

# ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΜΟΙΒΑΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

**Έννοιες που πρέπει να γνωρίζετε:**

Ισορροπία φάσεων, νόμος των φάσεων, κριτήρια ισορροπίας φάσεων

**Θέμα ασκήσεως**

Προσδιορισμός καμπύλης διαλυτότητας σε διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών υγρών συστατικών που το ένα ζεύγος παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα.

**Θεωρία**

Σε πολύπλοκα συστήματα που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά η κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται εκτός από την πίεση και την θερμοκρασία και από την σύνθεση του συστήματος. Παρατηρείται δηλ. η ύπαρξη σχέσεως μεταξύ του αριθμού των συστατικών και του αριθμού των ανεξαρτήτων εντατικών μεταβλητών που καθορίζει την ισορροπία φάσεων σ' ένα σύστημα και η οποία αποτελεί τον κανόνα των φάσεων που εκφράστηκε από τον Gibbs και γράφεται:

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

όπου  $f$  ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών του συστήματος που στην ισορροπία ονομάζονται βαθμοί ελευθερίας,  $c$  ο αριθμός των συστατικών,  $p$  ο αριθμός των φάσεων που συνυπάρχουν στην ισορροπία.

Από την μελέτη των φυσικών μεταβολών των συστημάτων και την διερεύνηση του κανόνα των φάσεων προκύπτουν τα **διαγράμματα φάσεων** τα οποία είναι συνήθως διαγράμματα συνθέσεως ως προς την θερμοκρασία δεδομένου ότι οι περισσότερες μεταβολές πραγματοποιούνται υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση.

Σε σύστημα τριών συστατικών ( $c = 3$ ), όταν συνυπάρχουν υπό μία φάση ( $p = 1$ ), εφαρμογή του νόμου των φάσεων δίνει:

$$f = 3 - 1 + 2 = 4 \quad (2)$$

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι επομένως η πίεση, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των δύο μόνων συστατικών εκφραζόμενη από τα γραμμομοριακά κλάσματα δεδομένου ότι υπάρχει η δεσμευτική σχέση:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (3)$$

Εάν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές, για τον καθορισμό της κατάστασης του συστήματος απαιτείται μόνον η σύνθεση του μίγματος.

*Διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών υγρών συστατικών*

Το διάγραμμα φάσεων που απεικονίζει τις μεταβολές της συνθέσεως του μίγματος των τριών συστατικών παριστάνεται σε τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων που ικανοποιεί την δεσμευτική συνθήκη μεταξύ των μεταβλητών του:

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

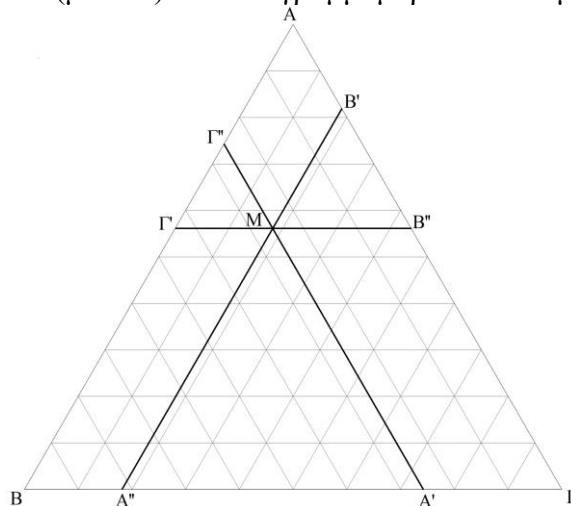
Ένα τέτοιο σύστημα είναι ένα ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου οι κορυφές παριστάνουν τα καθαρά συστατικά και το μήκος των πλευρών του θεωρείται μονάδα. Τα σημεία που βρίσκονται στις πλευρές του τριγώνου παριστάνουν μίγματα των συστατικών που κατέχουν τις κορυφές της αντίστοιχης πλευράς δηλ. μίγματα από δύο συστατικά. Σημείο στο εσωτερικό του τριγώνου απεικονίζει σύνθεση και από τα τρία συστατικά (Σχήμα 1).

Εάν από σημείο  $M$  στο εσωτερικό του τριγώνου φέρομε τις παράλληλες προς τις τρεις πλευρές του τριγώνου γεωμετρικά αποδεικνύεται ότι το άθροισμα  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $MG'$  ισούται προς την μονάδα, δηλ.:

$$MA' + MB' + MG' = 1$$

Τα ευθύγραμμα τμήματα  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $MG'$  παριστάνουν αντίστοιχα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών A, B, Γ και λόγω των ομοίων τριγώνων, είναι ίσα προς τα τμήματα  $AA''$ ,  $A''Γ$ ,  $BA'$ , αντίστοιχα επί της ίδιας πλευράς του τριγώνου (της ΒΓ).

Συνεπώς, αν γνωρίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών βρίσκουμε το σημείο που απεικονίζει την σύνθεση του μίγματος στο εσωτερικό ισόπλευρου τριγώνου. Στην πλευρά ΒΓ, αρχίζοντας από την κορυφή Β ορίζουμε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_{Γ}$ , ομοίως στην ίδια πλευρά ΒΓ αρχίζοντας από την κορυφή Γ ορίζουμε τμήμα ίσο προς το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_{B}$ . Το υπόλοιπο τμήμα της ΒΓ (μεσαίο) είναι το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_A$ .



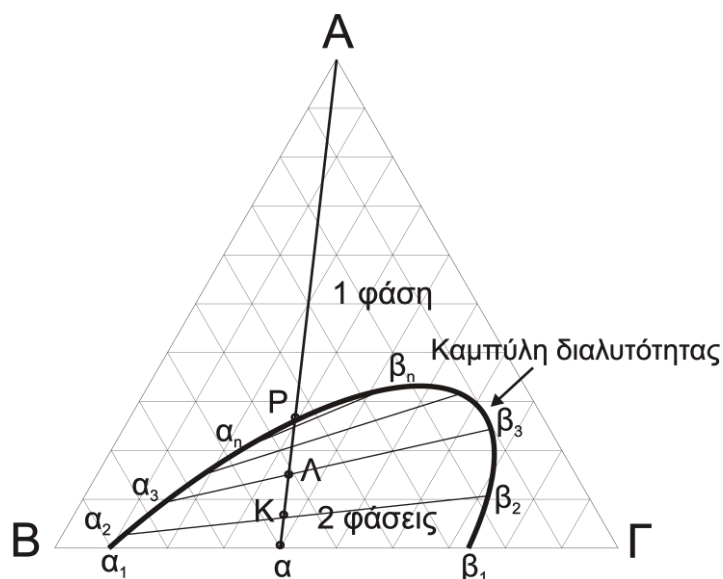
**Σχήμα 1.** Τριγωνικό διάγραμμα προς απεικόνιση φάσεων συστήματος τριών συστατικών

Τα διαγράμματα φάσεων τριών υγρών συστατικών έχουν διάφορες μορφές ανάλογα με την σχετική διαλυτότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους.

Στην μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων θα παρακολουθήσουμε την συμπεριφορά συστήματος τριών υγρών, ένα ζεύγος των οποίων παρουσιάζει περιορισμένη διαλυτότητα, ενώ τα δύο άλλα ζεύγη διαλύονται πλήρως. Στην περίπτωση αυτή ανήκει το σύστημα νερό, φαινόλη, ακετόνη. Τα συστατικά ακετόνη-φαινόλη και νερό-ακετόνη διαλύονται σε κάθε αναλογία, ενώ τα συστατικά φαινόλη-νερό παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα. Τα συστατικά που παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα τοποθετούνται στις κορυφές της βάσεως του τριγώνου και το συστατικό που διαλύεται πλήρως στα δύο άλλα τοποθετείται στην απέναντι της βάσεως κορυφή (σχήμα 2).

Κατά την ανάμιξη νερού και φαινόλης σχηματίζονται δύο **συζυγείς φάσεις** όπου η μία (φαινολική) είναι κορεσμένη σε νερό και η άλλη (υδατική) είναι κορεσμένη σε φαινόλη, ενώ το όλο σύστημα χαρακτηρίζεται από την ίδια περιεκτικότητα στα δύο συστατικά, σημείο α (σχήμα 2). Προσθέτοντας ακετόνη στο διάλυμα αυξάνεται η διαλυτότητα της φαινόλης στην υδατική φάση και η διαλυτότητα του νερού στην φαινόλη, ενώ η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις. Με την συνεχή προσθήκη της ακετόνης θα έλθει στιγμή που οι δύο φάσεις εξαφανίζονται και το μίγμα γίνεται ομοιογενές. Ξεκινώντας από διαφορετικές ποσότητες νερού-φαινόλης καταναλώνονται διαφορετικές ποσότητες ακετόνης για την μετατροπή του ετερογενούς συστήματος (δύο φάσεις) σε ομοιογενές (μία φάση). Τα σημεία (οι συνθέσεις) που οι δύο φάσεις μεταπίπτουν σε μία ορίζουν την **καμπύλη διαλυτότητας**. Σημεία εκτός της καμπύλης διαλυτότητας παριστούν

συνθέσεις μιάς φάσεως, ενώ σημεία εντός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις δύο φάσεων.



**Σχήμα 2.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων συστήματος τριών συστατικών

Η σύνθεση των δύο φάσεων κατά την προσθήκη ακετόνης στο μίγμα συνθέσεως α μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των ευθειών  $\alpha_n$   $\beta_n$  (σχήμα 2) που ονομάζονται **συζυγείς ευθείες** και οι οποίες δεν είναι παράλληλες εφόσον η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις.

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη διαλυτότητας ελαττώνεται και στην θερμοκρασία που τα μερικώς μιγνυόμενα υγρά αναμιγνύονται πλήρως η καμπύλη έχει ένα μόνον κοινό σημείο με την αντίστοιχη πλευρά. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες το εμβαδόν μειώνεται σημαντικά.

### Πείραμα

Συστήματα που περιλαμβάνουν ένα ζεύγος υγρών περιορισμένης διαλυτότητας (B και Γ συστατικά), ενώ το τρίτο συστατικό A διαλύεται στα B και Γ είναι:

	A	B	Γ
i.	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
ii.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
iii.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
iv.	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>
v.	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Εντός στεγνής κωνικής φιάλης 300 mL αναμιγνύονται γνωστές ποσότητες των μερικώς μιγνυομένων συστατικών B, Γ (5 mL τολουολίου και 0.2 mL νερό-αναλογία με υψηλή περιεκτικότητα σε τολουόλιο). Λόγω της περιορισμένης διαλυτότητάς τους, εμφανίζονται στο διάλυμα δύο φάσεις. Ακολούθως προστίθεται από προχοΐδα το τρίτο συστατικό A (το συστατικό που διαλύεται και στα δύο άλλα δηλ. η αιθανόλη) υπό συνεχή ανάδευση μέχρι πλήρους αναμίξεως των φάσεων (εμφάνιση μίας διαηγούς φάσεως). Σημειώνεται η ποσότητα στην οποία παρατηρήθηκε η πλήρης ανάμιξη των τριών συστατικών. Στο διαηγές διάλυμα προστίθεται νέα ποσότητα του συστατικού Γ οπότε εμφανίζονται πάλι δύο φάσεις και το σύστημα διαηγάζεται με

προσθήκη του συστατικού Α από την προχοΐδα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ληφθούν 5-6 σημεία.

Το πείραμα αυτό επαναλαμβάνεται με διαφορετικές αρχικές ποσότητες. Εντός στεγνής κωνικής φιάλης των 300 mL αναμιγνύονται 20 mL νερού και 2 mL τολουολίου (αναλογία με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό). Στο μίγμα προστίθεται  $C_2H_5OH$  μέχρι πλήρους ανάμιξης των φάσεων. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία έως ότου ληφθούν 5-6 σημεία.

*Σημειώνεται η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και οι πυκνότητες των αντιδραστηρίων.*

### **Υπολογισμοί –Αποτελέσματα**

Από τους όγκους ( $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_\Gamma$ ) των συστατικών, (οι οποίοι παριστούν οριακές συνθέσεις που το μίγμα γίνεται ομοιογενές), υπολογίζεται ο αριθμός των γραμμομορίων ( $n_A$ ,  $n_B$ ,  $n_\Gamma$ ) με βάση τις πυκνότητες ( $\rho_A$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_\Gamma$ ) και τις γραμμομοριακές μάζες ( $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_\Gamma$ ) και κατόπιν το γραμμομοριακό κλάσμα ( $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_\Gamma$ ) των συστατικών στις συνθέσεις αυτές. Οι τιμές αυτές τοποθετούνται σε πίνακα.

Κατασκευάζεται το διάγραμμα φάσεων του μελετηθέντος συστήματος σε τριγωνικό διάγραμμα με την απεικόνιση των συνθέσεων και σχεδιάζεται η καμπύλη διαλυτότητας. Το διάγραμμα αυτό περιγράφει την συμπεριφορά του συστήματος υπό την σταθερή θερμοκρασία και την σταθερή πίεση (ατμοσφαιρική) του πειράματος.

Σημειώνονται στο διάγραμμα, η περιοχή στην οποία συνυπάρχουν δύο φάσεις και η περιοχή στην οποία εμφανίζεται μία φάση.

### **Παρατηρήσεις**

1. - Το πείραμα αρχικά πραγματοποιείται με σύστημα νερού (B) – τολουολίου (Γ) υψηλής περιεκτικότητας τολουολίου (Γ). Στη συνέχεια χρησιμοποιείται σύστημα νερού – τολουολίου υψηλής περιεκτικότητας νερού (B). Όλες οι μετρήσεις μπαίνουν στο ίδιο διάγραμμα φάσεων διότι αφορούν το ίδιο σύστημα των συστατικών A, B, Γ.  
- Κατά την προσθήκη του Α από προχοΐδα υπό συνεχή ανάδευση μέχρι πλήρους αναμίξεως των φάσεων πρέπει να προσέξετε ώστε το Γ (ελαιώδης φάση) να μην καθίσει στα τοιχώματα και έτσι γίνει λάθος εκτίμηση για το πότε οι 2 φάσεις γίνονται μία.
2. Σχόλια:  
- Ο χώρος του τριγώνου που περικλείεται από την καμπύλη διαλυτότητας και το τμήμα του ευθυγράμμου τμήματος ΒΓ παριστά συνθέσεις του συστήματος Α-Β-Γ όπου συνυπάρχουν και οι 2 φάσεις.  
- Ο υπόλοιπος χώρος του τριγώνου παριστά συνθέσεις όπου υπάρχει μία μόνο φάση.  
- Η καμπύλη διαλυτότητας αντιστοιχεί στις οριακές συνθήκες όπου οι δύο φάσεις μετατρέπονται σε μία.  
- Η γραμμή ΒΓ παριστά συνθέσεις του συστήματος Α-Β-Γ με μηδενική ποσότητα Α. Όμοια οι ΑΒ και ΓΑ.  
- Κάθε σημείο αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη συνολική αναλογία συστατικών Α-Β-Γ. Εάν το σημείο βρίσκεται σε τμήμα του τριγώνου όπου υπάρχει μία φάση,

τότε αυτή είναι και η αναλογία συστατικών της φάσης. Εάν το σημείο βρίσκεται σε περιοχή του τριγώνου όπου υπάρχουν δύο φάσεις, π.χ. σημείο K (Σχήμα 2), φέρνοντας τις παράλληλες προς τις πλευρές του τριγώνου βρίσκω την συνολική αναλογία των συστατικών, δηλαδή και στις 2 φάσεις. Για να βρω την αναλογία στη φάση όπου κυριαρχεί το B (υδατική φάση) και στη φάση όπου κυριαρχεί το Γ (οργανική φάση), κινούμαστε πάνω στη συζυγή ευθεία  $\alpha_2\beta_2$ . Στο  $\alpha_2$  φέρνοντας τις παράλληλες προς τις πλευρές του τριγώνου βρίσκω την αναλογία των συστατικών στην υδατική φάση. Στο  $\beta_2$  φέρνοντας τις παράλληλες προς τις πλευρές του τριγώνου βρίσκω την αναλογία των συστατικών στην οργανική φάση.

- Ξεκινώ το πείραμα από ένα μίγμα των B και Γ, έστω σημείο α. Το σύστημα είναι διφασικό. Το α μας δίνει τη συνολική αναλογία συστατικών B και Γ και στις 2 φάσεις. Το  $\alpha_1$  δίνει την σύσταση της υδατικής φάσης, ενώ το  $\beta_1$  δίνει την σύσταση της οργανικής φάσης. Καθώς προσθέτουμε μόνο A, οι συστάσεις του συστήματος A-B-Γ μεταβάλλονται κατά μήκος της γραμμής αΑ. Στο σημείο όπου η αΑ τέμνει την καμπύλη διαλυτότητας (σημείο P, Σχήμα 2) οι δύο φάσεις γίνονται μία και αυτή είναι η πρώτη μέτρηση για την καμπύλη διαλυτότητας.

3. - **Φάση:** Κατάσταση της ύλης η οποία είναι ομοιογενής σε όλη την έκτασή της ως προς την χημική σύστασή της και ως προς την φυσική της κατάσταση.

- **Κανόνας των φάσεων** του Gibbs:  $f = c - p + 2$

$f$ : ανεξάρτητες εντατικές μεταβλητές

- **Εντατική ιδιότητα:** Δεν εξαρτάται από την ποσότητα της ύλης.

- Γραμμομοριακό κλάσμα:  $x_i = n_i/n_{\text{total}}$

$x_i$ : Εντατική ποσότητα,  $n_i, n_{\text{total}}$ : Εκτατικές ποσότητες

- **Συζυγής ευθεία:** Η ευθεία  $\alpha_n\beta_n$  δείχνει στο διφασικό σύστημα A-B-Γ, ποια είναι η σύσταση του A-B-Γ στην υδατική φάση (αναλογία συστατικών A-B-Γ στο σημείο  $\alpha_n$ ) και ποια είναι η σύσταση του A-B-Γ στην οργανική φάση (αναλογία συστατικών A-B-Γ στο σημείο  $\beta_n$ ).

4. Εργαστηριακές Σημειώσεις: [35-59.pdf \(jupiter.chem.uoa.gr\)](http://jupiter.chem.uoa.gr), Σελ 51-59.