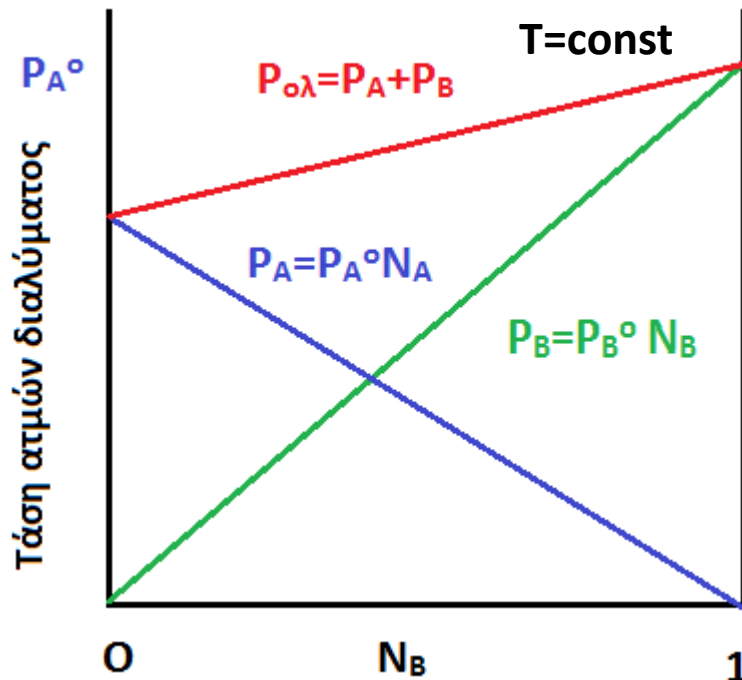




Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης ιδανικών διαλυματων

$$P_A = N_A P_A^o \quad P_B = N_B P_B^o \quad P_A + P_B = P_{ολ}$$



$$P_{ολ} = N_A P_A^o + N_B P_B^o$$

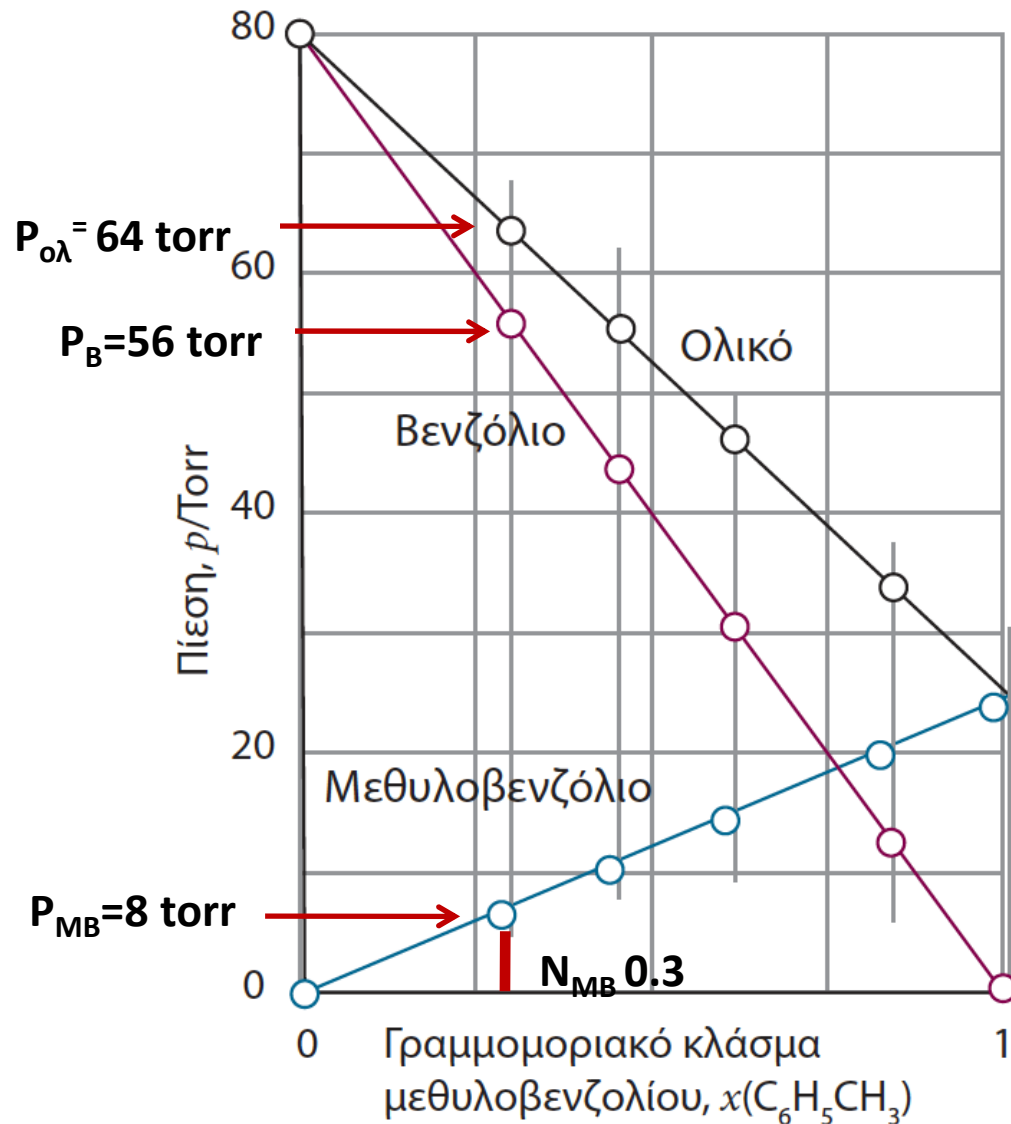
$$N_A + N_B = 1$$

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

Οι μεταξύ των μορίων ασκούμενες δυνάμεις είναι ίσες, ανεξαρτήτως αν τα μόρια είναι όμοια ή όχι



Ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα, υπακούει στο νόμο του Raoult



N_B 0.7

N_{MB} 0.3

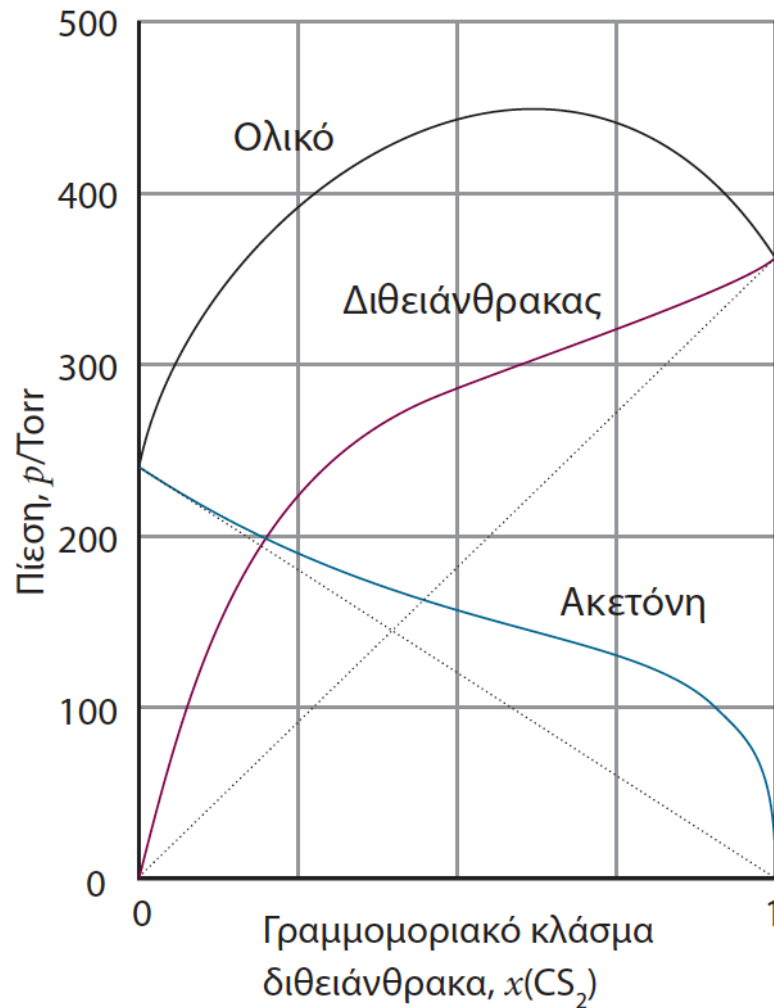
$$F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

$$P_B + P_{MB} = P_{ολ}$$

$$P_{ολ} = P_B^o + N_{MB} (P_{MB}^o - P_B^o)$$



Θετική απόκλιση από το Νόμο του Raoult, Εμφάνιση μέγιστου



$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



Ποσοτική σύσταση ατμών και διαλύματος δύο ιδανικώς συμπεριφερομένων υγρών

Νόμος Raoult

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

Νόμος Dalton

$$P_B = N'_B P_{ολ}$$

$$N'_B = \frac{N_B P_B^o}{P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B}$$

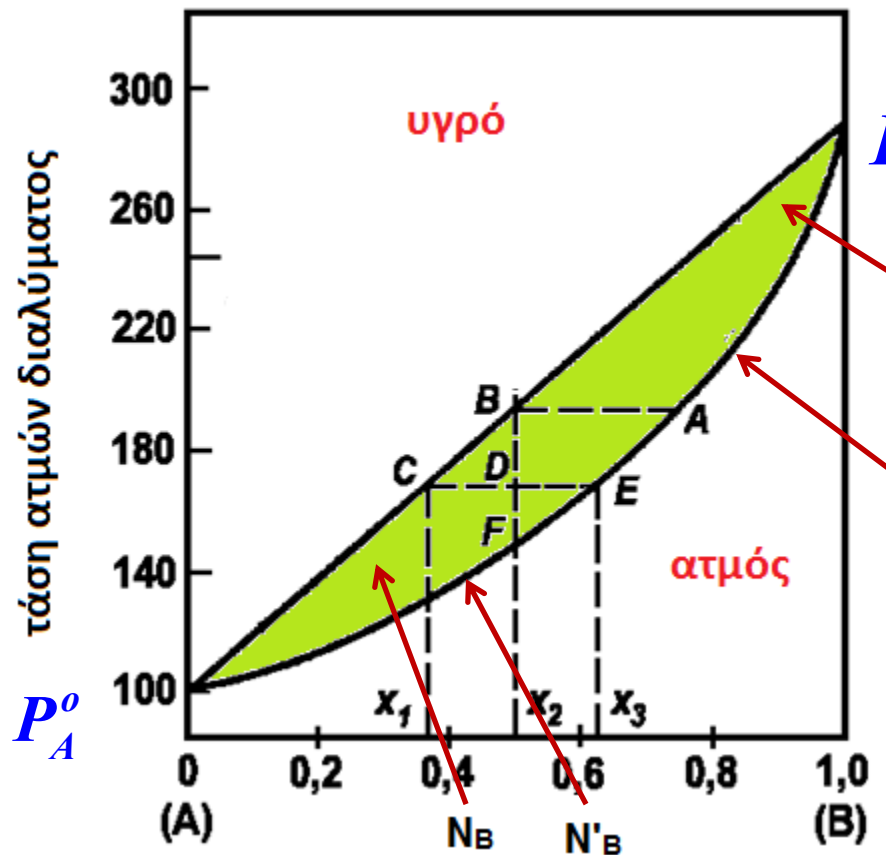
Σε κάθε σύσταση του διαλύματος αντιστοιχεί μία μόνο σύσταση της αέριας φάσης που είναι, ωστόσο, διαφορετική από τη σύσταση της υγρής φάσης.

$$P_{ολ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N'_B}$$

Μπορεί να βρεθεί η σύσταση της αέριας φάσης γνωρίζοντας τη σύσταση της υγρής φάσης
Η σύσταση του συστατικού B στην αέρια φάση είναι διαφορετική αυτής στην υγρή φάση



Διπλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης ιδανικών διαλυμάτων

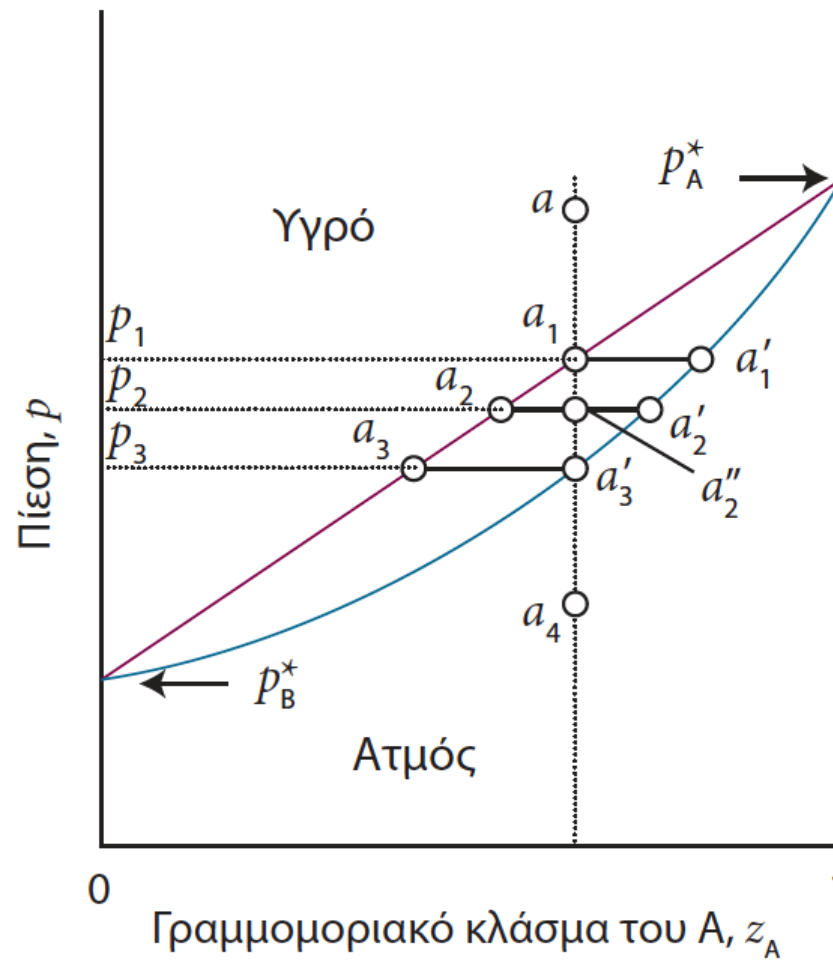


$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

$$P_{ολ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N_B'}$$

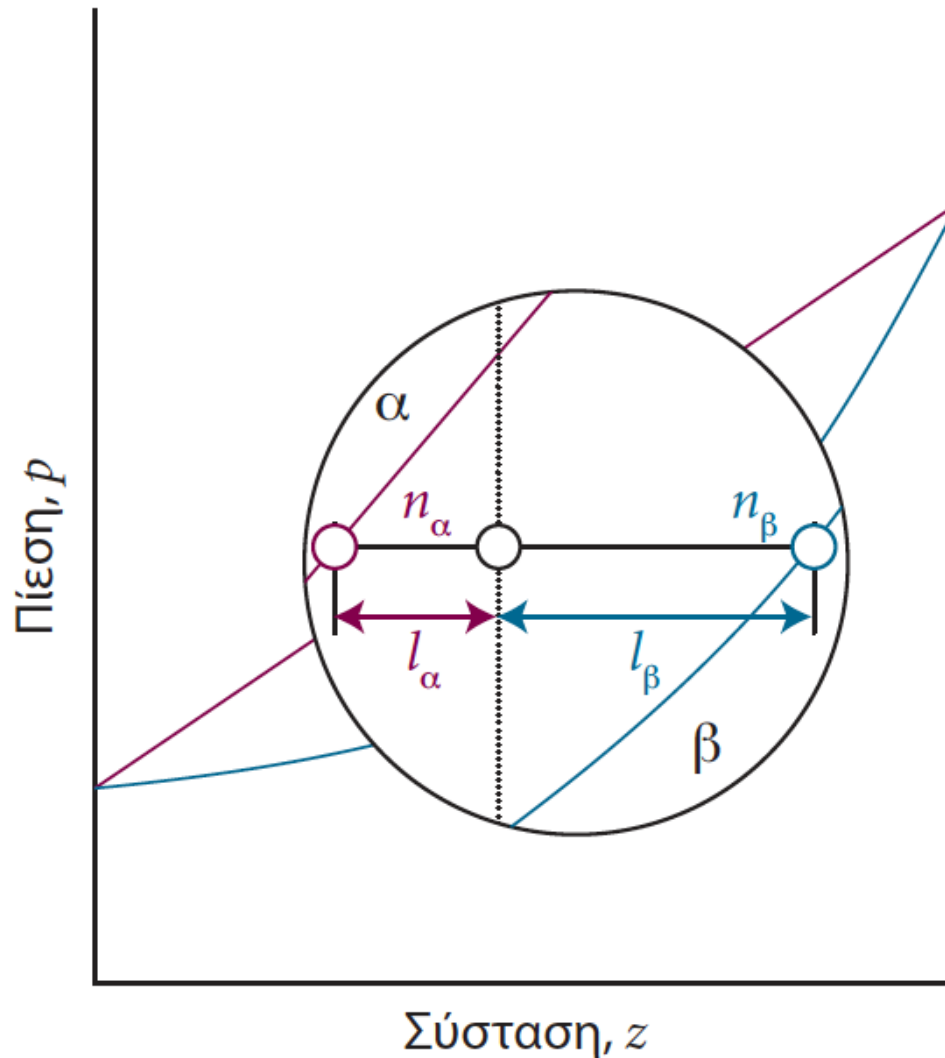


Κανόνας του μοχλού





Κανόνας του μοχλού



Ο κανόνας του μοχλού. Οι αποστάσεις l_α και l_β χρησιμοποιούνται για την εύρεση των αναλογιών των ποσοτήτων των φάσεων α (π.χ. υγρό) και β (π.χ. ατμός) που υπάρχουν σε ισορροπία. Ο κανόνας του μοχλού ονομάζεται έτσι διότι παρόμοιος κανόνας συνδέει τις μάζες στα δύο άκρα ενός μοχλού με τις αποστάσεις τους από το σημείο περιστροφής

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ιδανικό διάλυμα που αποτελείται από 5 mol βενζολίου (B) και 3.25 mol τολουολίου (T) τοποθετείται σε κύλινδρο, που φέρει έμβολο. Στους 298 K η πίεση των καθαρών υγρών είναι $P_B^\circ = 96.4 \text{ Torr}$ για το βενζόλιο και $P_T^\circ = 28.9 \text{ Torr}$ για το τολουόλιο. Να βρεθεί πότε εμφανίζεται ο πρώτος ατμός εντός του κυλίνδρου, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, και να υπολογισθεί η σύστασή του. ($1 \text{ Atm} = 760 \text{ Torr}$)

Λύσις

Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών είναι

$$N_B = 0.606 \text{ και } N_T = 0.394$$

Η ολική πίεση πάνω από το διάλυμα είναι

$$P_{ολ} = N_B P_B^o + N_T P_T^o = 0.606 \times 96.4 + 0.394 \times 28.9 = 69.8 \text{ Torr}$$

Ο ατμός εμφανίζεται, όταν η πίεση μειωθεί και γίνει ίση με την ολική πίεση, δηλαδή ίση με 69.8 Torr.

Σύμφωνα με την εξίσωση 54, η ολική πίεση εξαρτάται από τη σύσταση του ενός από τα δύο συστατικά (του πιητικότερου) στην αέρια κατάσταση, από την παρακάτω σχέση

$$P_{ολ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N_B'}$$

η οποία για τη συγκεκριμένη άσκηση παίρνει τη μορφή

$$P_{ολ} = \frac{P_B^o P_T^o}{P_B^o + (P_T^o - P_B^o) N_B'}$$

Η αντικατάσταση των μεγεθών με τις αντίστοιχες τιμές τους μας δίνει

$$N_B' = 0.837 \text{ και } N_T' = 0.163.$$

Παρατηρούμε ότι οι ατμοί, που σχηματίζονται, είναι πλουσιότεροι ως προς το πιητικότερο



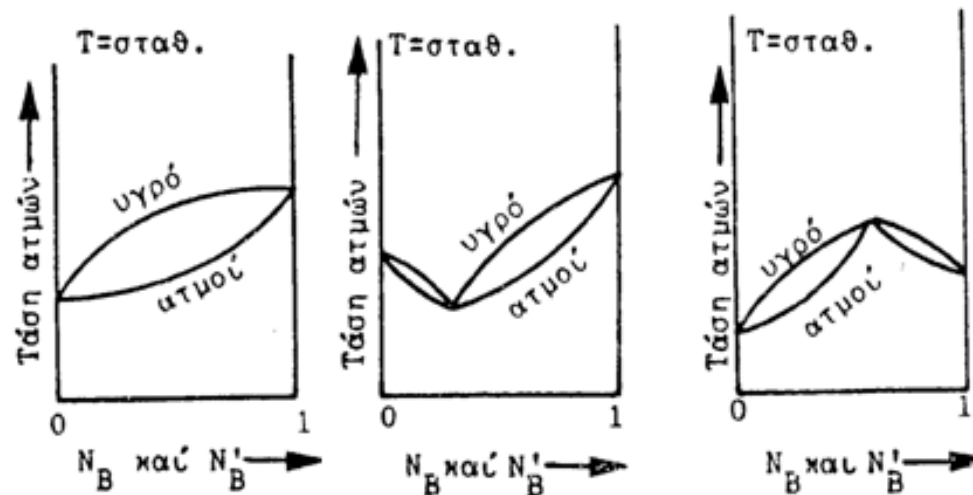
Κανόνας του Konowaloff

Κανόνας του Konowaloff:

Οι ατμοί είναι σχετικά πλουσιότεροι του υγρού διαλύματος, ως προς εκείνο το συστατικό το οποίο, όταν προστίθεται στην υγρή φάση του συστήματος, επιφέρει αύξηση της ολικής τάσης των ατμών του όλου συστήματος

Ταξινόμηση των υγρών διαλυμάτων δύο συστατικών σε

- I. Συστήματα περίπου ιδανικά χωρίς μέγιστο ή ελάχιστο στα διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης
- II. Συστήματα με ελάχιστο στα διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης
- III. Συστήματα με μέγιστο στα διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης





Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος

Η μελέτη αυτών των διαγραμμάτων είναι πολύ χρήσιμη κατά την λεγόμενη *ισόθερμη απόσταση*, δηλαδή κατά το διαχωρισμό των συστατικών του διαλύματος με μεταβολή της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Στην πράξη όμως και από οικονομικής άποψης, είναι πιο πρακτικό, για το διαχωρισμό των συστατικών μέσω απόσταξης, να κρατάμε την πίεση σταθερή (π.χ. κανονική πίεση ~ 1 bar) και να μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία.

Τα διαγράμματα σ' αυτή την περίπτωση ονομάζονται *διπλά διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης* και λαμβάνονται σε σταθερή πίεση, η οποία συνήθως είναι η ατμοσφαιρική κι έχουν τη μορφή του παρακάτω σχήματος. Συνήθως για το σχεδιασμό των καμπυλών ως σύσταση χρησιμοποιείται το γραμμομοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.



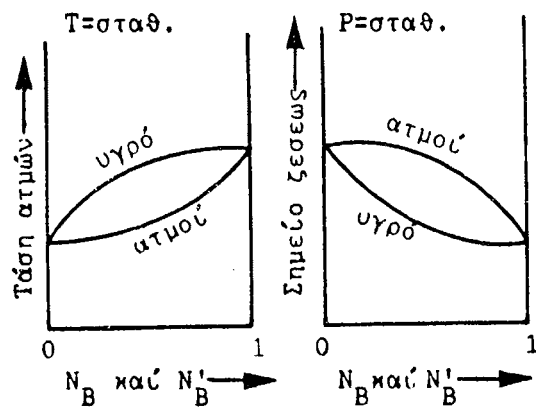
Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος

Τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν από τα αντίστοιχα προηγούμενα τάσης ατμών-σύστασης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron, θεωρώντας τη πίεση σταθερή και υπολογίζοντας τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας με τη σύσταση. Οι σχέσεις όμως αυτές δεν έχουν απλή μορφή, όπως οι προηγούμενες εξισώσεις κατά την ισόθερμη μελέτη. Γι' αυτό τα διπλά διαγράμματα σύστασης θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, χαράσσονται με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων, δηλαδή μέσω προσδιορισμού του σημείου ζέσης, ως προς τη σύσταση του υγρού διαλύματος και του ατμού.

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + I \quad \text{Clausius-Clapeyron}$$

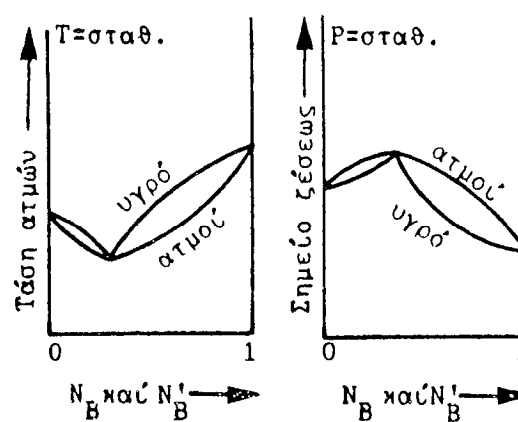


Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος



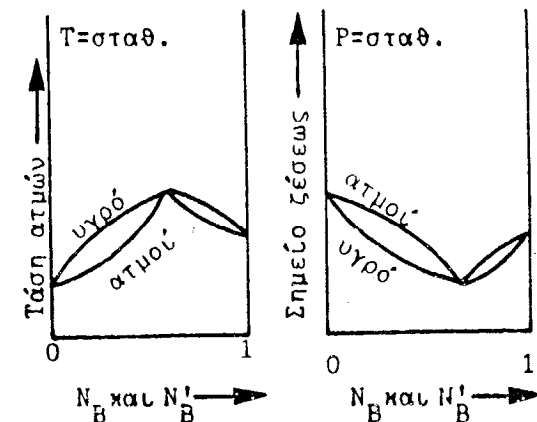
Διαγράμματα Τύπου I

$$F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



Διαγράμματα Τύπου II

$$F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



Διαγράμματα Τύπου III

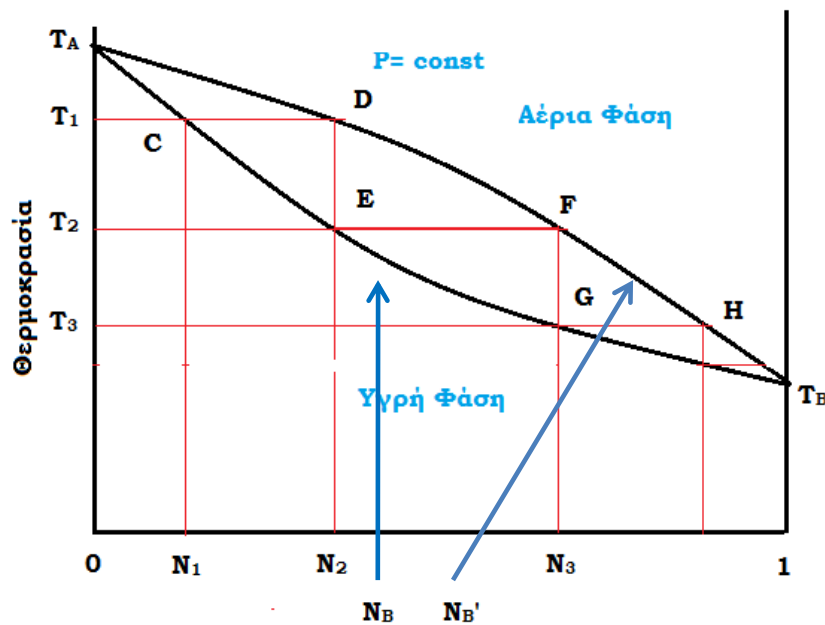
$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + I$$

Clausius-Claperon



Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος τύπου I Κλασματική απόσταξη



Διαφορετική σύσταση μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης

Η συλλογή του συμπυκνώματος οδηγεί σε υγρό με διαφορετική σύσταση από το αρχικό διάλυμα.

Δυνατότητα τέλει διαχωρισμού των συστατικών του διαλύματος.



Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλυματος τύπου I Κλασματική απόσταξη

- Το σημείο ζέσης του διαλύματος (υγρή φάση) συνεχώς ανέρχεται και τείνει στο σημείο ζέσης του λιγότερο πτητικού συστατικού A.
- Η σύσταση του διαλύματος συνέχεια εμπλουτίζεται σε λιγότερο πτητικό συστατικό, το οποίο τελικά απομένει στον αποστακτήρα σε καθαρή κατάσταση.
- Το σημείο ζέσης της αέριας φάσης (δηλαδή του συμπυκνώματος των ατμών) συνέχεια ελαττώνεται και τείνει στο σημείο ζέσης του πιο πτητικού συστατικού B, επειδή συνέχεια αυξάνεται το μοριακό του κλάσμα στους ατμούς.
- Η σύσταση, τέλος, της αέριας φάσης συνεχώς εμπλουτίζεται σε πτητικό συστατικό, που τελικά αποστάζει σε καθαρή κατάσταση.

Έτσι, στα συστήματα αυτά μπορεί να γίνει τέλειος διαχωρισμός των δύο υγρών συστατικών σε καθαρή κατάσταση.

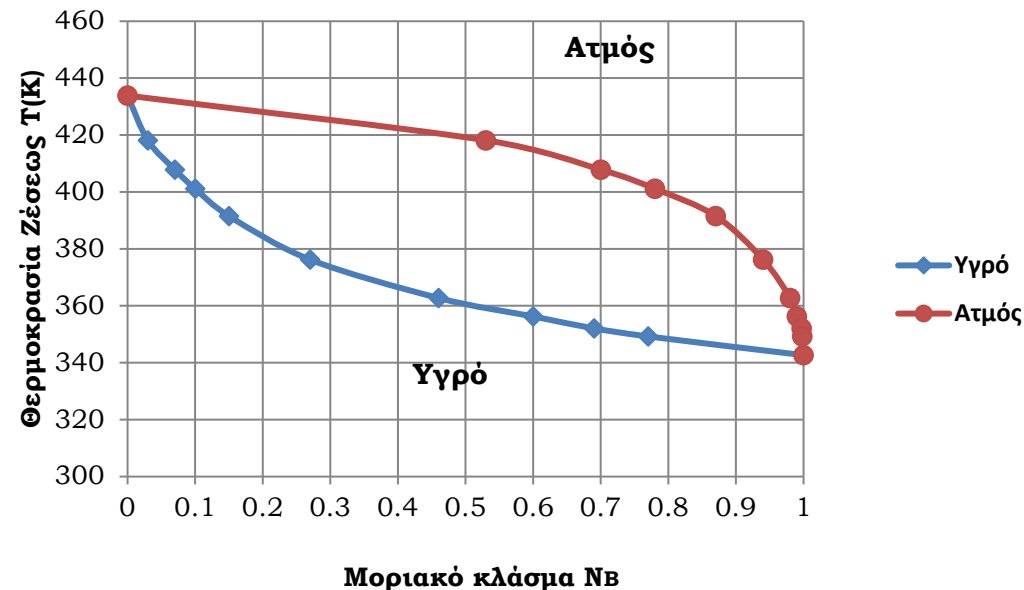


Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλυματος τύπου I

Δίνεται το δυαδικό σύστημα αιθυλενογλυκόλη-νερό σε πίεση 0.3 Atm, στο οποίο επικρατεί ισορροπία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης, η οποία εκφράζεται από το παρακάτω διπλό διάγραμμα σ.ζ.-σύσταση N_B , ως προς το πτητικότερο συστατικό (νερό).

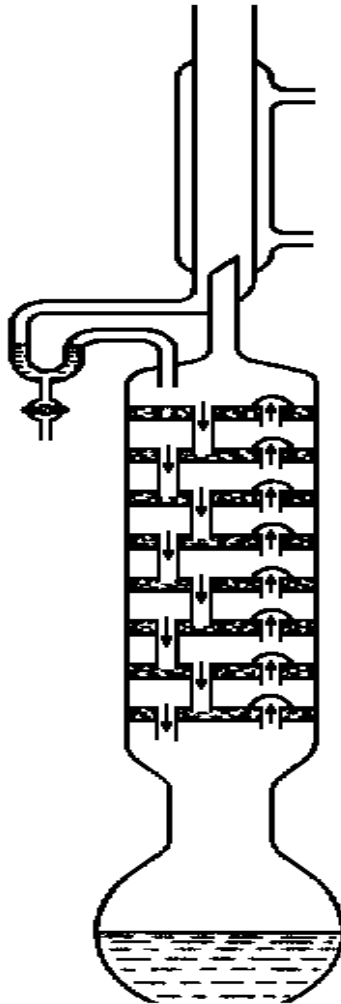
Να υπολογισθούν τα εξής

1. Σύσταση υγρού και ατμού στους 360 και 400 K.
2. Αναλογία βαρών της υγρής ως προς την αέρια φάση στο σημείο 380 K/0.5. Να χρησιμοποιηθεί ο κανόνας του μοχλού.





Κλασματική απόσταξη- αρχή λειτουργίας



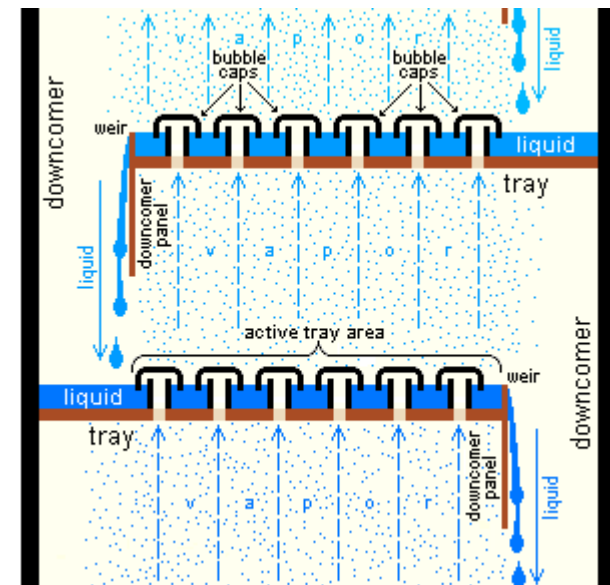
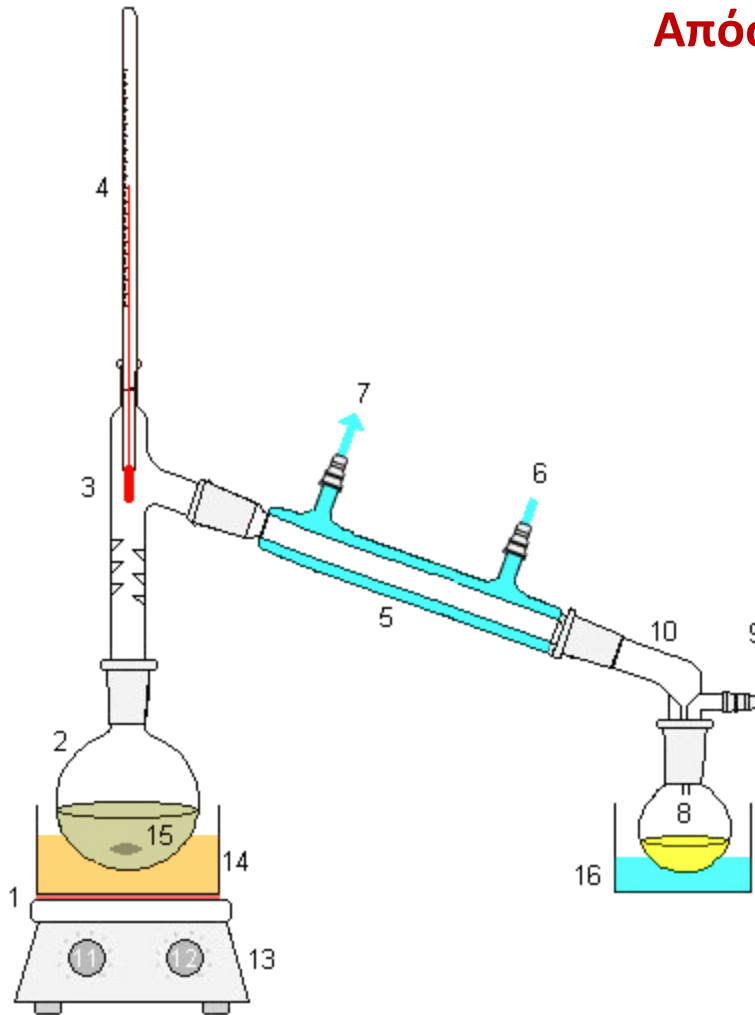
Στην κλασματική στήλη από κάτω προς τα επάνω διέρχονται ατμοί, οι οποίοι συνεχώς εμπλουτίζονται ως προς το πτητικότερο συστατικό, ενώ από πάνω προς τα κάτω τρέχει υγρό εμπλουτισμένο ως προς το λιγότερο πτητικό συστατικό.

- Βρασμός σε θερμοκρασία που ανεβαίνει συνεχώς.
- Διαδοχική εξαέρωση του υγρού και συμπύκνωση των ατμών.

Ύψος του ισοδυνάμου προς μια θεωρητική πλάκα: Ύψος της στήλης προς τον αριθμό των θεωρητικών πλακών της Μία **θεωρητική πλάκα** προκαλεί το αυτό αποτέλεσμα με μια απλή απόσταξη.

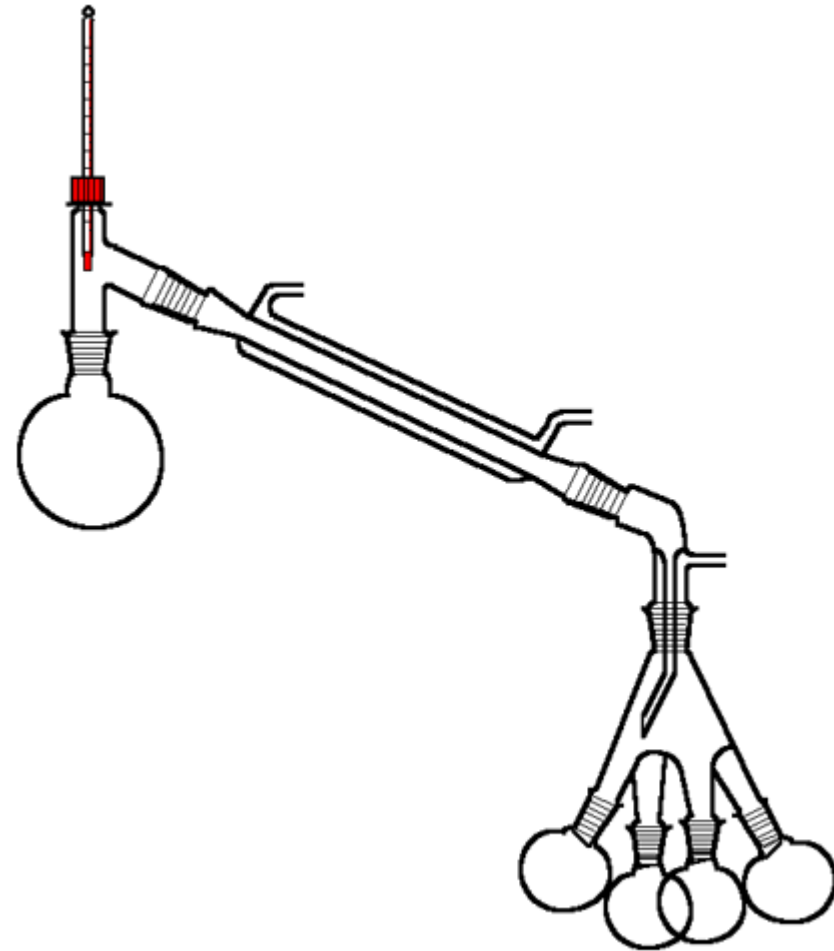
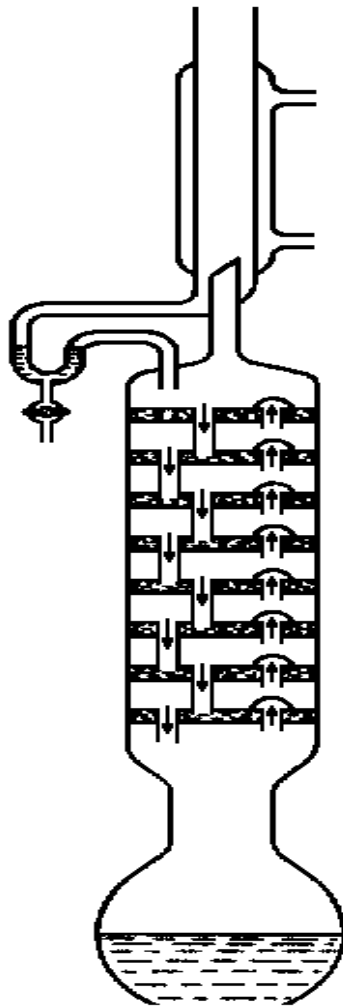


Απόσταξη



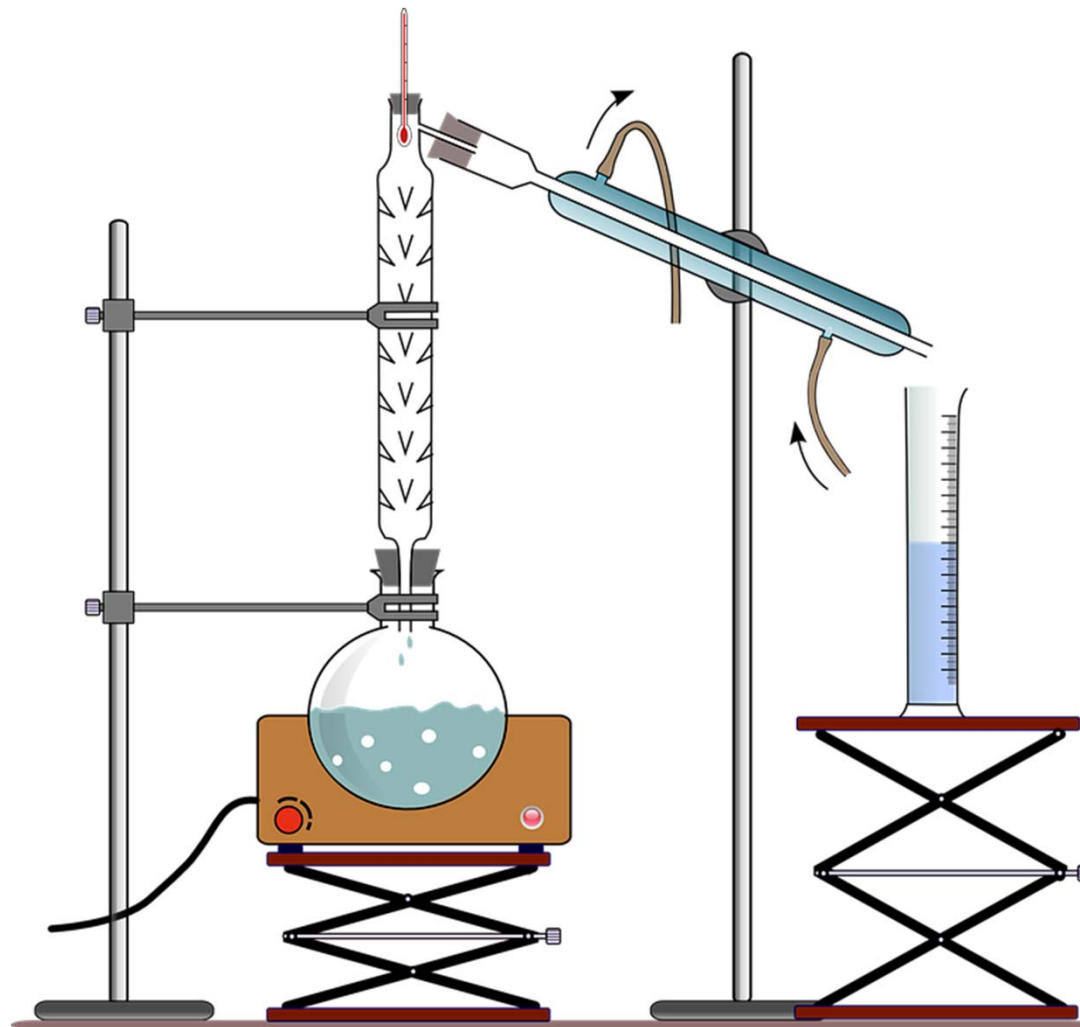


Κλασματική απόσταξη



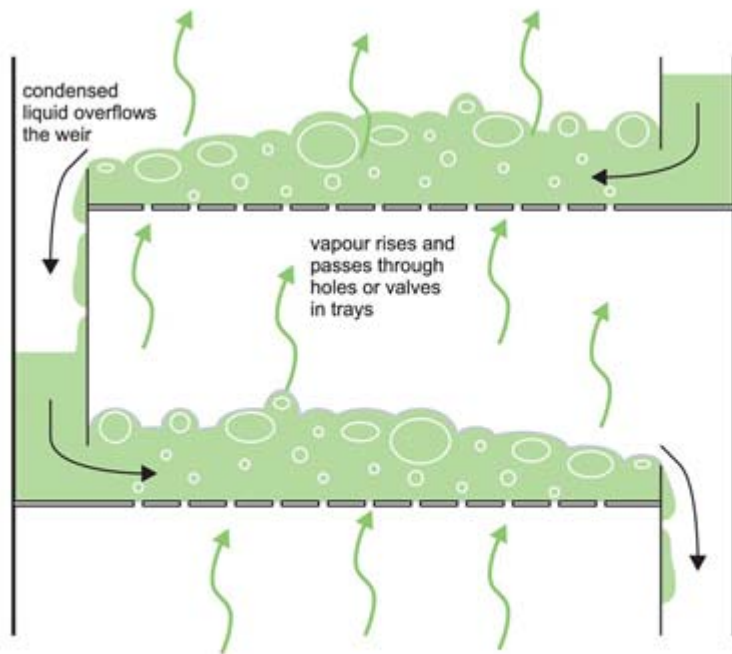


Κλασματική απόσταξη



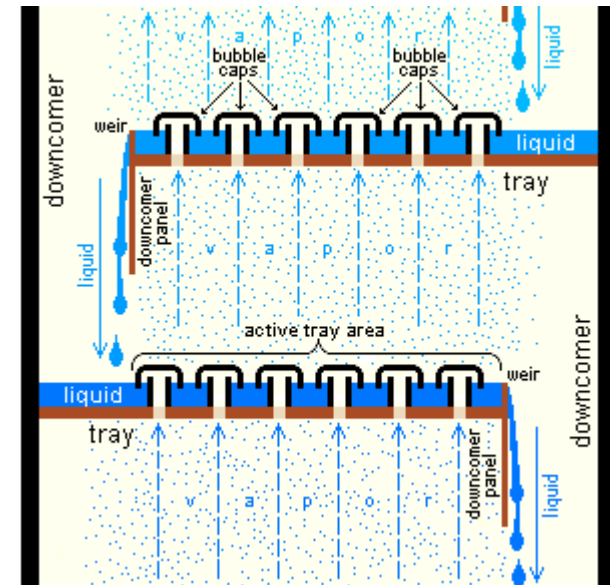


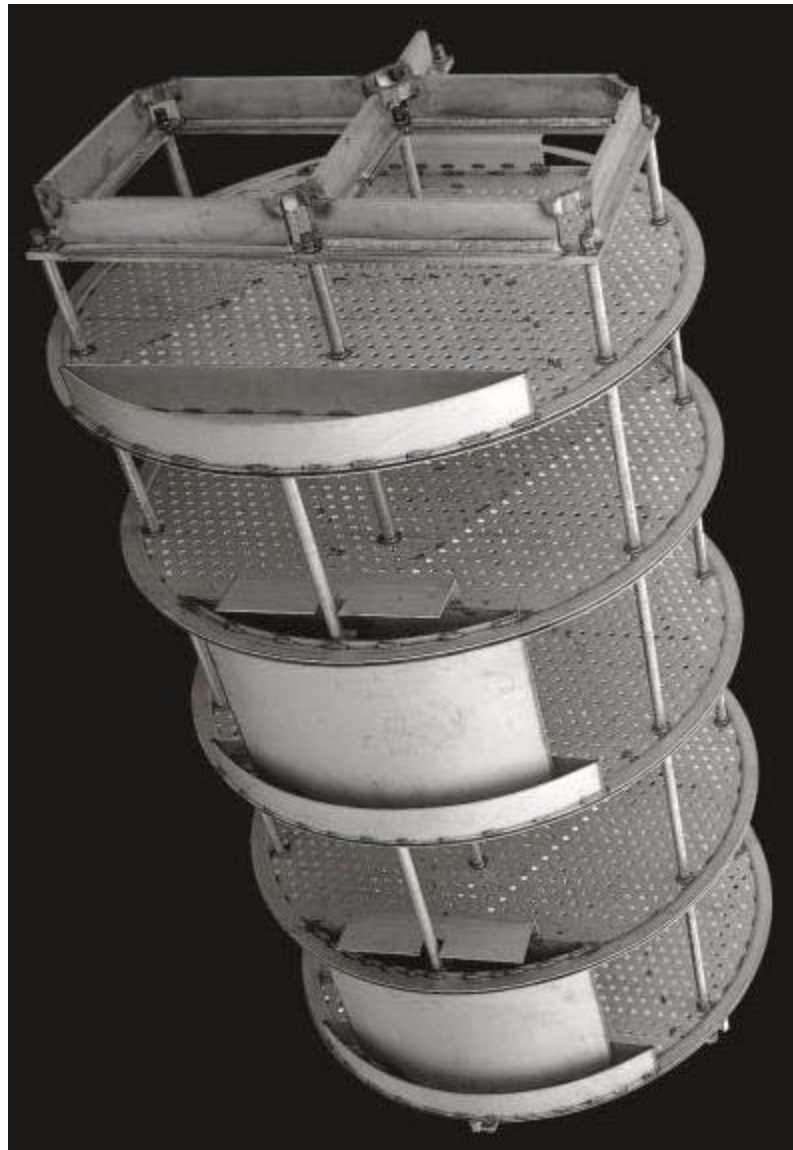
$T \text{ } ^\circ\text{C}$



T_2

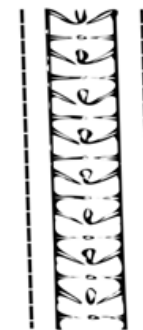
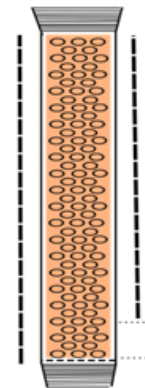
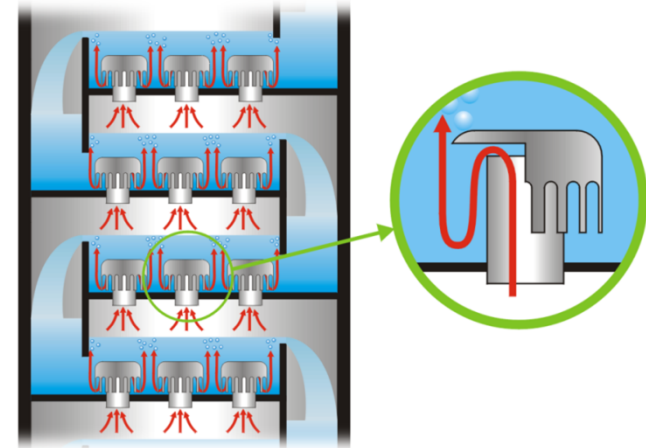
T_1





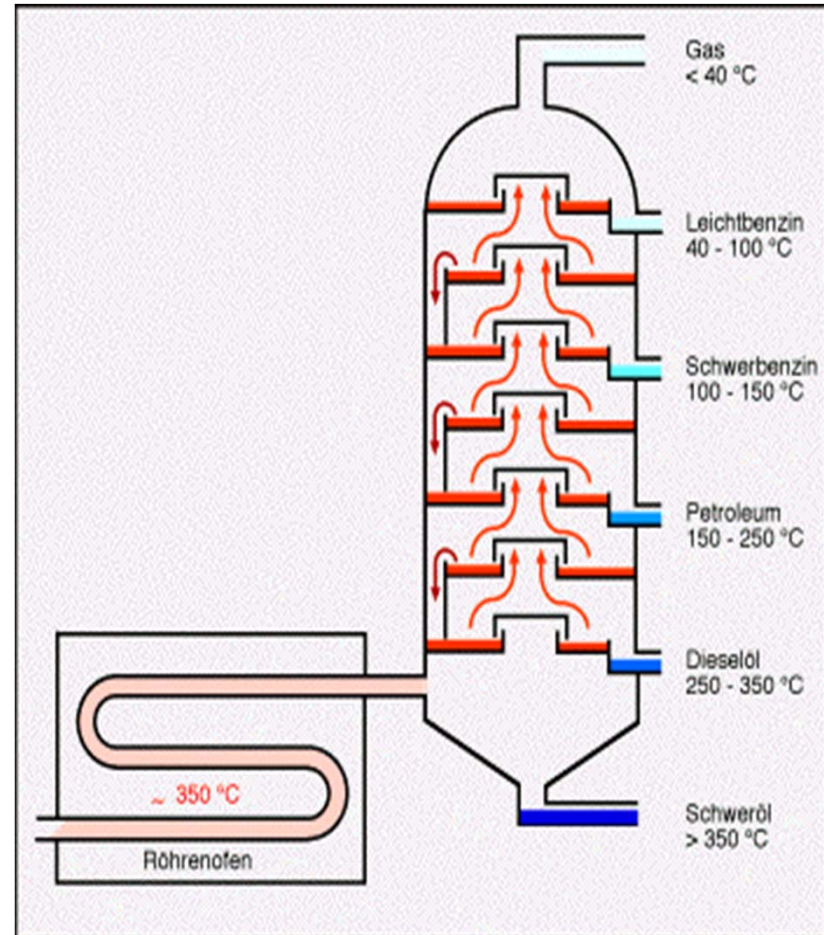
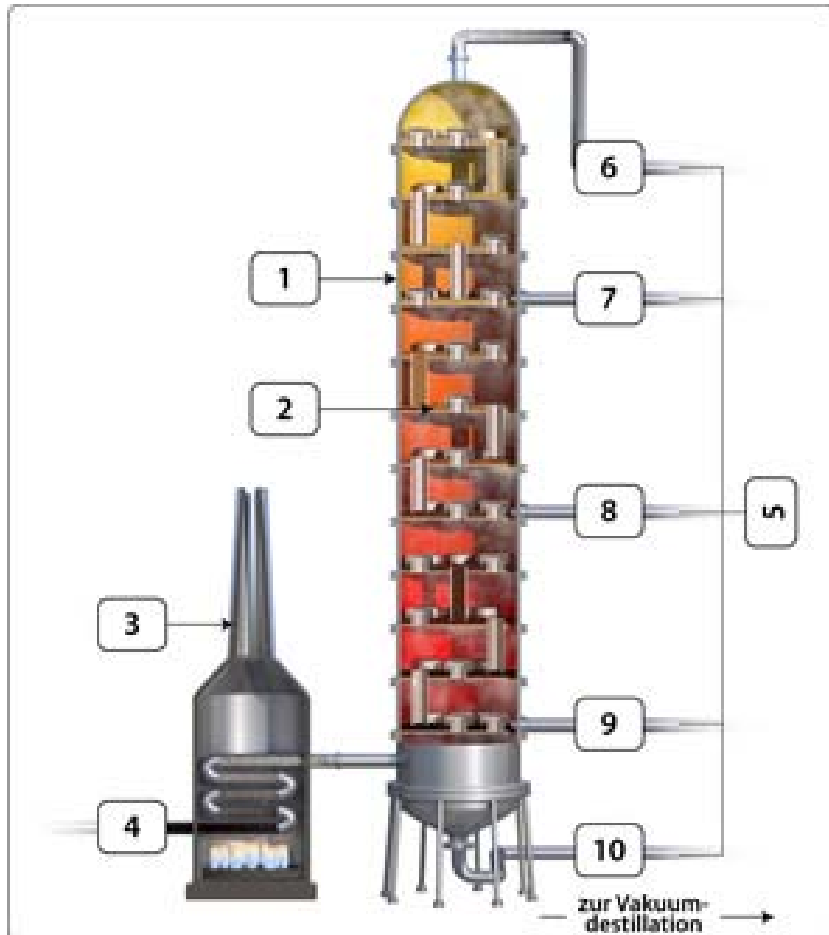


Φυσικοχημεία II, Διαλύματα



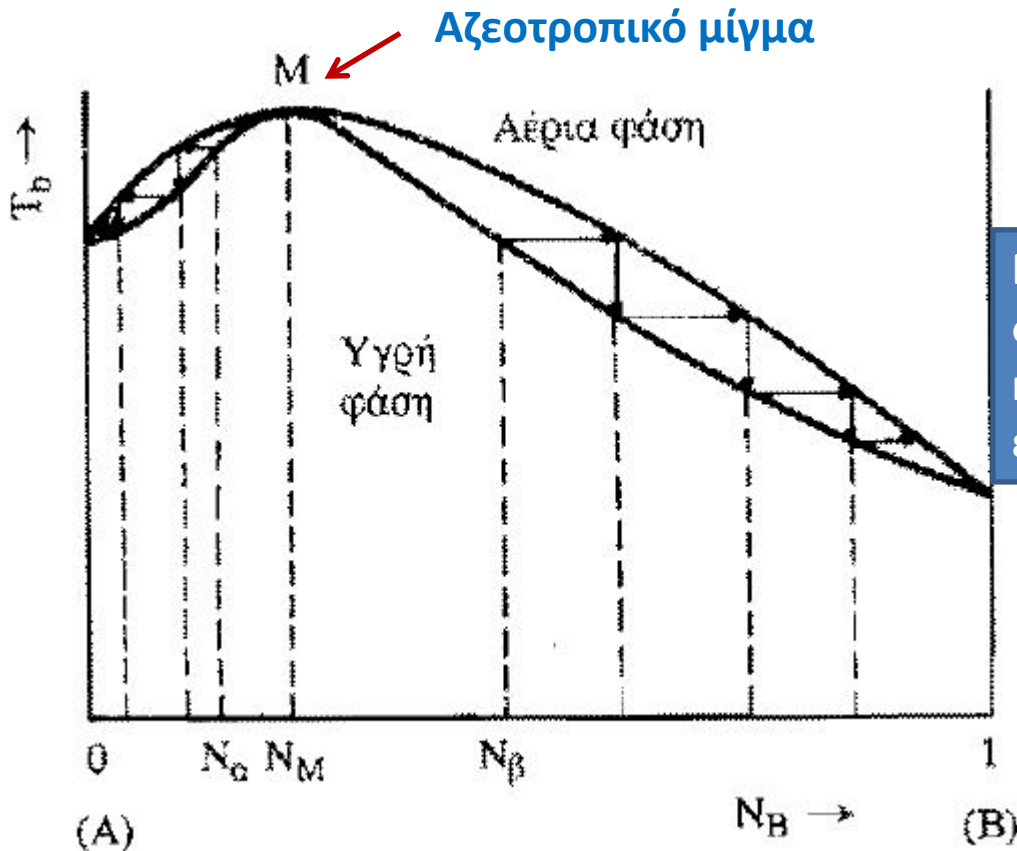


Κλασματική απόσταξη αργού πετρελίου





Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλυματος τύπου II Κλασματική απόσταξη



Αζεοτροπικό μίγμα: Διαλύματα σταθερής συστάσεως και σταθερού σημείου ζέσεως

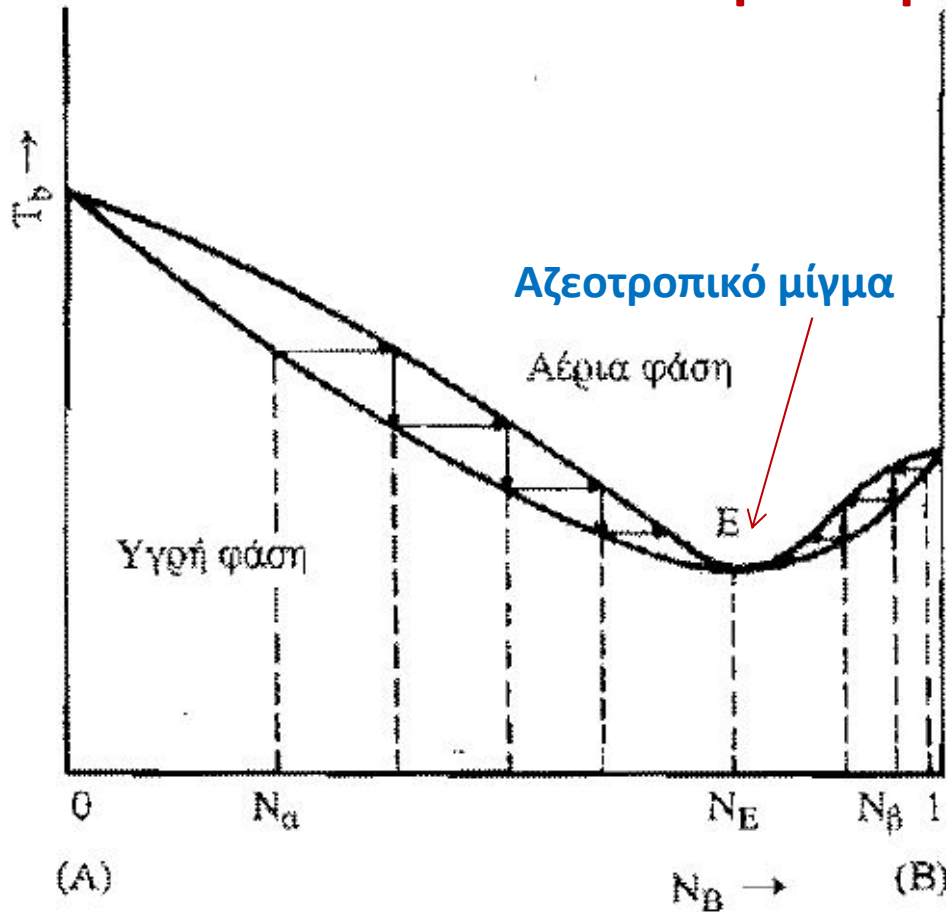
Για συγκέντρωση του $N_B >$ του N_M είναι δυνατός ο διαχωρισμός του B μέσω κλασματικής απόσταξης, ενώ για $N_B < N_M$ είναι δυνατός ο διαχωρισμός του A

$N_B < N_M$
Κλασματήρας: Αζεοτροπικό
Απόσταγμα: A
 $N_B > N_M$
Κλασματήρας: Αζεοτροπικό
Απόσταγμα: B

Χλωροφόρμιο/Ακετόνη
Αζεοτροπικό μίγμα στους 64 °C



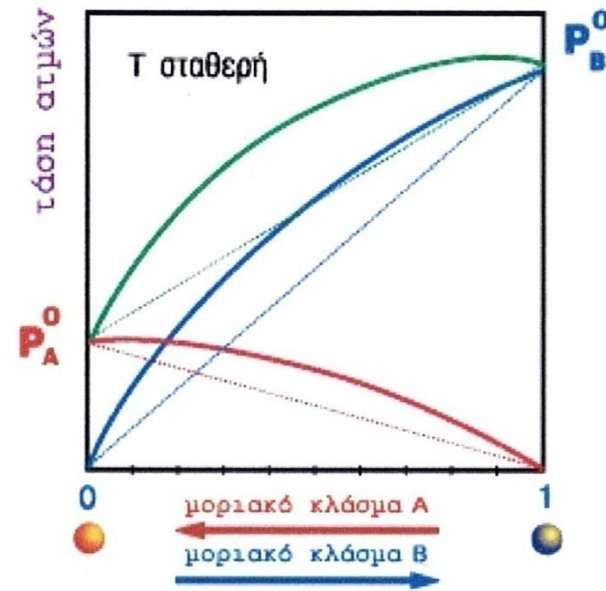
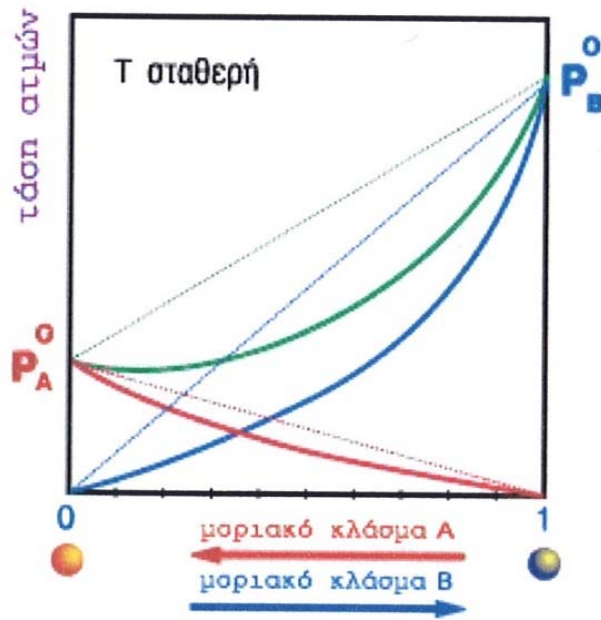
Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος τύπου III Κλασματική απόσταξη



Για συγκέντρωση του $N_B >$ του N_E είναι δυνατός ο διαχωρισμός του B μέσω κλασματικής απόσταξης, ενώ για $N_B < N_E$ είναι δυνατός ο διαχωρισμός του A.

$N_B < N_E$
Κλασματήρας: A
Απόσταγμα: Αζεοτροπικό
 $N_B > N_E$
Κλασματήρας: B
Απόσταγμα: Αζεοτροπικό

Χλωροφόρμιο/Αιθυλική αλκοόλη
Αζεοτροπικό μίγμα στους $\sim 68^\circ\text{C}$

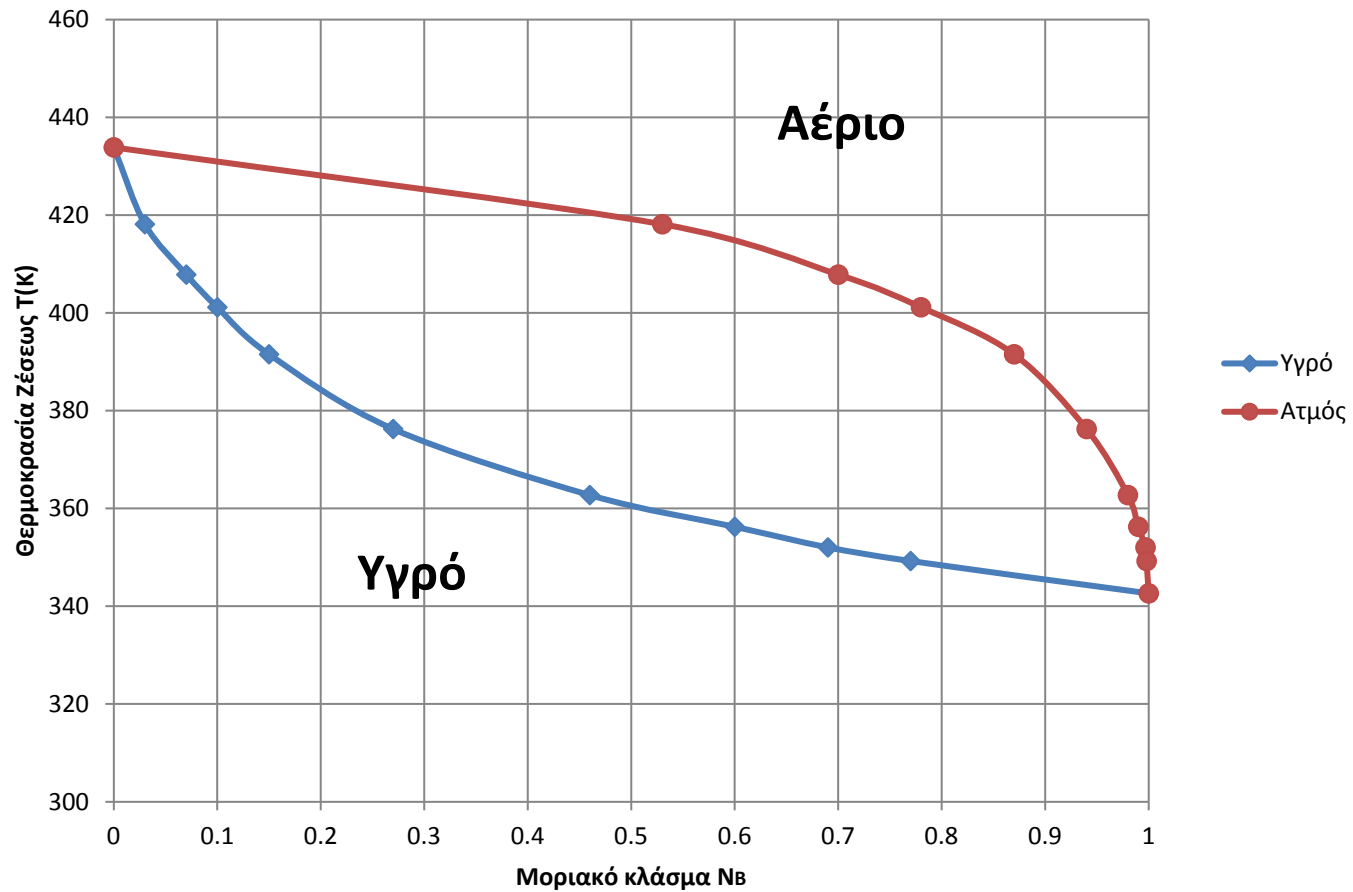


$$F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



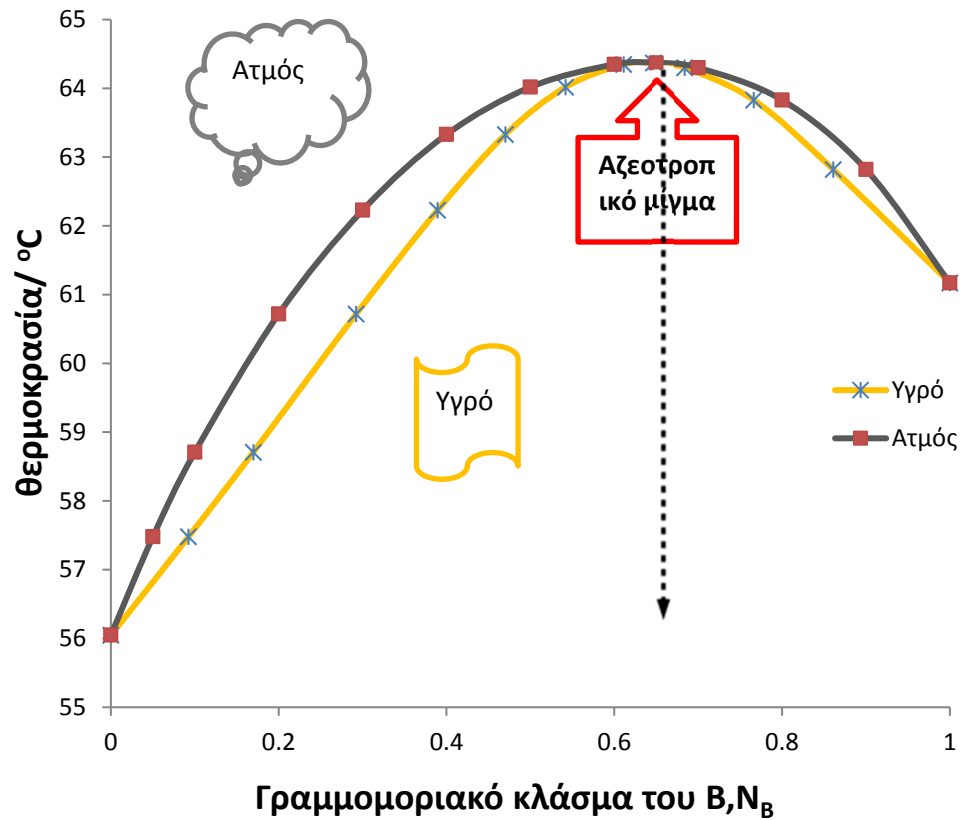
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ ΑΤΜΟΥ ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ-ΝΕΡΟ





Ιδανικό διάλυμα

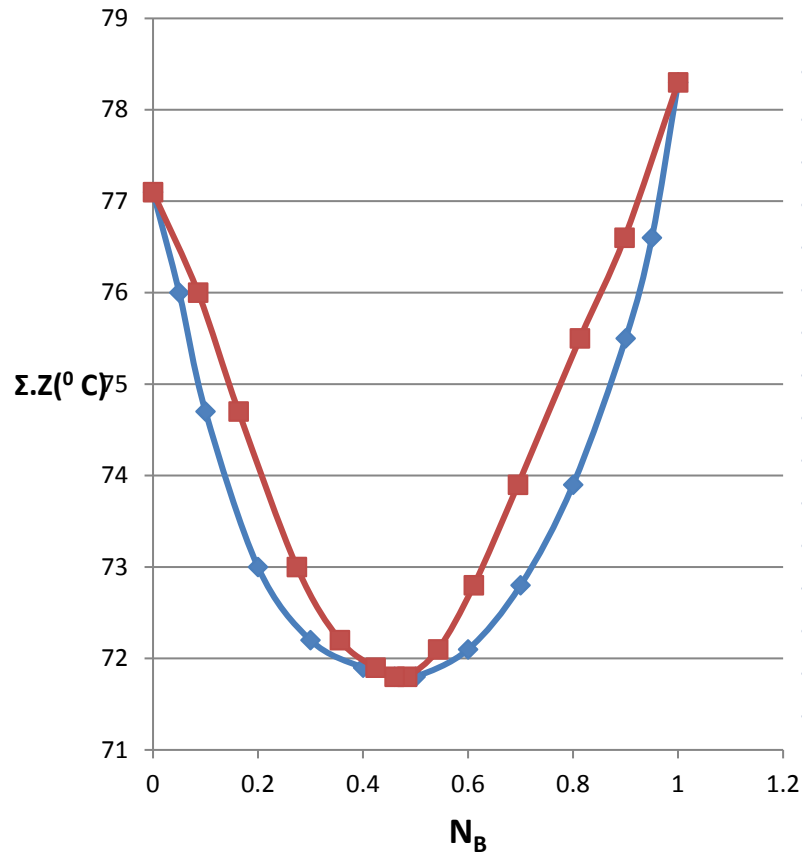
Διαδικό σύστημα ακετόνης-χλωροφόρμιο



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Συστατικά		Θερμοκρασία/°C	Υγρό N _D	Ατμός N _A	Υγρό N _B	Ατμός N _B	Ολική πίεση
2	A	B	61,17	0	0	1	1	103,1 kPa
3	Ακετόνη-Χλωροφόρμιο		62,82	0,139	0,1	0,861	0,9	
4			63,83	0,2338	0,2	0,7662	0,8	
5			64,3	0,3162	0,3	0,6838	0,7	
6			64,37	0,3535	0,35	0,6465	0,65	
7			64,35	0,3888	0,4	0,6112	0,6	
8			64,02	0,4582	0,5	0,5418	0,5	
9			63,33	0,5299	0,6	0,4701	0,4	
10			62,23	0,6106	0,7	0,3894	0,3	
11			60,72	0,7078	0,8	0,2922	0,2	
12			58,71	0,8302	0,9	0,1698	0,1	
13			57,48	0,9075	0,95	0,0925	0,05	
14			56,05	1	1	0	0	



Ισορροπία Υγρού Ατμού για το σύστημα Οξικός αιθυλεστέρας-Αιθανόλη



Θερμοκρασία $^{\circ}C$	Μοριακό κλάσμα A		Μοριακό κλάσμα B		Ολική πίεση 103,1KPa
	Υγρό	Ατμός	Υγρό	Ατμός	
78,3	0	0	1	1	
76,6	0,05	0,102	0,95	0,898	
75,5	0,1	0,187	0,9	0,813	
73,9	0,2	0,305	0,8	0,695	
72,8	0,3	0,389	0,7	0,611	
72,1	0,4	0,457	0,6	0,543	
71,8	0,5	0,516	0,5	0,484	
71,8	0,54	0,54	0,46	0,46	
71,9	0,6	0,576	0,4	0,424	
72,2	0,7	0,644	0,3	0,356	
73	0,8	0,726	0,2	0,274	
74,7	0,9	0,837	0,1	0,163	
76	0,95	0,914	0,05	0,086	
77,1	1	1	0	0	



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών

Συζυγή διαλύματα

Τα περισσότερα υγρά αναμειγνύονται συνήθως σε όλες τις αναλογίες. Υπάρχουν, ωστόσο, και συστήματα που αποτελούνται από δύο υγρά συστατικά που αναμειγνύονται μερικά. Σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένη περιοχή σύστασης τα συστατικά των συστημάτων αυτών μπορεί να αναμειγνύονται τέλεια, ενώ για άλλη περιοχή σύστασης μπορεί να εμφανίζονται δύο φάσεις, που κάθε μία είναι **κορεσμένο διάλυμα του ενός υγρού στο άλλο** και αντίθετα. Οι περιοχές, για τις οποίες έχουμε τέλεια ανάμειξη (μία μόνο φάση) των δύο υγρών, μεταβάλλουν όρια με τη θερμοκρασία, με την οποία συνήθως αυξάνεται η αμοιβαία διαλυτότητα του ενός στο άλλο υγρό. Μάλιστα, πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία τα δύο υγρά αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται **κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης ή κρίσιμο σημείο μείξης t_k** και είναι χαρακτηριστική για κάθε σύστημα. Σε μερικά συστήματα η αμοιβαία διαλυτότητα των συστατικών τους αυξάνεται με την **ελάττωση της θερμοκρασίας**, οπότε κάτω από μία ορισμένη τιμή της πάλι τα δύο υγρά αναμειγνύονται τέλεια. Τέλος υπάρχουν και συστήματα που παρουσιάζουν ταυτόχρονα **μέγιστη και ελάχιστη κρίσιμη θερμοκρασία μείξης**. Από όλα αυτά τα συστήματα τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά με τη μέγιστη θερμοκρασία μείξης.



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών

Συζυγή διαλύματα

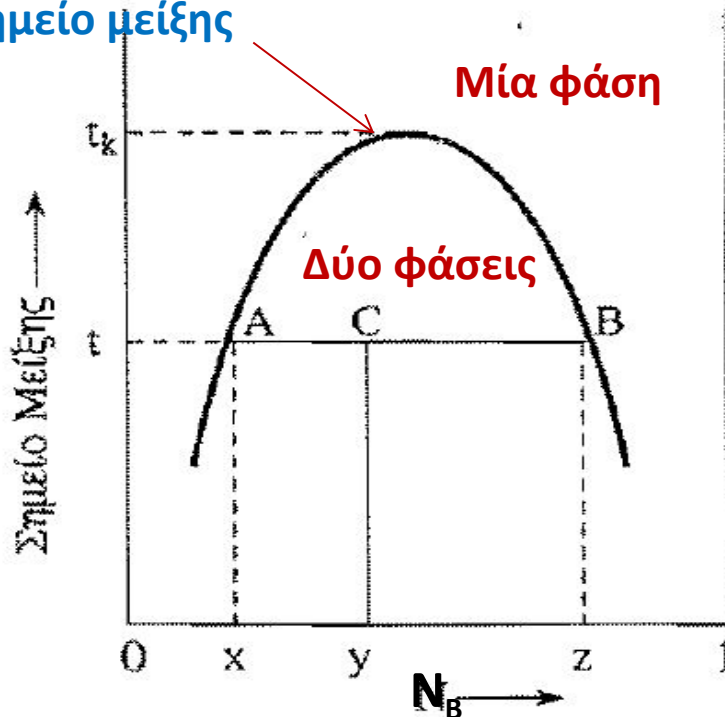
Προκύπτει σύστημα επαφής δύο υγρών φάσεων που η κάθε μία αποτελεί διάλυμα. Πρόκειται για μοριακά συστήματα διασποράς σε επαφή, τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους με χαρακτηριστική διεπιφάνεια.



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών-συζυγή διαλύματα

Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα υπό σταθερή πίεση

κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης ή κρίσιμο σημείο μείξης



Στη θερμοκρασία t τέλεια μίξη μόνο στις περιοχές 0-x και z-1.

0-x: Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του B στο A.

z-1: Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του A στο B.

Στην περιοχή x-z ισορροπία δύο φάσεων.

Σημείο A: Κορεσμός του A με B και εμφάνιση του πρώτου ίχνους της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από B κορεσμένο με A.

Σημείο B: Κορεσμός του B με A και ίχνη της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από A κορεσμένο με B.

Σημείο C: Συνύπαρξη δύο φάσεων σύστασης x και z ως προς B.

Οι σχετικές ποσότητες προσδιορίζονται από τον κανόνα του μοχλού

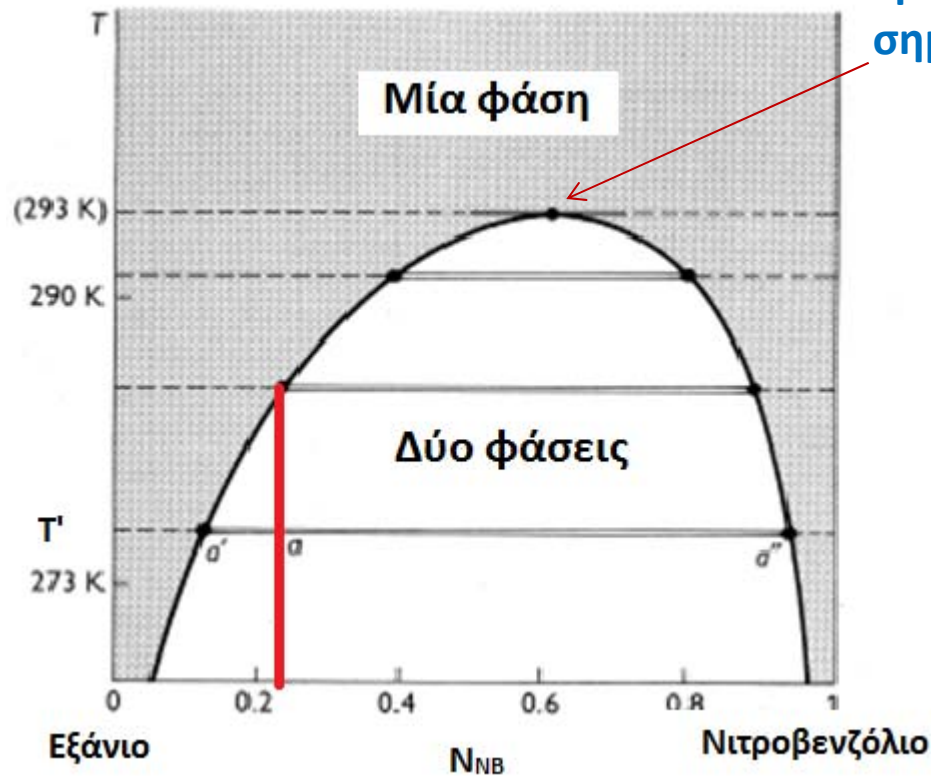
κανόνας του μοχλού

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{BC}{AC}$$



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα

Εξάνιο/Νιτροβενζόλιο



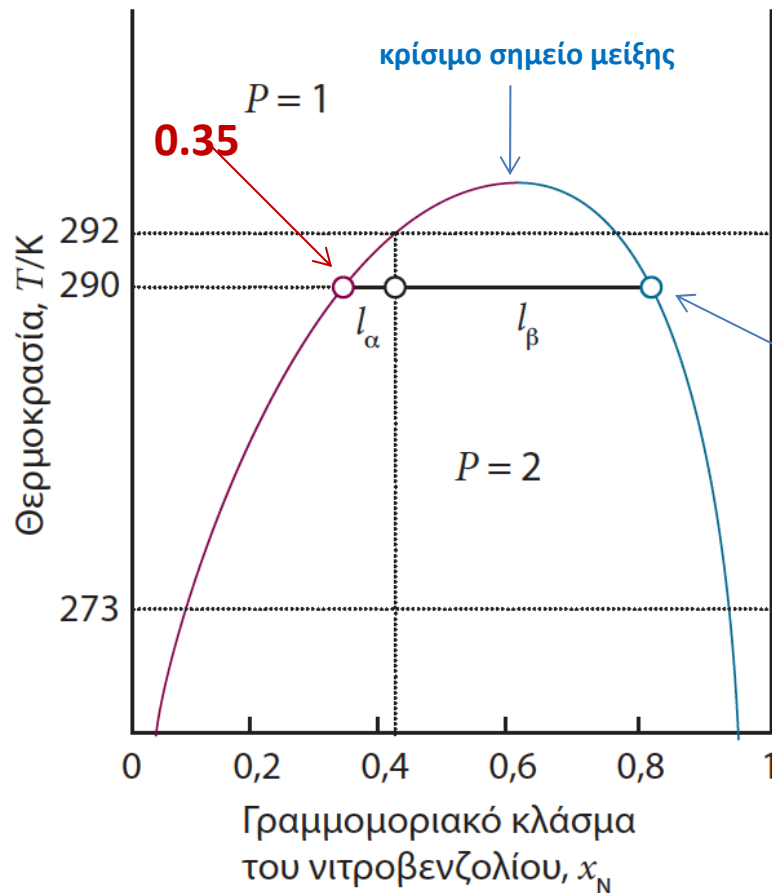
κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης ή κρίσιμο σημείο μείξης

Απορρόφηση θερμότητας, $\Delta H > 0$



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα

Εξάνιο/Νιτροβενζόλιο



Παρασκευάστηκε μείγμα εξανίου (E)/νιτροβενζολίου (I) σε αναλογία γραμμομοριακών κλασμάτων

$N_E = 0.59 / N_N = 0.41$ mol στους 290 K.

- 1) Ποιες οι συστάσεις των 2 φάσεων στους 290 K ?
- 2) Σε τι αναλογίες εμφανίζονται
- 3) Σε ποια θερμοκρασία εμφανίζεται 1 φάση.

0.83

Λύση

- 1) Σύσταση φάσεων (α) $N_N = 0.35$, $N_E = 0.65$ και (β) $N_N = 0.83$, $N_E = 0.17$

2)

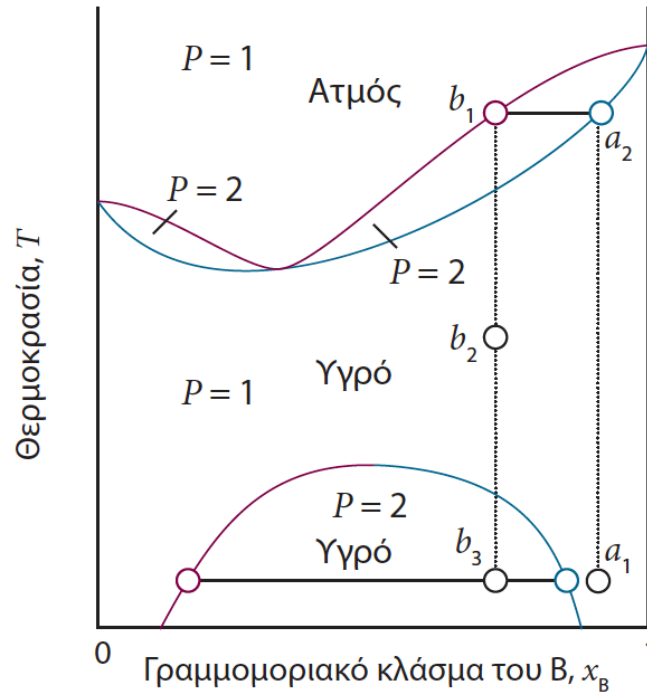
$$\frac{w_E}{w_N} = \frac{l_b}{l_a} = \frac{0.83 - 0.42}{0.41 - 0.35} = 7$$

- 3) 292 K μία φάση

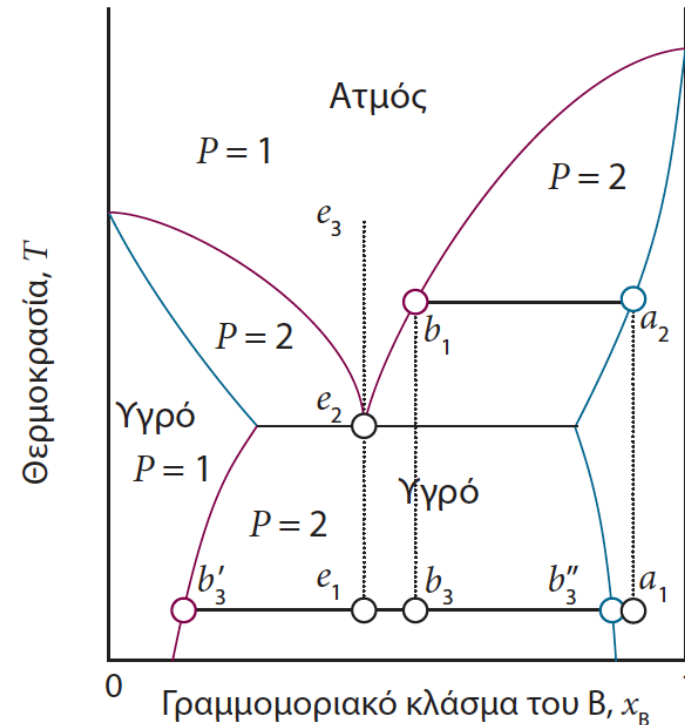
Να βρεθεί η σύσταση όταν $N_N = 0.75$ και $N_E = 0.25$



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών Διπλά διαγράμματα σημείου ζέσεως-σύστασης διαλύματος



Σχ. 5.48 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης για ένα δυαδικό σύστημα στο οποίο η άνω κρίσιμη θερμοκρασία είναι μικρότερη από το σημείο ζέσεως σε όλες τις συστάσεις. Το μείγμα σχηματίζει αζεοτροπικό χαμηλού βρασμού.



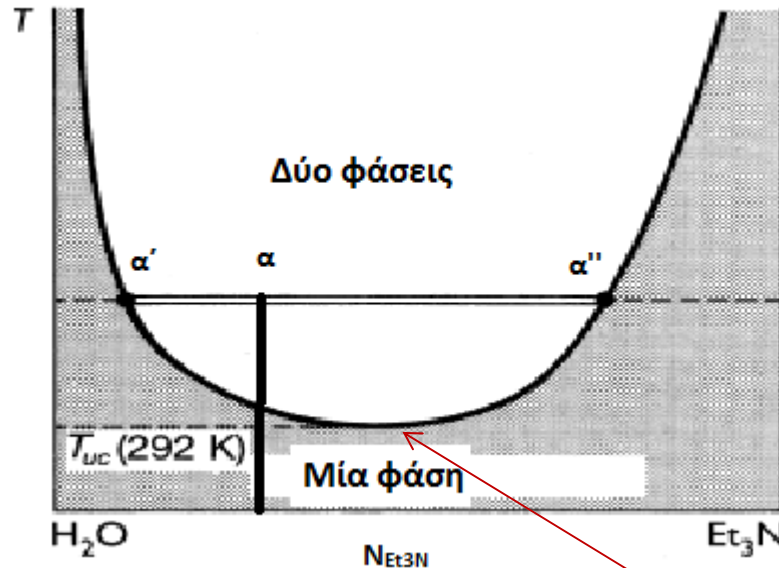
Σχ. 5.49 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης για ένα δυαδικό σύστημα στο οποίο ο βρασμός συμβαίνει πριν τα δύο υγρά αναμειχθούν πλήρως.



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα

Νερό/Τριαιθυλαμίνη

Έκλυση θερμότητας, $\Delta H < 0$

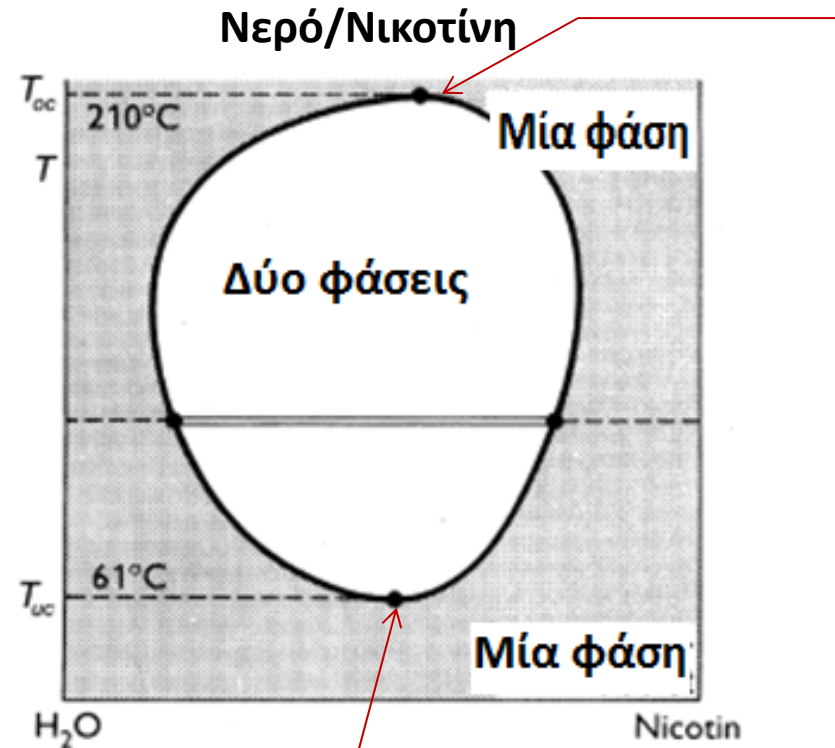


Η δημιουργία ασθενών συμπλόκων σε χαμηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας. Αυξανόμενη της T διάσπαση του συμπλόκου και διαχωρισμός των μορίων

κρίσιμο σημείο μείξης



Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα



κρίσιμο σημείο μείξης



Διαλύματα μερικώς αναμιγνυόμενων υγρών Συζυγή διαλύματα

Επίδραση τρίτης ουσίας στην κρίσιμη θερμοκρασία δυαδικού συστήματος

Η προσθήκη τρίτης ουσίας σε ένα δυαδικό σύστημα μερικώς αναμιγνυόμενων υγρών μεταβάλλει αισθητά την κρίσιμη θερμοκρασία μίξης. Σε περίπτωση που η τρίτη ουσία είναι διαλυτή στο ένα από τα δύο συστατικά, η αμοιβαία διαλυτότητα μειώνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας μίξης (t_k).

Π.χ. Σύστημα φαινόλης-νερού $t_k=66$ °C. Προσθήκη KCl, διαλυτό μόνο στο H₂O επιφέρει αύξηση της t_k στους 74 °C.



Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών

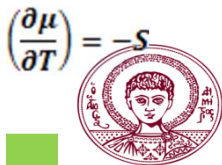
Καμία αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους λόγω ασήμαντης αναμιξιμότητας. Η τάση των ατμών κάθε συστατικού στο σύστημα είναι ίδια με την τάση των ατμών του καθαρού συστατικού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η ολική τάση των ατμών δεν εξαρτάται από τις ποσότητες των δύο υγρών και είναι ίση με

$$P_{ολ} = P_A^o + P_B^o$$

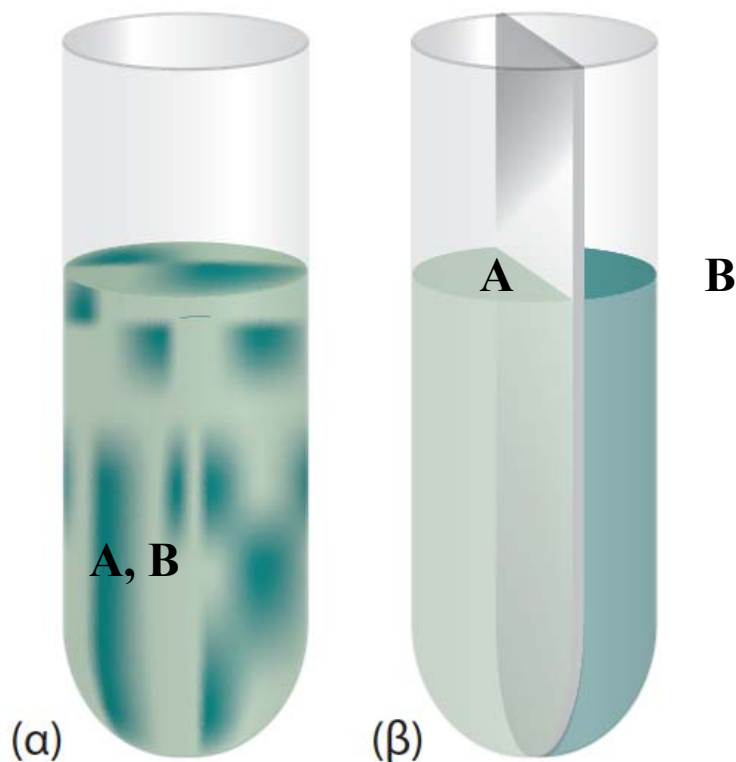
Ο βρασμός ξεκινά όταν η ολική τάση των ατμών γίνει ίση με την εξωτερική πίεση. Αυτό σημαίνει ότι σε σύστημα μη αναμειγνυόμενων υγρών ο βρασμός ξεκινά σε θερμοκρασίες μικρότερες από τα σημεία βρασμού των δύο συστατικών.

Το σημείο ζέσεως του συστήματος είναι ανεξάρτητο από τη σχετική ποσότητα των επι μέρους συστατικών.

Νερό-Νιτροβενζόλιο

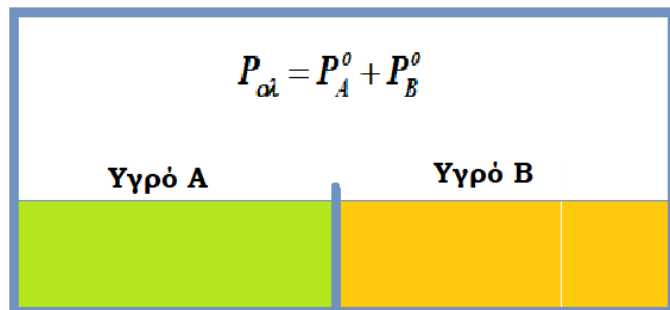


Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών



$$P_{ολ} = P_A^o + P_B^o$$

Σχ. 5.40 Η απόσταξη δύο μη αναμειξιμων υγρών (α), μπορεί να θεωρηθεί ως η συνδυασμένη απόσταξη των διαχωρισμένων συστατικών (β). Ο βρασμός συμβαίνει όταν το άθροισμα των μερικών πιέσεων ισούται με την εξωτερική πίεση.





Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών

Αν P_A και P_B είναι οι μερικές τάσεις των ατμών δύο μη αναμειξιμων υγρών A και B, που βρίσκονται σε ισορροπία με την υγρή φάση, τότε, σύμφωνα με το νόμο των μερικών πιέσεων του Dalton, ισχύει

$$P_A = N'_A P_{ολ} \quad P_B = N'_B P_{ολ}$$

Από τις δύο αυτές απλές σχέσεις προκύπτει

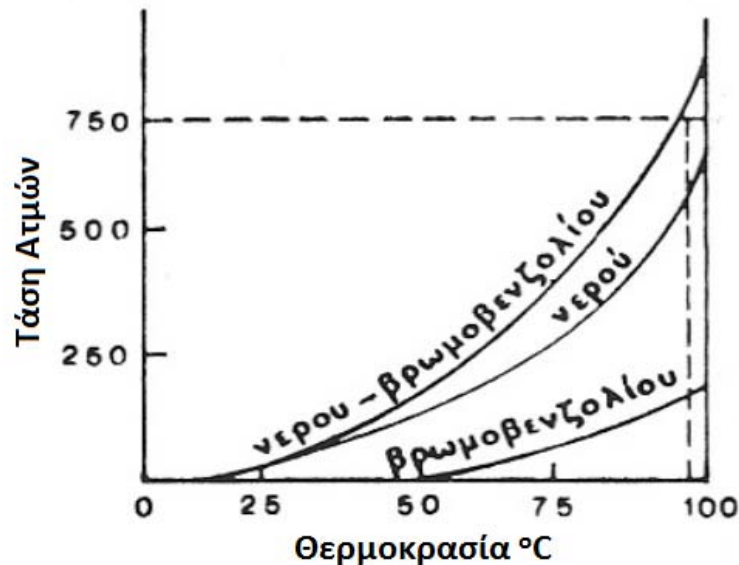
$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N'_A}{N'_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A}{W_B} \frac{M_B}{M_A}$$

όπου W_A και W_B οι μάζες των συστατικών A και B στον ατμό και κατ' επέκταση και στο συμπύκνωμα και M_A και M_B τα μοριακά βάρη αυτών. Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A}{P_B} \frac{M_A}{M_B}$$

Το βάρος κάθε ουσίας στο απόσταγμα δεν εξαρτάται μόνο από την τάση των ατμών, αλλά και από το γραμμομοριακό του βάρος.

Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών



Νερό-Βρωμοβενζόλιο

Νερό: σ.ζ. 100 °C (1 atm)

Βρωμοβενζόλιο: σ.ζ. 132 °C (1 atm)

Μίγμα νερού-νιτροβενζολίου: σ.ζ. 95 °C (1 atm).

Τύπος της αποστάξεως δύο μη αναμειγνυομένων υγρών

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

Τύπος απόσταξης συστήματος 2 μη αναμειγνυομένων υγρών



Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών

Η απομάκρυνση και **υγροποίηση** των ατμών που βρίσκονται σε ισορροπία με το σύστημα των δύο μη αναμειγνυόμενων υγρών, θα δώσει ως απόσταγμα **δύο χωριστές στοιβάδες σε αναλογία που εξαρτάται από τη τάση των ατμών στη θερμοκρασία απόσταξης και τα μοριακά βάρη**

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{P_A}{P_B} \frac{M_A}{M_B}$$

Τύπος απόσταξης συστήματος
2 μη αναμειγνυομένων υγρών

Το βάρος κάθε ουσίας στο απόσταγμα εξαρτάται από την τάση των ατμών, αλλά και από το γραμμομοριακό του βάρος. Επιτρέπει τον προσδιορισμό της σχέσης των βαρών των δύο συστατικών στο απόσταγμα, από τις τάσεις των ατμών και τα μοριακά βάρη τους



Φυσικοχημεία II, Διαλύματα

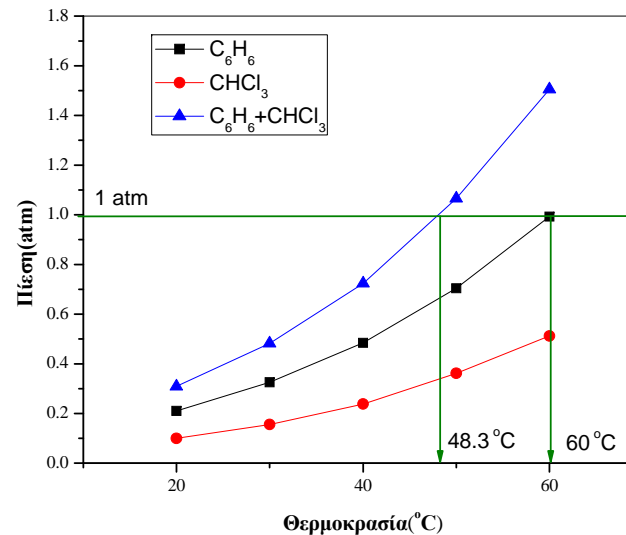
Οι τάσεις των ατμών του χλωροφορμίου και του βενζολίου σε διάφορες θερμοκρασίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Θερμοκρασία t °C	20	30	40	50	60
$P_{C_6H_6}$ (atm)	0.21	0.326	0.485	0.704	0.993
P_{CHCl_3} (atm)	0.1	0.156	0.238	0.362	0.512

Σε ποιά θερμοκρασία, υπό ατμοσφαιρική πίεση, θα αρχίζει να αποστάζει μίγμα των δύο αυτών υγρών, για τα οποία ισχύει ότι δεν είναι αναμίξιμα;

$$P_{ολ} = P_{Βενζολίου}^o + P_{Χλωροφορμίου}^o$$

Βρίσκουμε την ολική πίεση για κάθε θερμοκρασία και κατασκευάζουμε το παρακάτω διάγραμμα.



Το διάλυμα θα αρχίζει να βράζει, όταν η θερμοκρασία θα ανέβει τόσο, ώστε η τάση των ατμών του συστήματος να γίνει ίση με την εξωτερική πίεση, δηλαδή 1 atm. Αυτό επιτυγχάνεται, όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με 48.5 °C.



Μονάδες Πίεσης

- $1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pascal (Pa)} = 750 \text{ Torr} = 750 \text{ mmHg} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 10^6 \text{ dyn cm}^{-2}$