



Πολυτεχνείο Κρήτης- Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ, 4^ο Εξάμηνο

ΑΠΟΣΤΑΞΗ

2^η Εργαστηριακή Άσκηση

Ομάδα Ε

Ημερομηνία : 13 Μαρτίου 2019

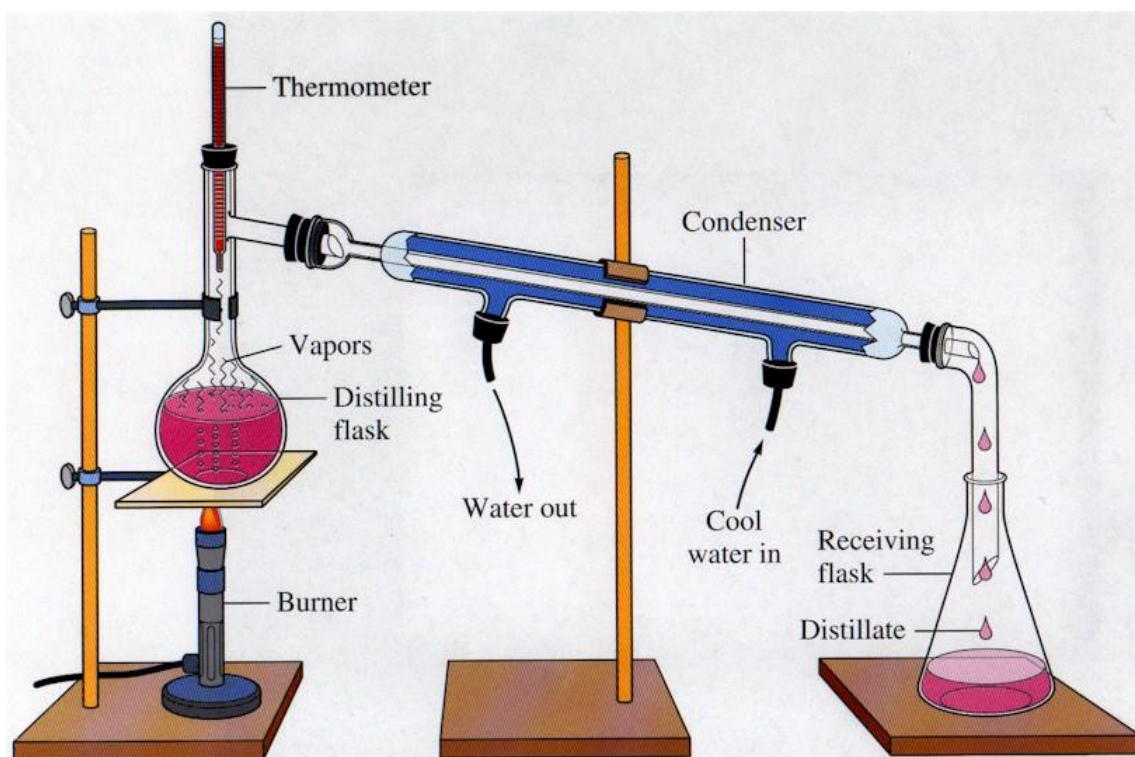
Μέλη: Ευαγγέλου Παναγιώτης Α.Μ. 2017050109

Ολύμπιος Πέτρος Α.Μ. 2017050107

Χατζηαθανασίου Χρύσω Α.Μ. 2017050111

Κανναβιάς Χρύσανθος Α.Μ. 2017050104

Μητρογιάννης Δημήτρης Α.Μ. 2017050001



ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Σκοπός διεξαγωγής του συγκεκριμένου πειράματος είναι ο διαχωρισμός της αιθυλικής αλκοόλης από το νερό με την μέθοδο της απόσταξης σε υδατόλουτρο, καθώς και ο προσδιορισμός των αγνώστων συγκεντρώσεων των αποσταγμάτων μέσω του δείκτη διάθλασης (διαθλασίμετρο).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Η **απόσταξη** είναι μια εύκολα εφαρμόσιμη μέθοδος διαχωρισμού συστατικών ομογενούς μίγματος υγρού-υγρού και στηρίζεται στη διαφορά των σημείων βρασμού των συστατικών του μίγματος. Στην περίπτωση που το σημείο βρασμού των δύο υγρών διαφέρει περoσσότερο από 20°C, τότε ο ατμός που θα προκύψει θα αποτελείται κυρίως από το υγρό με το χαμηλότερο σημείο βρασμού. Έπειτα οι ατμοί ψύχονται με αποτέλεσμα να υγροποιηθούν και να συλλεχθούν σε κατάλληλο δοχείο.

Η απόσταξη χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες με βάση τον τύπο συσκευής που χρησιμοποιείται: απόσταξη ισορροπίας, διαφορική απόσταξη και κλασματική απόσταξη. Στο εν λόγω πείραμα θα εφαρμόσουμε την διαφορική απόσταξη.

Στην περίπτωση που έχουμε πολλές διαδοχικές βαθμίδες και αναρροή αποστάγματος έχουμε **κλασματική απόσταξη**. Πιο συγκεκριμένα ένα μέρος του αποστάγματος εξέρχεται από την κορυφή της στήλης ως ατμός και επαναυγροποιείται. Επειδή τα ρεύματα της υγρής και της αέριας φάσης έρχονται σε επαφή κινούμενα αντίθετα το ένα προς το άλλο, πρόκειται για μια διεργασία αντιρροής. Το συγκεκριμένο είδος απόσταξης χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες μεγάλου όγκου παραγωγής προϊόντων.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ

Την ποσοτική γνώση της ισορροπίας μεταξύ ενός υγρού μίγματος (L) και των ατμών (V) του την εκφράζει η γενική εξίσωση :

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

όπου f_i η τάση διαφυγής ή πτητικότητα του συστατικού i

Για τέλεια υγρά μίγματα ισχύει ο κανόνας του Lewis – Randall:

$$f_i^L = x_i f_i^0 \quad (2)$$

όπου f_i^L : η τάση διαφυγής του i στο μίγμα και

f_i^0 : η τάση διαφυγής του καθαρού i και στην T και P του μίγματος

Σε χαμηλές πιέσεις (συνήθως <10 bar) ο κανόνας του Lewis-Randall συμπίπτει με τον νόμο του Raoult:

$$P_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (3)$$

Όπου P_i : είναι η μερική πίεση του i από την επιφάνεια του μίγματος

P_i^0 : είναι η τάση ατμών (ή πίεση κορεσμού) του καθαρού i στην T του μίγματος

x_i : είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του i στην υγρή φάση.

Επιπλέον, για την τέλεια φάση ατμών ισχύει ο νόμος του Dalton:

$$P_i = y_i P \text{ και } \sum_1^n P_i = P_1 + P_2 + \dots P_n \quad (4)$$

Όπου y_i : το γραμμομοριακό κλάσμα του i στους ατμούς και P η ολική πίεση

Από τη σχέση 3 και 4 συνδυαστικά μας δίνεται η εξίσωση ισορροπίας, που για ιδανικά μίγματα παίρνει τη μορφή :

$$x_i P_i^0 = y_i P \quad (5)$$

Προκειμένου να σχηματίσουμε ένα διαφορικό ισοζύγιο μάζας για το υγρό που εγκαταλείπει την υγρή φάση και καταλήγει στη φάση ατμών κάνουμε την εξής παραδοχή: οι παραγόμενοι ατμοί σε κάθε στιγμή βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό του αποστακτήρα. Από τα παραπάνω το ισοζύγιο μάζας που προκύπτει εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$y_i dL = d(Lx_i) = x_i dL + L dx_i \quad (6)$$

Διαχωρίζοντας τις μεταβλητές της παραπάνω εξίσωσης (6) προκύπτει ότι:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_i}{y_i - x_i} \quad (7)$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης (7) με αρχική κατάσταση ($L_1, x_{i,1}$ και τελική $L_2, x_{i,2}$) ισχύει:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \int_{x_{i,2}}^{x_{i,1}} \frac{dx_{iy}}{y_i - x_i} \quad (8)$$

Η σχέση (8) που προέκυψε είναι γνωστή ως εξίσωση Rayleigh.

Στην εξίσωση αυτή οι μεταβλητές συμβολίζουν τα εξής:

x_i, y_i : είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του πτητικού συστατικού i στο

υγρό και στον ατμό αντίστοιχα, σε κάθε χρονική στιγμή

$x_{i,1}, x_{i,2}$: είναι η αρχική και η τελική σύσταση του πτητικού συστατικού i στην υγρή φάση

L_1, L_2 : η αρχική και η τελική ποσότητα της υγρής φάσης

Εάν η σχετική πτητικότητα σε ένα διμερές μίγμα είναι σταθερή τότε μέσα από τις κατάλληλες αντικαταστάσεις η εξίσωση Rayleigh (12) θα δώσει:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = \frac{1}{(a_{i,j}-1)} \ln \frac{x_{i,2}(1-x_{i,2})}{x_{i,2}(1-x_{i,1})} + \ln \frac{(1-x_{i,2})}{(1-x_{i,1})} \quad (9)$$

Η παραπάνω εξίσωση αναφέρεται σε ιδανικά μίγματα που δεν εμφανίζουν αποκλίσεις.

Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή εάν το μίγμα είναι μη-ιδανικό (πραγματικό) η εξίσωση Rayleigh δεν μπορεί να ολοκληρωθεί αναλυτικά. Έτσι, με τη βοήθεια της γραφικής ολοκλήρωσης καθίσταται εφικτή η ανάλυση του μίγματος (το διάγραμμα ισορροπίας y προς x μετασχηματίζεται σε διάγραμμα $\frac{1}{(y-x)}$ προς x). Με αυτό τον τρόπο από το συγκεκριμένο διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί (το δεξί μέλος της εξίσωσης Rayleigh) ως το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης που αναπαρίσταται στο διάγραμμα με τον άξονα x (A). Δηλαδή:

$$\ln \frac{L_1}{L_2} = A \quad (10)$$

Αζεοτροπισμός- Αποκλίσεις από την ιδανικότητα

Σε πολλές περιπτώσεις κάποια συστήματα δεν συμπεριφέρονται ιδανικά παρουσιάζοντας είτε μεγάλες είτε μικρές αποκλίσεις (θετικές ή αρνητικές) από την ιδανικότητα. Πιο συγκεκριμένα, αν οι αποκλίσεις είναι μικρές τα συστήματα εμφανίζουν διαγράμματα βρασμού και ισορροπίας προσεγγίζοντας ποιοτικά αυτά των ιδανικών. Όμως, όταν οι αποκλίσεις είναι μεγάλες παρουσιάζονται σημαντικές ποιοτικές διαφορές. Διαλύματα με τέτοια συμπεριφορά ονομάζονται αζεοτροπικά. Βασικό χαρακτηριστικό του αζεοτροπικού μίγματος είναι ότι δεν μπορεί να διαχωριστεί με ισοβαρή απόσταξη.

Δείκτης διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης μιας ουσίας n ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό c_v , ως προς την ταχύτητα του διαμέσου της ουσίας c_m :

$$n = \frac{c_v}{c_m} = \frac{\eta \mu \phi_{\pi\rho}}{\eta \mu \phi_{\delta}}$$

όπου $\phi_{\pi\rho}$ είναι η γωνία πρόσπτωσης και ϕ_{δ} είναι η γωνία διάθλασης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο δείκτης διάθλασης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της καθαρότητας του αποστάγματος.



Διαθλασίμετρο Abbe.

Λειτουργία συσκευής απόσταξης

Κατά την διαδικασία της απόσταξης μόρια του υγρού μεταβαίνουν στην αέρια φάση σχηματίζοντας ατμούς μέσα στην φιάλη οι οποίοι στην συνέχεια διοχετεύονται μέσα στον ψυκτήρα. Η συσκευή έχει διπλά τοιχώματα και περιλαμβάνει στο εσωτερικό το μίγμα των ατμών και στο εξωτερικό το νερό. Σαν τελικό αποτέλεσμα οι ατμοί υγροποιούνται και παίρνουμε τα αποστάγματα. Τα πρώτα αποστάγματα θα είναι πλούσια σε συγκέντρωση αιθανόλης ενώ μετά θα ελαττωθεί. Εν κατακλείδι, αξίζει να σημειωθεί ότι όση περιεκτικότητα έχουν οι ατμοί σε αιθανόλη και νερό τόση θα έχουν και τα αποστάγματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ:

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα και ουσίες:

- Πλήρης συσκευή απλής απόσταξης
- Διαθλασίμετρο με δυνατότητα θερμοστάτησης
- Ποτήρια ζέσεως
- Απόλυτη αιθανόλη
- Ογκομετρικές φιάλες
- Θερμόμετρο

Διαδικασία πειράματος

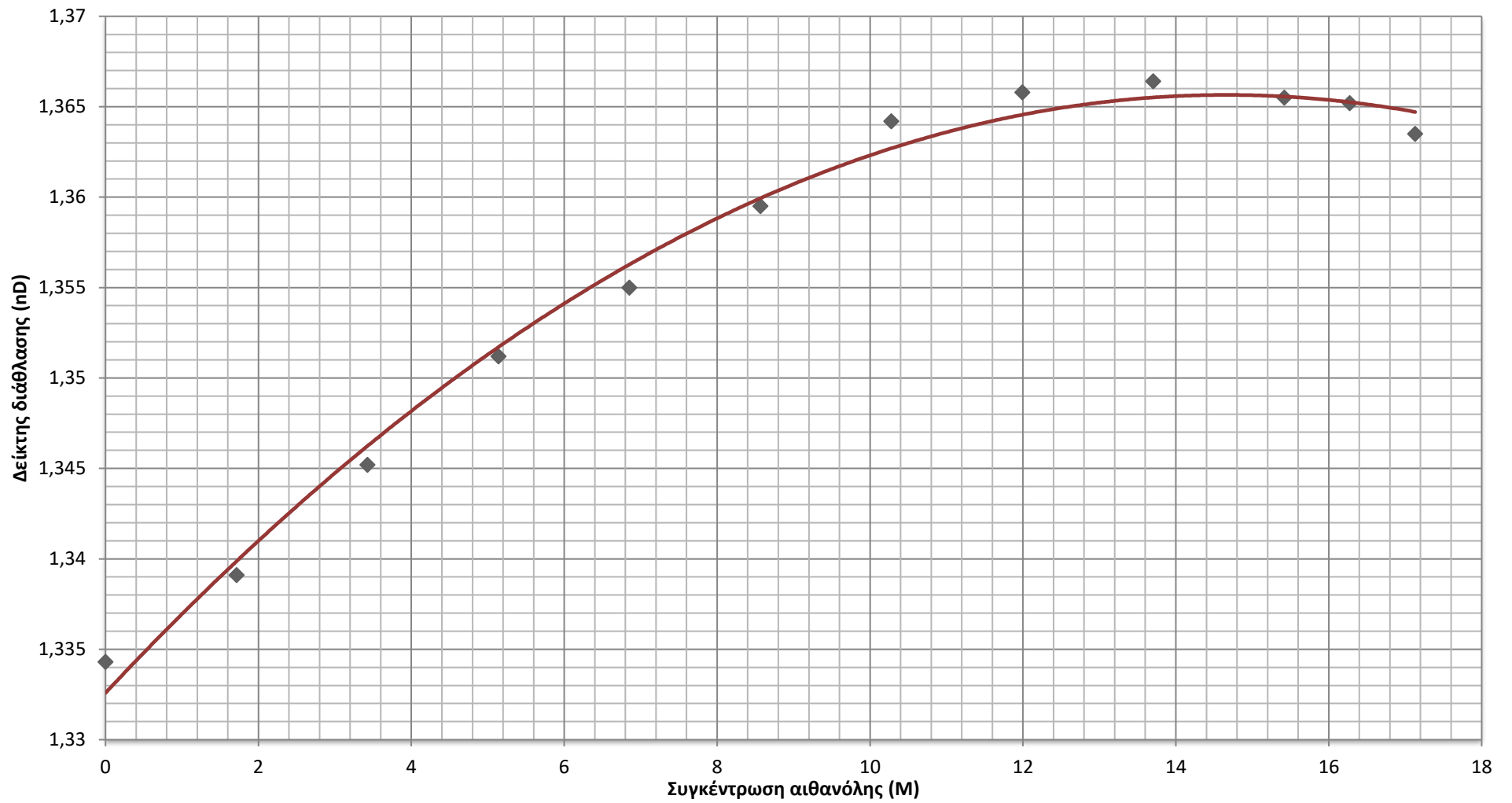
- Βήματα:
 1. Τέθηκε σε λειτουργία το υδατόλουτρο από την εργαστηριακή βοηθό.
 2. Τοποθετήθηκαν 100 ml νερό και 100 ml αιθανόλης στην φιάλη της συσκευής.
 3. Αναμονή για την πτώση της πρώτης σταγόνας του αποστάγματος και καταγραφή της θερμοκρασίας την στιγμή αυτή.
 4. Συλλογή αποστάγματος σε ποτήρι ζέσεως και διαχωρισμός του σε δύο ίσες ποσότητες.
 5. Μεταφορά και τοποθέτηση στο διαθλασίμετρο όπου μετράται ο δείκτης διάθλασης.
 6. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες 14 φορές και η απόσταση τερματίζεται.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

% v/v	n _D	C _{αιθανόλης} (M)
0	1,3343	0
10	1,3391	1,713
20	1,3452	3,426
30	1,3512	5,139
40	1,3550	6,852
50	1,3595	8,565
60	1,3642	10,278
70	1,3658	11,991
80	1,3664	13,704
90	1,3655	15,417
95	1,3652	16,274
100	1,3635	17,130

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης.

Καμπύλη βαθμονόμησης



Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του διαθλασίμετρου μετατρέψαμε τις % v/v περιεκτικότητες σε συγκεντρώσεις M.

Υπολογισμός της συγκέντρωσης $C_{\text{αιθανόλης}}$

$$C = \frac{n}{V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} = \frac{\frac{m_{\text{αιθ.}}}{M_r}}{V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} = \frac{\frac{d_{\text{αιθ.}} \cdot V_{\text{αιθ.}}}{M_r}}{V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}} = \frac{0,788 \frac{g}{ml} \cdot 1 \cdot 10^{-3} ml}{46 \frac{g}{mol} \cdot \frac{10}{1000} L} = 1,713 M$$

Ακολουθεί ο πίνακας 2 με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Αριθμός αποστάγματος	θ ($^{\circ}\text{C}$)	n_D
1	73	1,3615
2	84	1,3615
3	83,5	1,3620
4	83,5	1,3620
5	85	1,3615
6	85	1,3615
7	86	1,3610
8	87	1,3605
9	87	1,3600
10	88	1,3595
11	89	1,3595
12	90	1,3590
13	92	1,3570
14	94	1,3525

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Πειραματικά αποτελέσματα.

			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Αριθ.	θ °C	η _D	C _{αιθ.} αποστα γ.	η _{αιθ.} ατμ.	V _{αιθ.} ατμ.	V _{H2O} ατμ.	η _{H2O} ατμ.	γ _{αιθ.}	V _{αιθ.} ατμ.ολ.	V _{αιθ.} υγρ.ολ.	η _{αιθ.} υγρ.	V _{H2O} ατμ.ολ.	V _{H2O} υγρ.	η _{H2O} υγρ.	X _{αιθ.}	1/(γ-x)
1	73	1.362	9.200	0.092	5.371	4.629	0.257	0.263	5.371	94.629	1.621	4.629	95.371	5.298	0.234	34.257
2	84	1.362	9.200	0.092	5.371	4.629	0.257	0.263	10.741	89.259	1.529	9.259	90.741	5.041	0.233	32.528
3	83.5	1.362	9.900	0.099	5.779	4.221	0.234	0.297	16.520	83.480	1.430	13.480	86.520	4.807	0.229	14.800
4	83.5	1.362	9.900	0.099	5.779	4.221	0.234	0.297	22.299	77.701	1.331	17.701	82.299	4.572	0.225	14.009
5	85	1.362	9.200	0.092	5.371	4.629	0.257	0.263	27.670	72.330	1.239	22.330	77.670	4.315	0.223	24.766
6	85	1.362	9.200	0.092	5.371	4.629	0.257	0.263	33.041	66.959	1.147	26.959	73.041	4.058	0.220	23.209
7	86	1.361	9.100	0.091	5.312	4.688	0.260	0.259	38.353	61.647	1.056	31.647	68.353	3.797	0.218	24.183
8	87	1.361	9.000	0.090	5.254	4.746	0.264	0.254	43.607	56.393	0.966	36.393	63.607	3.534	0.215	25.138
9	87	1.360	8.400	0.084	4.904	5.096	0.283	0.229	48.510	51.490	0.882	41.490	58.510	3.251	0.213	65.091
10	88	1.360	8.100	0.081	4.728	5.272	0.293	0.217	53.239	46.761	0.801	46.761	53.239	2.958	0.213	282.417
11	89	1.360	8.100	0.081	4.728	5.272	0.293	0.217	57.967	42.033	0.720	52.033	47.967	2.665	0.213	254.326
12	90	1.359	8.000	0.080	4.670	5.330	0.296	0.213	62.637	37.363	0.640	57.363	42.637	2.369	0.213	-46849.188
13	92	1.357	7.200	0.072	4.203	5.797	0.322	0.183	66.840	33.160	0.568	63.160	36.840	2.047	0.217	-28.959
14	94	1.353	5.800	0.058	3.386	6.614	0.367	0.136	70.226	29.774	0.510	69.774	30.226	1.679	0.233	-10.346

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Συγκεντρωτικός πίνακας δεδομένων

Για την συμπλήρωση του παραπάνω πίνακα χρειάστηκε η εφαρμογή ειδικού τυπολογίου το οποίο παραθέτουμε παρακάτω.

Εν αρχή για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της αιθανόλης από το απόσταγμα ανατρέχουμε στο διάγραμμα της καμπύλης βαθμονόμησης. Γνωρίζοντας τον δείκτη ιδιάθλασης φέρνουμε οριζόντια ευθεία μέχρι την τομή της ευθείας και της καμπύλης. Έπειτα φέρνουμε την κάθετη μέχρι τον άξονα των τετμημένων όπου η τιμή στην οποία συμπίπτει είναι η απαιτούμενη συγκέντρωση. Την διαδικασία αυτή επαναλαμβάνουμε για κάθε απόσταγμα. Επομένως έχουμε:

$$\bullet \quad C_{AI\theta AN.αποστ.} = \frac{n_{AI\theta AN.αποστ.}}{V_{αποστ.}} \rightarrow n_{AI\theta AN.αποστ.} = C_{AI\theta AN.αποστ.} \cdot V_{αποστ.}$$

$$= 9,20 \cdot 0,01 = \mathbf{0,092 \text{ mol}} \text{ (για στήλη 2)}$$

$$\bullet \quad n_{αιθανολ} = \frac{m_{αιθ}}{M_r} = \frac{d_{αιθαν.} \cdot V_{AI\theta AN.αποστ.}}{M_r} \rightarrow V_{AI\theta AN.ατμ.} = \frac{0,092 \cdot 46,069}{0,788} = \mathbf{5,371 \text{ ml}}$$

(για στήλη 3)

$$\bullet \quad V_{H_2O} = 10 \text{ ml} - V_{AI\theta AN.αποστ.} = 10 - 5,371 = \mathbf{4,629 \text{ ml}} \text{ (για στήλη 4)}$$

$$\bullet \quad n_{H_2O} = \frac{m}{M_r} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{M_r} = \frac{1 \cdot 4,629}{18,015} = \mathbf{0,257 \text{ mol}} \text{ (για στήλη 5)}$$

$$\bullet \quad \gamma_{αιθαν.} = \frac{n_{αιθαν.}}{n_{αιθαν.} + n_{H_2O}} = \frac{0,092}{0,092 + 0,257} = \mathbf{0,263} \text{ (για στήλη 6)}$$

Στήλη 3	Στήλη 7
5,371	5,371
5,371	10,741

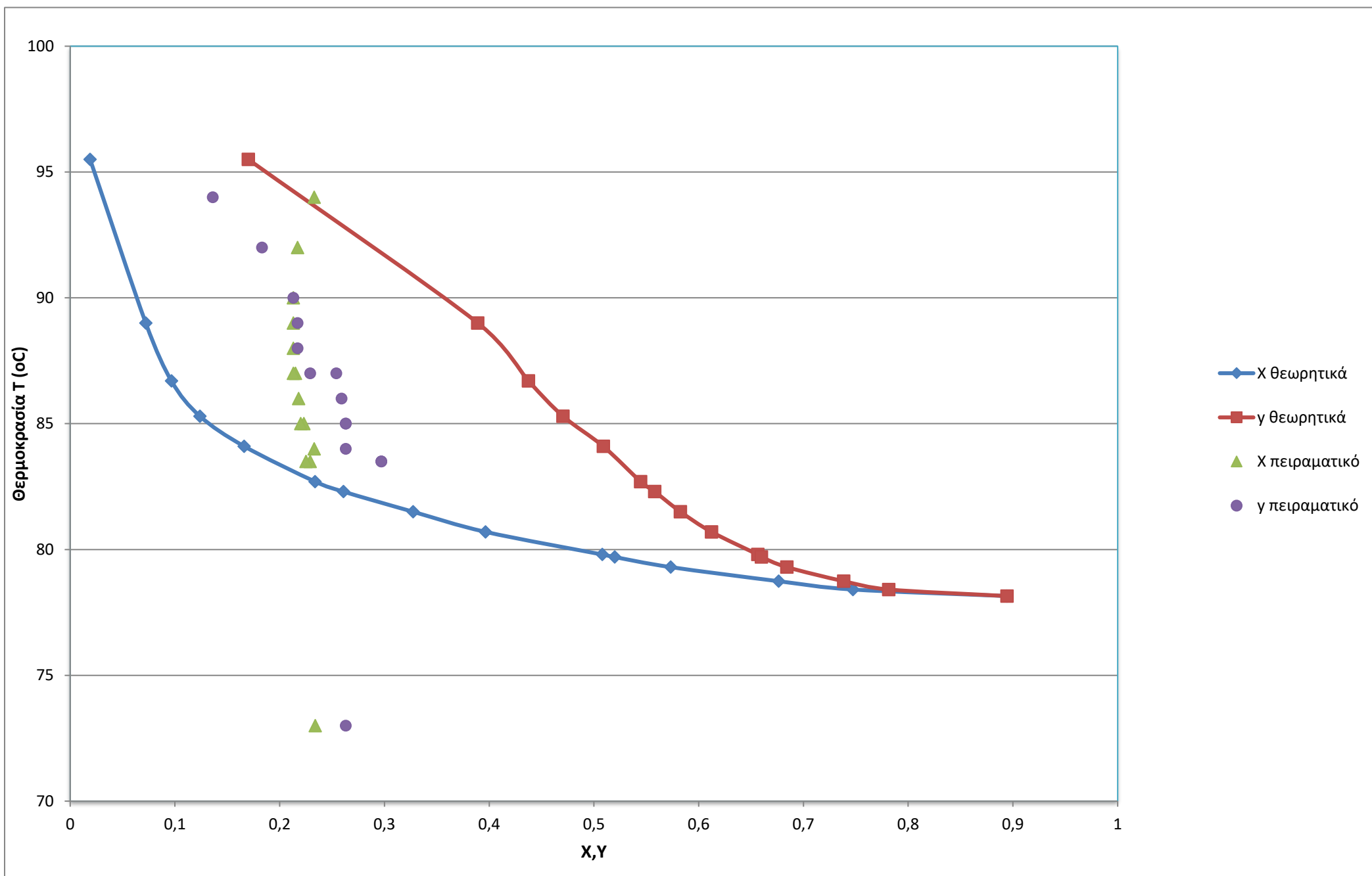
πρόσθεση

- $V_{\text{αιθαν(ολικό) στο υγρό (φιάλη)}=100-V_{\text{ΑΙΘΑΝ στους ατμούς}}=100-5,371=94,629\text{ml}$
(για στήλη 8)
- $N_{\text{αιθαν στο υγρό}}=\frac{m_{\text{αιθαν}}}{M_r}=\frac{\rho \cdot V_{\text{ΑΙΘΑΝ.στο υγρό}}}{M_r}=\frac{0,788 \cdot 94,629}{46,069}=1,621\text{mol}$
(για στήλη 9)

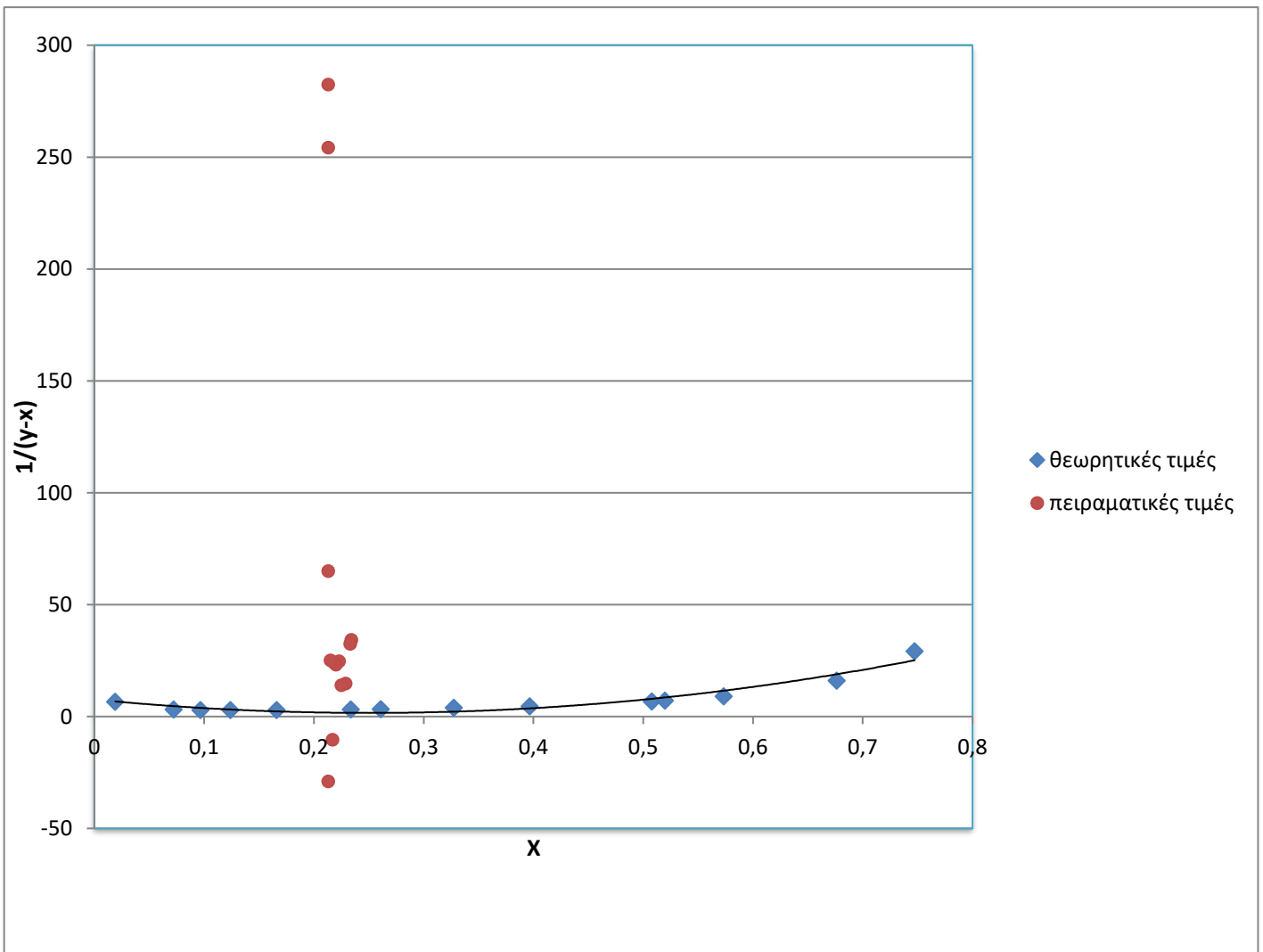
Στήλη 4	Στήλη 10
4,629	4,629
4,629	9,259

- $V_{\text{H}_2\text{O (ολικό)στο υγρό}}=100-V_{\text{H}_2\text{O(ολικό) στους ατμούς}}=100-4,629=95,371\text{ml}$
(για στήλη 11)
- $n_{\text{H}_2\text{O}}=\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_r}=\frac{\rho \cdot V_{\text{H}_2\text{O(ολικό)στο υγρό}}}{M_r}=\frac{95,371}{18,015}=5,298\text{mol}$ (για στήλη 12)
- $X_{\text{αιθαν. υγρού}}=\frac{n_{\text{αιθαν.υγρού}}}{n_{\text{αιθαν.υγρού}}+n_{\text{H}_2\text{O υγρού}}}=\frac{1,621}{1,621+5,298}=0,234$ (για στήλη 13)
- $\frac{1}{y-x}=\frac{1}{0,263-0,234}=34,257$ (για στήλη 14)

Ακολουθεί το διάγραμμα βρασμού αποτελούμενο από τα βιβλιογραφικά δεδομένα ισορροπίας αλκοόλης νερού από τον πίνακα 2.1 των εργαστηριακών σημειώσεων και από τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα.



- Όπως παρατηρείται στο παραπάνω διάγραμμα, τα βιβλιογραφικά δεδομένα προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τη θεωρητική μορφή του διαγράμματος των σημειώσεων. Αντιθέτως τα δεδομένα που προέκυψαν από την διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος δεν παρουσιάζουν σημαντική ομοιότητα με την θεωρητική καμπύλη βρασμού.



Καμπύλη Rayleigh

Σημείωση: Από την πιο πάνω γραφική αφαιρέσαμε το σημείο -46849,188 ούτως ώστε η γραφική να είναι πιο ευδιάκριτη.

- Από το παραπάνω διάγραμμα διακρίνουμε πως οι θεωρητικές τιμές σχηματίζουν καμπύλη με τα κοίλα προς τα πάνω και το εύρος τιμών είναι μεγάλο. Σε αντίθεση τα δικά μας πειραματικά αποτελέσματα έχουν σχετικά μικρό εύρος τιμών και το ένα σημείο βρίσκεται πολύ κοντά στο άλλο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι ευδιάκριτη η μορφή τους. Έτσι δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά αν σχηματίζουν ευθεία ή καμπύλη. Παρόλα αυτά είναι ευδιάκριτο ότι παρουσιάζουν μια ανοδική πορεία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μέσα από το πείραμα την απόσταξης διαπιστώθηκε ότι το πρώτο απόσταγμα είναι το καθαρότερο καθώς όσο περνάει ο χρόνος και αυξάνεται η θερμοκρασία, η συγκέντρωση της αιθανόλης μειώνεται διότι πλησιάζουμε στο σημείο βρασμού του νερού, οπότε όλο και περισσότερο νερό περνάει από την υγρή φάση στην αέρια και το απόσταγμα που παίρνουμε είναι πιο αραιό.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι τα πειραματικά δεδομένα στα διαγράμματα δεν πλησιάζουν τα θεωρητικά όπου και αυτό οφείλεται σε διάφορα πειραματικά σφάλματα που πιθανόν προέκυψαν. Αρχικά, ένα τέτοιο σφάλμα μπορεί να είναι η λανθασμένη ανάγνωση και καταγραφή των τιμών των συγκεντρώσεων των αποσταγμάτων αφού ο τρόπος ήταν γραφικός (μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης). Επίσης, οι θερμοκρασίες που λήφθηκαν μπορεί να μην ήταν τόσο ακριβείς αφού στηρίζονται στο ανθρώπινο μάτι και κατά συνέπεια σε μικρή ακρίβεια. Εν κατακλείδι, το κάθε απόσταγμα μπορεί να μην ήταν ακριβώς 10ml γεγονός που παρατηρείται από τον πίνακα 3 λόγω των περισσότερων μετρήσεων που πάρθηκαν από ότι θα ήταν αναμενόμενο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας.

