είναι η γραμμομοριακή ποσότητα της φάσης ατμού και n_ν της υγρής φάσης.
- Επειδή στο διπλανό σχήμα $l_\alpha \approx l_\nu$, η γραμμομοριακή ποσότητα της φάσης α είναι περίπου ίση με αυτή της φάσης υ.
- Ο κανόνας του μοχλού εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε διάγραμμα φάσεων.

Η απόσταξη μειγμάτων (1/4)



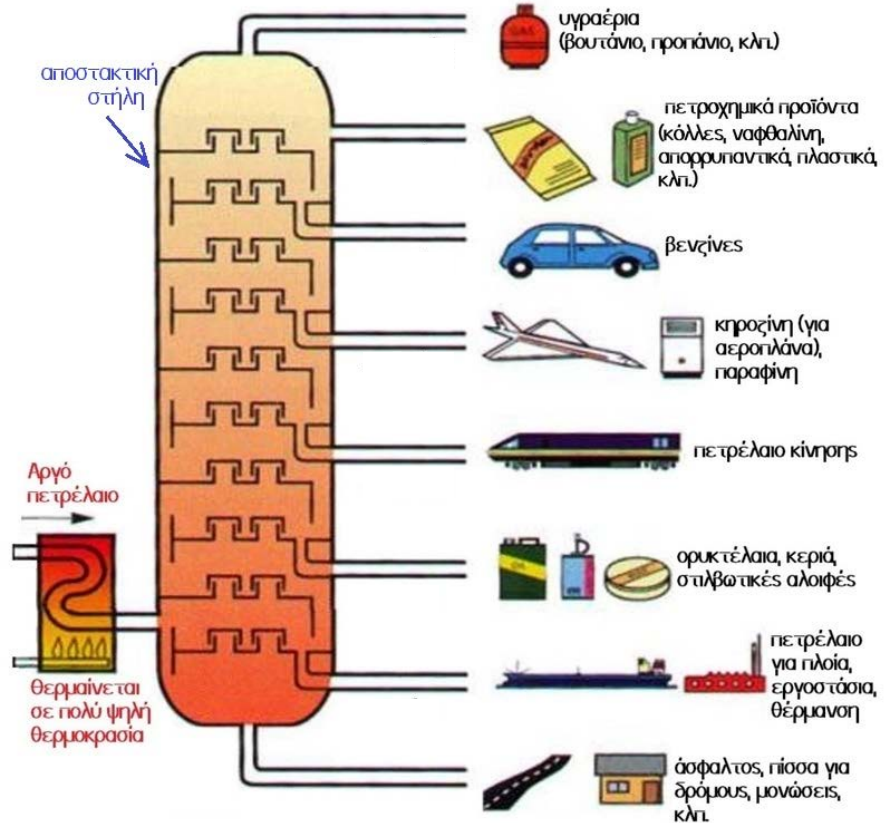
Η θέρμανση του αρχικά υγρού μείγματος παράγει ατμούς πλουσιότερους στο πιο πτητικό συστατικό, οι οποίοι αφού συμπυκνωθούν δίνουν υγρό πλουσιότερο στο πτητικό συστατικό. Το υγρό που απομένει στην φιάλη είναι πλουσιότερο στο μη πτητικό συστατικό.

Η απόσταξη μειγμάτων (2/4)



Αποστακτήριο για παραγωγή ρακής

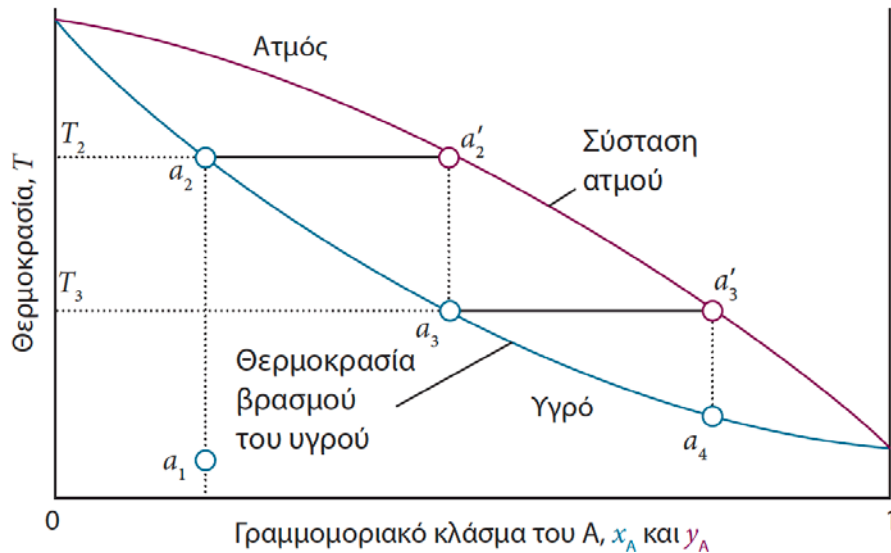
ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ



Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου

Η απόσταξη μειγμάτων (3/4)

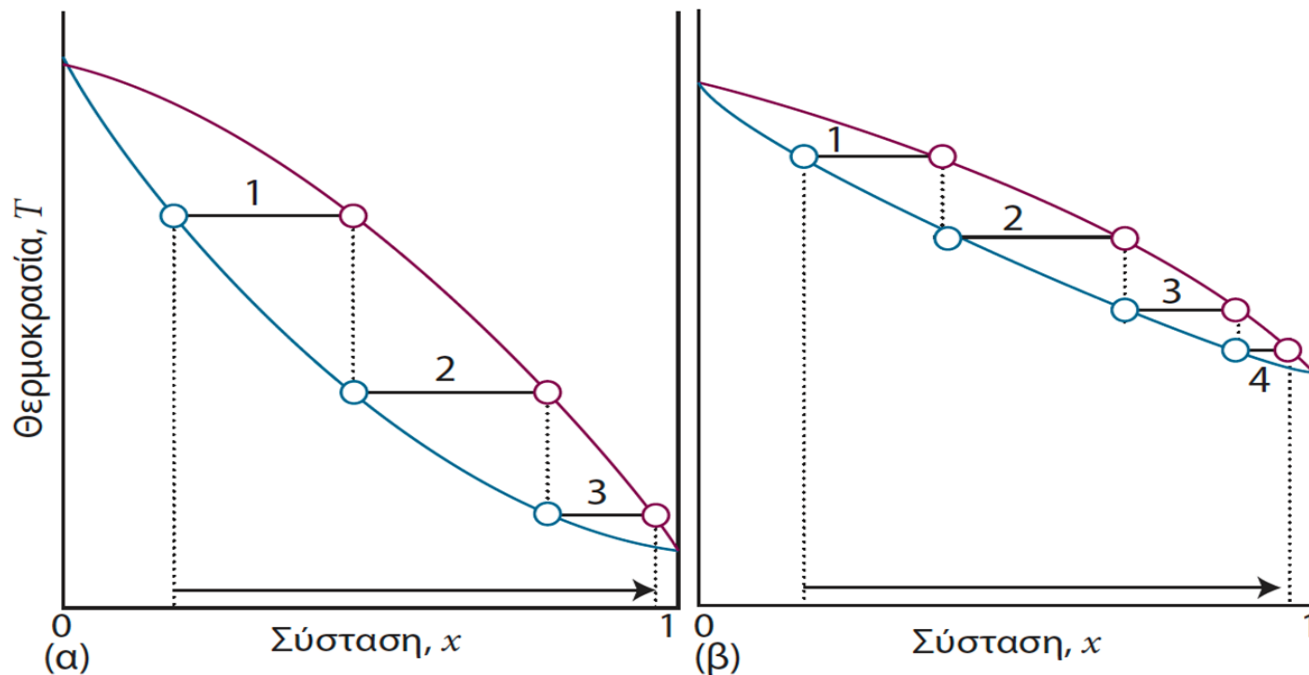
- Σε μια **απλή απόσταξη** ο ατμός απομακρύνεται και συμπυκνώνεται. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενός πτητικού υγρού από μια μη πτητική διαλυμένη ουσία ή από ένα στερεό.
- Στην **κλασματική απόσταξη**, ο κύκλος βρασμού και συμπύκνωσης επαναλαμβάνεται διαδοχικά. Η τεχνική χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πτητικών υγρών.



- Αρχικά θερμαίνεται το υγρό σύστασης α_1
 - Στο σημείο βρασμού (T_2) έχει σύσταση $\alpha_2 = \alpha_1$, και αρχίζει να εξατμίζεται δίνοντας ατμούς σύστασης α'_2
 - Όταν επαναθερμαίνεται το πρώτο συμπύκνωμα που έχει σύσταση α_3 , βράζει σε θερμοκρασία T_3 και δίνει ατμό ακόμη πιο πλούσιο στο πιο πτητικό συστατικό (α'_3).
- Ο κύκλος μπορεί να επαναληφθεί έως ότου προκύψει σχεδόν καθαρό A στον ατμό και απομείνει σχεδόν καθαρό B στο υγρό.

Η απόσταση μειγμάτων (4/4)

- Η **απόδοση** μιας στήλης κλασματικής απόσταξης εκφράζεται μέσω του πλήθους των θεωρητικών πλακών (του αριθμού των βημάτων εξάτμισης και συμπύκνωσης που απαιτούνται για να προκύψει συμπύκνωμα δεδομένης σύστασης από ένα δεδομένο αρχικό διάλυμα).

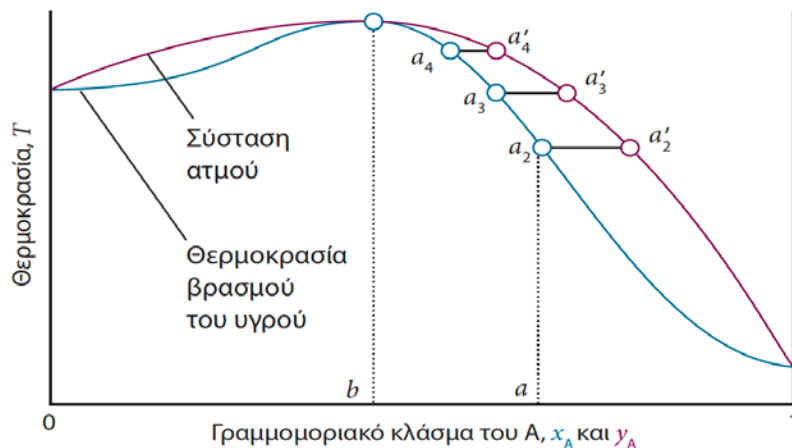


- Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών είναι ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για συγκεκριμένο βαθμό διαχωρισμού δύο συστατικών σε ένα μείγμα.

Αζεοτροπικά μείγματα

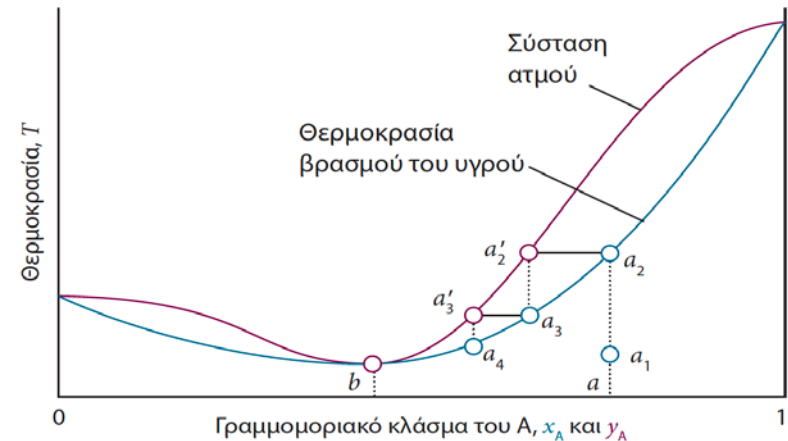
- Όταν ο παραγόμενος κατά την εξάτμιση ατμός έχει την ίδια σύσταση με το υγρό μείγμα, το μείγμα ονομάζεται **αζεοτροπικό**.
- Τα δυο υγρά δεν μπορούν να διαχωριστούν με απόσταξη καθώς το συμπύκνωμα του ατμού έχει την ίδια σύσταση με το αζεοτροπικό υγρό.

Αζεοτροπικό μείγμα υψηλού βρασμού



- Όταν το υγρό σύστασης a υπόκειται σε απόσταξη, η σύσταση του εναπομένοντος υγρού αλλάζει προς το b αλλά όχι πέρα από αυτό.

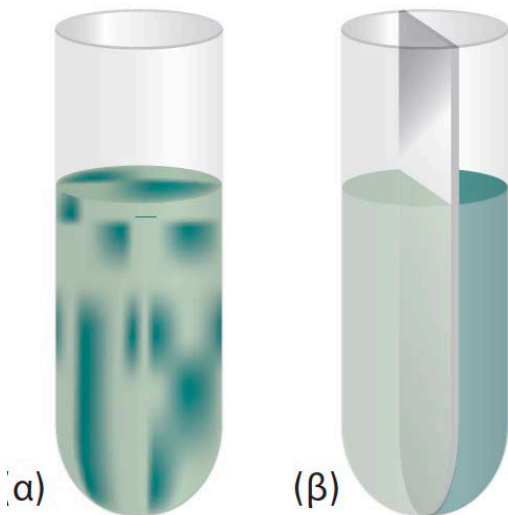
Αζεοτροπικό μείγμα χαμηλού βρασμού



- Όταν το υγρό σύστασης a υπόκειται σε κλασματική απόσταξη, ο ατμός σε ισορροπία μετατοπίζεται προς το b και τότε παραμένει αμετάβλητος.

Μη αναμείξιμα υγρά

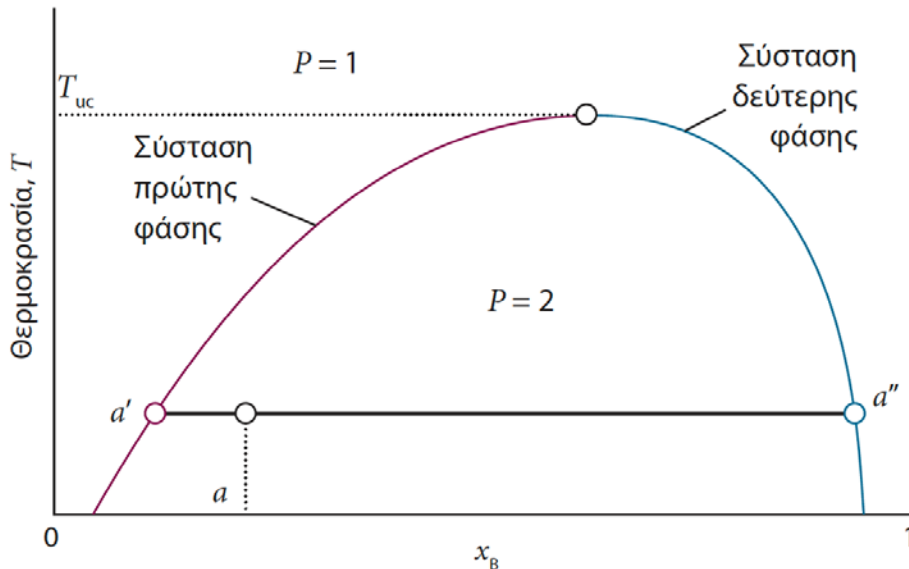
- Έστω δυο μη αναμείξιμα υγρά (π.χ. Α: οκτάνιο και Β: νερό). Στην ισορροπία υπάρχει ελάχιστη ποσότητα του Α διαλυμένη στο Β και ελάχιστη ποσότητα του Β διαλυμένη στο Α → Και τα δυο υγρά είναι κορεσμένα στο άλλο συστατικό.



- Η ολική τάση ατμών του «μείγματος» είναι σχεδόν $p = p_A^* + p_B^*$
 - Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ώστε $p = 1 \text{ atm}$, αρχίζει ο βρασμός και το διάλυμα εκκαθαρίζεται από τις διαλυμένες ουσίες.
 - Ωστόσο, το «μείγμα» βράζει σε θερμοκρασία μικρότερη από ότι κάθε συστημικό μόνο του, γιατί ο βρασμός αρχίζει όταν η ολική τάση ατμών φτάσει 1 atm (και όχι όταν η τάση ατμών του κάθε συστατικού φτάσει 1 atm).
 - Ο βρασμός προκαλεί έντονη ανακίνηση του «μείγματος» ώστε κάθε συστατικό να παραμένει κορεσμένο στο άλλο.
- Η παρουσία κορεσμένων διαλυμάτων επιτρέπει στο «μείγμα» να βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι το κάθε συστατικό μόνο του. Το φαινόμενο αξιοποιείται στην τεχνική της απόσταξης με υδρατμούς.

Διαχωρισμός φάσεων

- Ένα σύστημα που αποτελείται από δυο μερικώς αναμείξιμα υγρά περιλαμβάνει υγρά που δεν αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες και όλες τις θερμοκρασίες (π.χ. εξάνιο-νιτροβενζόλιο).

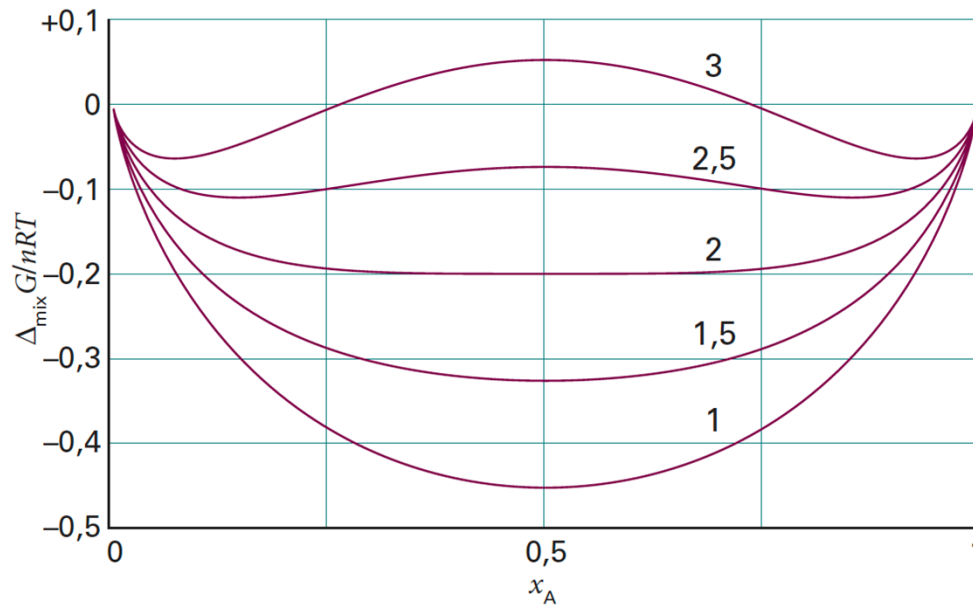


- Έστω ότι μικρή ποσότητα υγρού B προστίθεται σε ένα δείγμα άλλου υγρού A σε θερμοκρασία T' . Το υγρό B διαλύεται πλήρως και το δυαδικό σύστημα παραμένει μιας φάσης.
- Καθώς προστίθεται όλο και περισσότερο B, σε κάποιο στάδιο δεν μπορεί πλέον να διαλυθεί άλλο.

- Το δείγμα αποτελείται τώρα από δυο φάσεις σε ισορροπία, αυτή με τη μεγαλύτερη αφθονία που αποτελείται από A κορεσμένο σε B και εκείνη που περιέχει B κορεσμένο σε A.
- Οι σχετικές αφθονίες των δύο φάσεων υπολογίζονται από τον κανόνα του μοχλού.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (1/4)

- Η άνω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, T_{uc} (ή άνω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης) είναι η μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα δυο υγρά αναμειγνύονται πλήρως (σύστημα μιας φάσης).



- Η θερμοδυναμική ερμηνεία της T_{uc} εστιάζει στη $\Delta_{mix} G$ και στη μεταβολή της με τη θερμοκρασία.

$$H^E = n\xi RTx_Ax_B$$

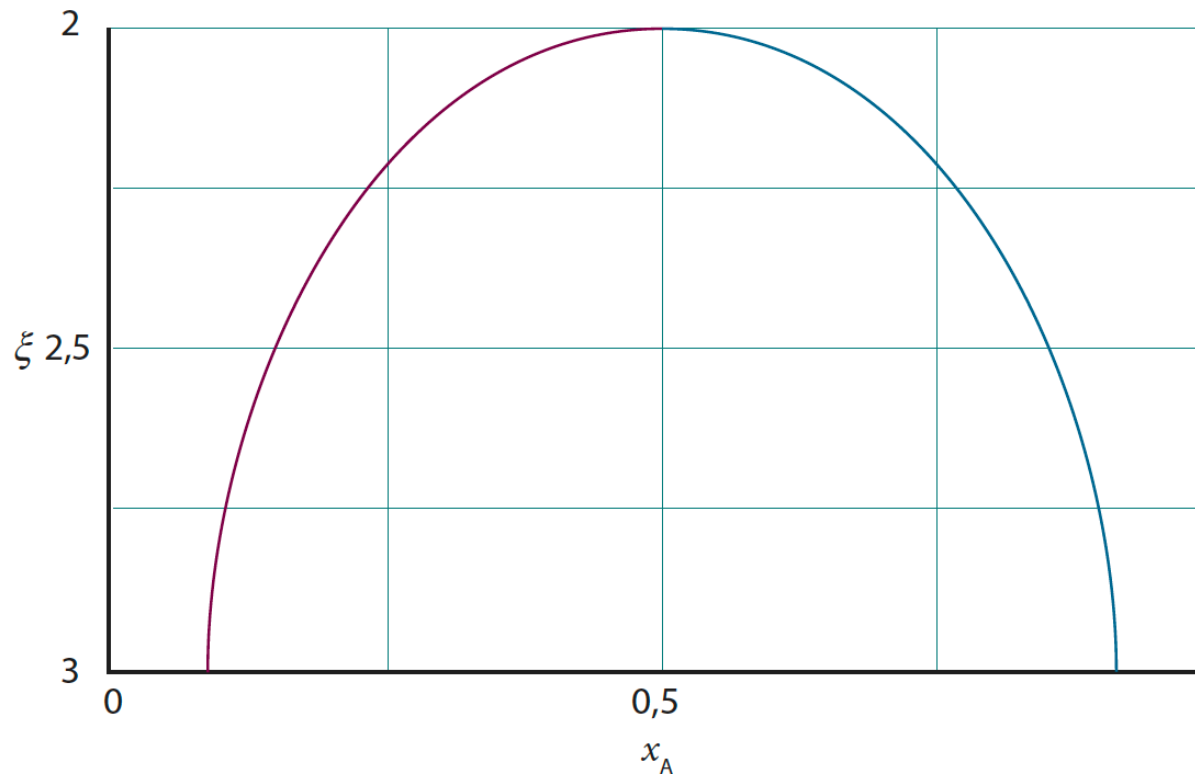
- Για τιμές του $\xi > 2$ η $\Delta_{mix} G$ εμφανίζει δύο ελάχιστα. Επομένως, για $\xi > 2$ αναμένεται να συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων.

Θέτοντας $\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial x_A} = 0$ μπορούμε να προσδιορίσουμε τις συστάσεις που αντιστοιχούν στα ελάχιστα. Έτσι, ισχύει ότι :

$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} = -\xi (1-2x_A)$$

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (2/4)

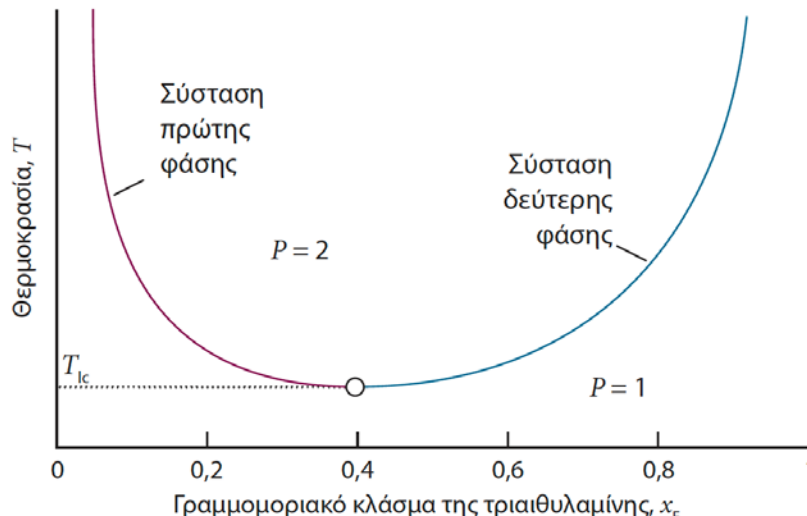
$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} = -\xi (1-2x_A)$$



- Καθώς το ξ ελαττώνεται, τα δυο ελάχιστα πλησιάζουν και γίνονται ένα για $\xi=2$.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (3/4)

- Μερικά συστήματα εμφανίζουν μια **κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, T_{lc}** , (ή **κάτω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης**), κάτω από την οποία αναμειγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία και πάνω από την οποία σχηματίζουν δύο φάσεις.



- Το σύστημα νερού – τριαιθυλαμίνης εμφανίζεται κάτω κρίσιμη θερμοκρασία στους 292 K.

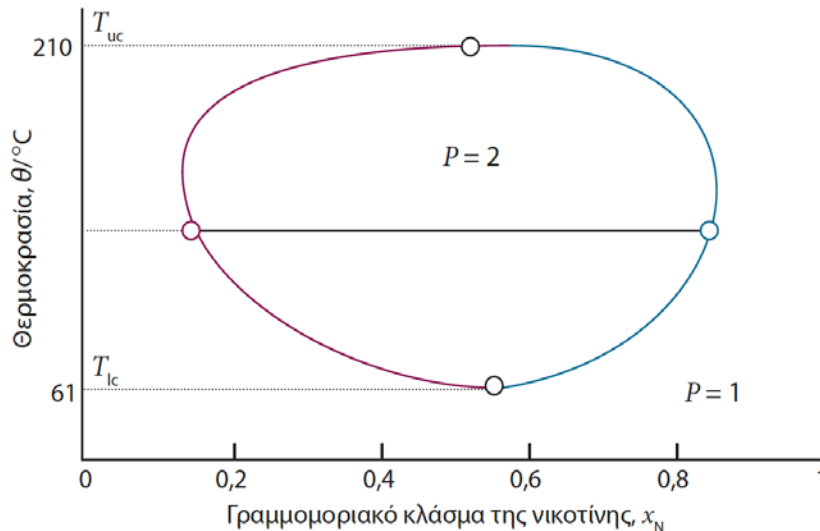
Σε αυτή την περίπτωση:

- Σε **χαμηλές θερμοκρασίες** τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενές σύμπλοκο.
- Σε **υψηλότερες θερμοκρασίες** το σύμπλοκο διασπάται και τα δυο συστατικά είναι λιγότερο αναμείξιμα.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (4/4)

- Μερικά συστήματα εμφανίζουν και άνω και κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος.

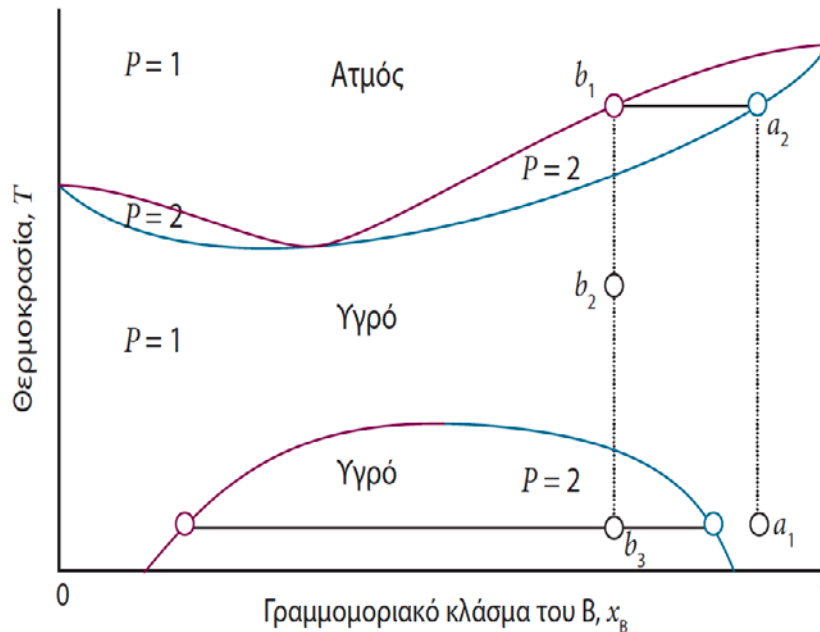
Διάγραμμα θερμοκρασίας – σύστασης
συστήματος νικοτίνης – νερού



- Σε **χαμηλές θερμοκρασίες** τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενές σύμπλοκο.
 - Σε **υψηλότερες θερμοκρασίες** τα σύμπλοκα διασπώνται οπότε παρατηρείται μερική αναμειξιμότητα.
-
- Σε **ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες** η θερμική κίνηση των μορίων ομογενοποιεί ξανά το μείγμα, όπως και στα συνήθη μερικώς αναμείξιμα υγρά.

Απόσταση μερικώς αναμείξιμων υγρών (1/2)

Διάγραμμα φάσεων στο οποίο υπάρχει $T_{uc} \rightarrow$ Ο βρασμός συμβαίνει αφού ολοκληρωθεί η ανάμειξη

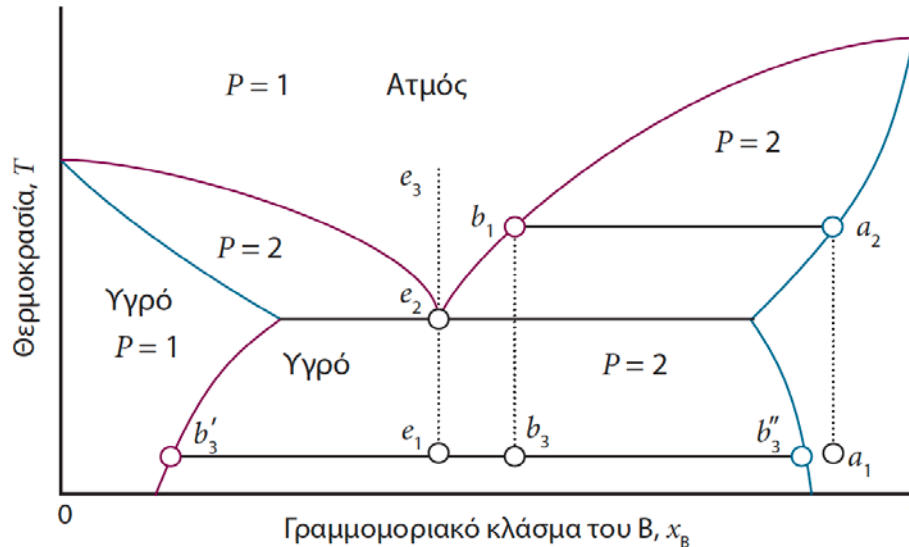


- Η απόσταση ενός μείγματος σύστασης a_1 οδηγεί σε ατμό σύστασης b_1 . Αυτός συμπυκνώνεται στο πλήρως αναμείξιμο διάλυμα b_2 .
- Διαχωρισμός φάσεων συμβαίνει με ψύξη σε ένα σημείο κάτω από την κατώτερη καμπύλη (το b_3).

- Καθώς η απόσταση συνεχίζεται, η σύσταση του απομένοντος υγρού αλλάζει.
- Όταν όλο το δείγμα έχει εξατμιστεί και συμπυκνωθεί, η σύσταση είναι πάλι a_1 .

Απόσταξη μερικώς αναμείξιμων υγρών (2/2)

Διάγραμμα φάσεων στην οποία δεν υπάρχει $T_{uc} \rightarrow$ Ο βρασμός συμβαίνει πριν ολοκληρωθεί η ανάμειξη



- Το απόσταγμα που προκύπτει από ένα διάλυμα σύστασης a_1 έχει σύσταση b_3 και είναι μείγμα δύο φάσεων.
- Η μια φάση έχει σύσταση b'_3 , και η άλλη έχει σύσταση b''_3 .

- Το σύστημα στο e_1 σχηματίζει δυο φάσεις, οι οποίες παραμένουν (αλλά με μεταβαλλόμενες αναλογίες) έως το σημείο ζέσεως στο e_2 . Ο ατμός αυτού του μείγματος έχει την ίδια σύσταση με το υγρό (το υγρό είναι αζεοτροπικό).
- Ομοίως, συμπύκνωση ατμού σύστασης e_3 δίνει υγρό δύο φάσεων με την ίδια σύσταση.
- Επομένως, σε καθορισμένη θερμοκρασία, το μείγμα εξατμίζεται και συμπυκνώνεται σαν μια μόνο ουσία.