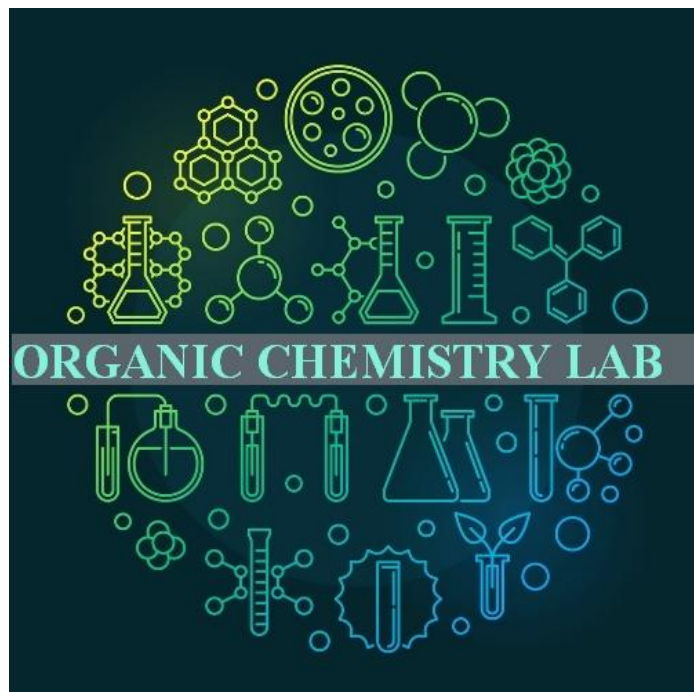


Εργαστηριακή άσκηση 3



Απόσταξη, προσδιορισμός αλκοόλης στο κρασί

Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματικό μέρος,

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

4. Λυμένα παραδείγματα

5. Ασκήσεις για αναφορά

1. Πειραματικό μέρος

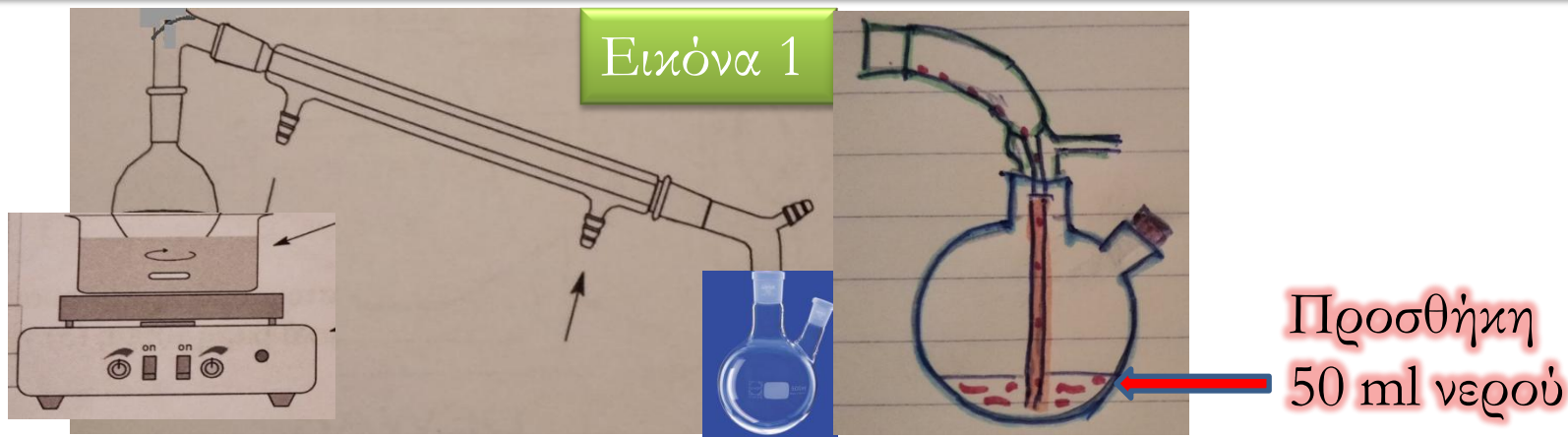
Σε σφαιρική φιάλη των 100ml στην οποία τοποθετείται μαγνητάκι προστίθενται τα παρακάτω:

- 50ml «τεχνητό» κρασί με την βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου των 50ml
- 10ml NaOH 10%w/v (εκπλένοντας πρώτα τον κύλινδρο)
- 2 x 10ml H₂O (εκπλένοντας πάλι κάθε φορά τον κύλινδρο)

Οι εκπλύσεις γίνονται για να υπάρξει ποσοτική μεταφορά της αιθανόλης

Στην συνέχεια στήνεται η συσκευή απόσταξης ως εξής:

Σε θερμαντική πλάκα τοποθετούμε ελαιόλουτρο μέσα στο οποίο βυθίζεται η σφαιρική φιάλη των 100 ml (αφού σκουπισθεί επιμελώς εξωτερικά πριν). Κατόπιν συνδέετε το απλό επίθεμα απόσταξης, ο ψυκτήρας και το ράμφος απόσταξης και τέλος συνδέεται η δίλαιμη σφαιρική των 250 ml



1. Πειραματικό μέρος

Τοποθετείται η θέρμανση στο 4-5 και ήπια ανάδευση

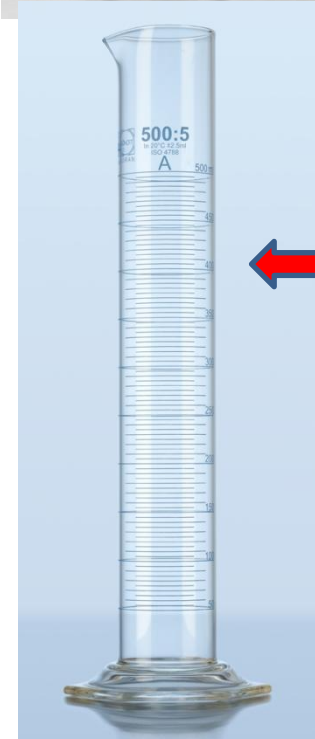
Αποστάζει σχεδόν το σύνολο του υγρού –με προσοχή να μην σπάσει η σφαιρική- και το απόσταγμα μεταφέρεται σε ογκομετρική των 250 ml. Ξεπλένεται η δόλαιο 2-3 φορές με νερό (3-5 ml) μεταφέροντας τις εκπλύσεις στην ογκομετρική

Το απόσταγμα ψύχεται (περιμένουμε να έχει $T=27-28\text{ }^{\circ}\text{C}$) και κατόπιν συμπληρώνεται νερό μέχρι την χαραγή



Μέτρηση Αλκοολικών βαθμών

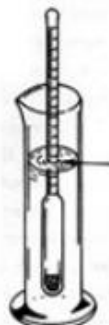
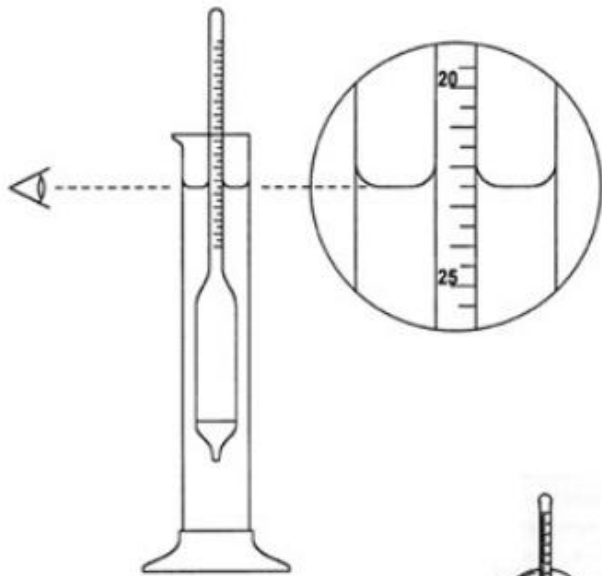
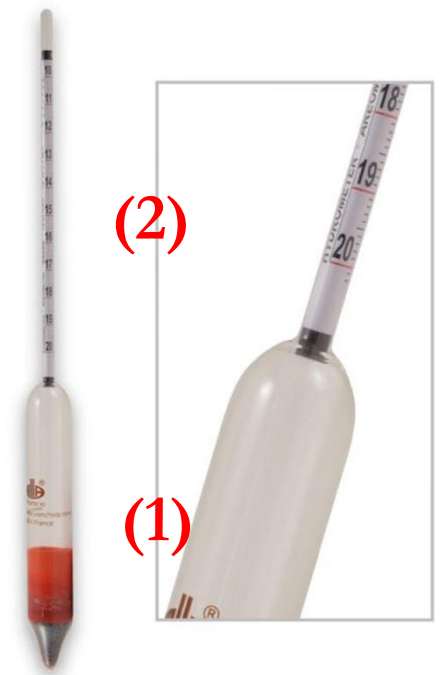
Το περιεχόμενο της ογκομετρικής μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο μέχρι τα 2/3 (αφού πρώτα ξεπλυθεί με μια μικρή ποσότητα). Η μεταφορά γίνεται με προσοχή ώστε να μην δημιουργηθούν πολλές φυσαλίδες



1. Πειραματικό μέρος

Στην συνέχεια βυθίζεται το αλκοολόμετρο και αφήνεται να ηρεμήσει επιπλέοντας στο υγρό

Το αλκοολόμετρο είναι ένα πυκνόμετρο που αποτελείται από το βαρίδι (1) και τον μετρητικό σωλήνα (2)



Αφού ισορροπήσει το αλκοολόμετρο παρατηρούμε το σημείο που η επιφάνεια του υγρού τέμνει τον μετρητικό σωλήνα. Η τιμή που αναγράφεται αποτελεί τους αλκοολικούς βαθμούς στην θερμοκρασία που βρίσκεται το απόσταγμα.

Μετρείται και η θερμοκρασία για την διόρθωση των αλκοολικών βαθμών.

Τέλος παραδίδονται σε ένα χαρτί με τα στοιχεία κάθε ομάδας οι μετρήσεις που καταγράφηκαν

2. Θεωρητικό μέρος

Στο προηγούμενο εργαστήριο μιλήσαμε για την τάση ατμών ενός διαλύτη, δηλ μιας ουσίας. Είδαμε πως εξαρτάται από την θερμοκρασία. Τι γίνεται όμως αν έχουμε μίγμα υγρών ουσιών;

Απόσταξη: Μέθοδος διαχωρισμού υγρών που διαφέρουν αρκετά τα σημεία ζέσεως τους

A. Στην αέρια φάση ισχύει ο νόμος του Dalton:

Σε μίγμα αερίων ισχύει ότι $P_{ολ} = P_A + P_B$ όπου $P_{ολ}$ = συνολική τάση ατμών

Επίσης ισχύει ότι

$n_A'/n_A' + n_B' = P_A/P_{ολ} = x_A'$ το γραμ. κλάσμα στην αέρια φάση του A και

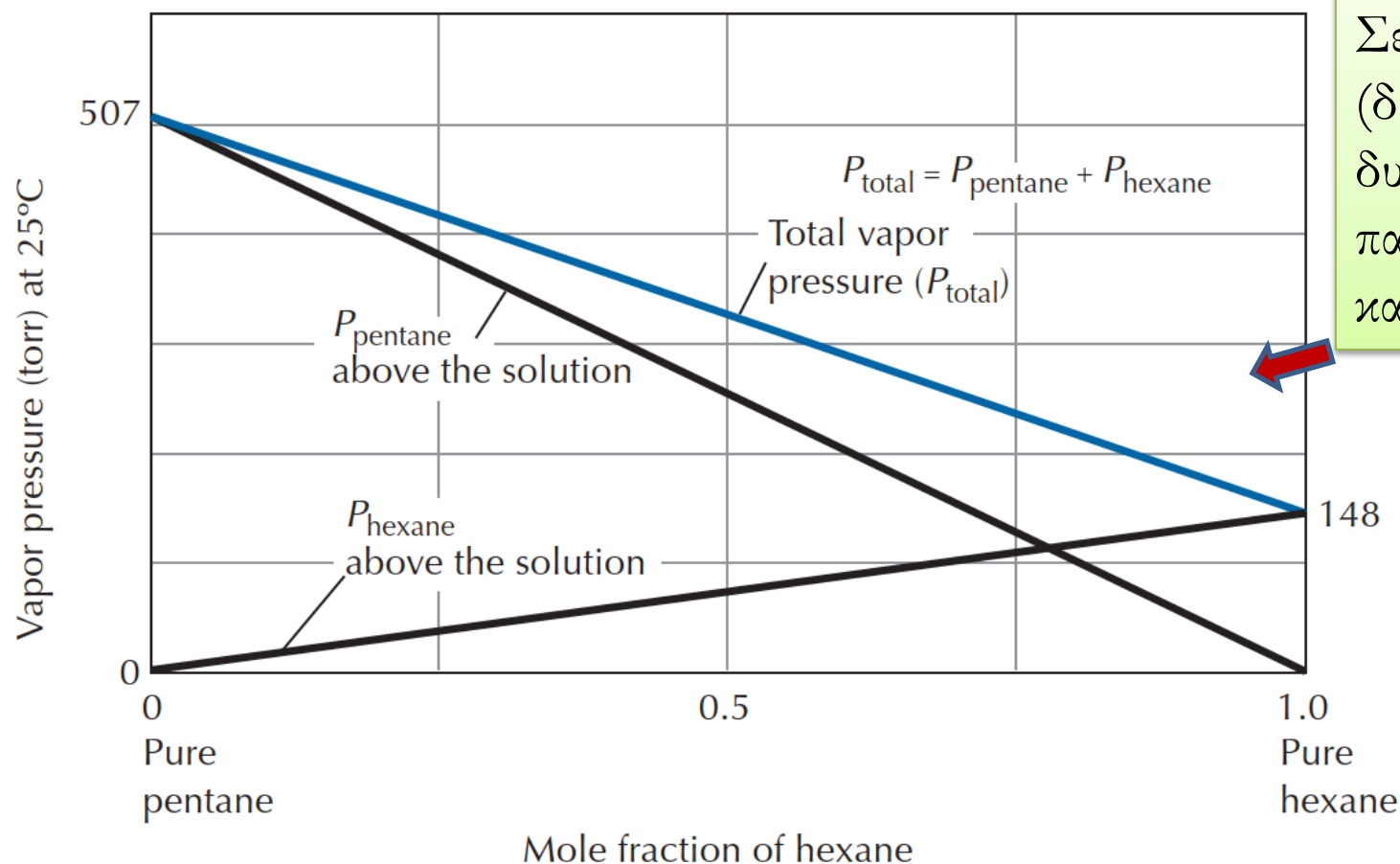
$n_B'/n_A' + n_B' = P_B/P_{ολ} = x_B'$ το γραμ. κλάσμα στην αέρια φάση του B

B. Νόμος Raoult: Η μερική πίεση P_A ενός συστατικού A (σε σταθερή θερμοκρασία) δίνεται από την σχέση $P_A = x_A P_A^\circ$ όπου x_A είναι το γραμ. κλάσμα της ουσίας A και η P_A° η τάση ατμών της σε αυτή την Θ .

2. Θεωρητικό μέρος

Έτσι αν έχουμε ένα μίγμα 2 συστατικών Α και Β ισχύουν τα παρακάτω:

$P_A = x_A P_A^\circ$, $P_B = x_B P_B^\circ$ και αν n_A και n_B είναι αντίστοιχα τα moles των Α και Β τότε θα ισχύουν $x_A = n_A / n_A + n_B$ και $x_B = n_B / n_A + n_B$ και φυσικά $x_A + x_B = 1$ Επίσης $P_{ολ} = P_A + P_B$

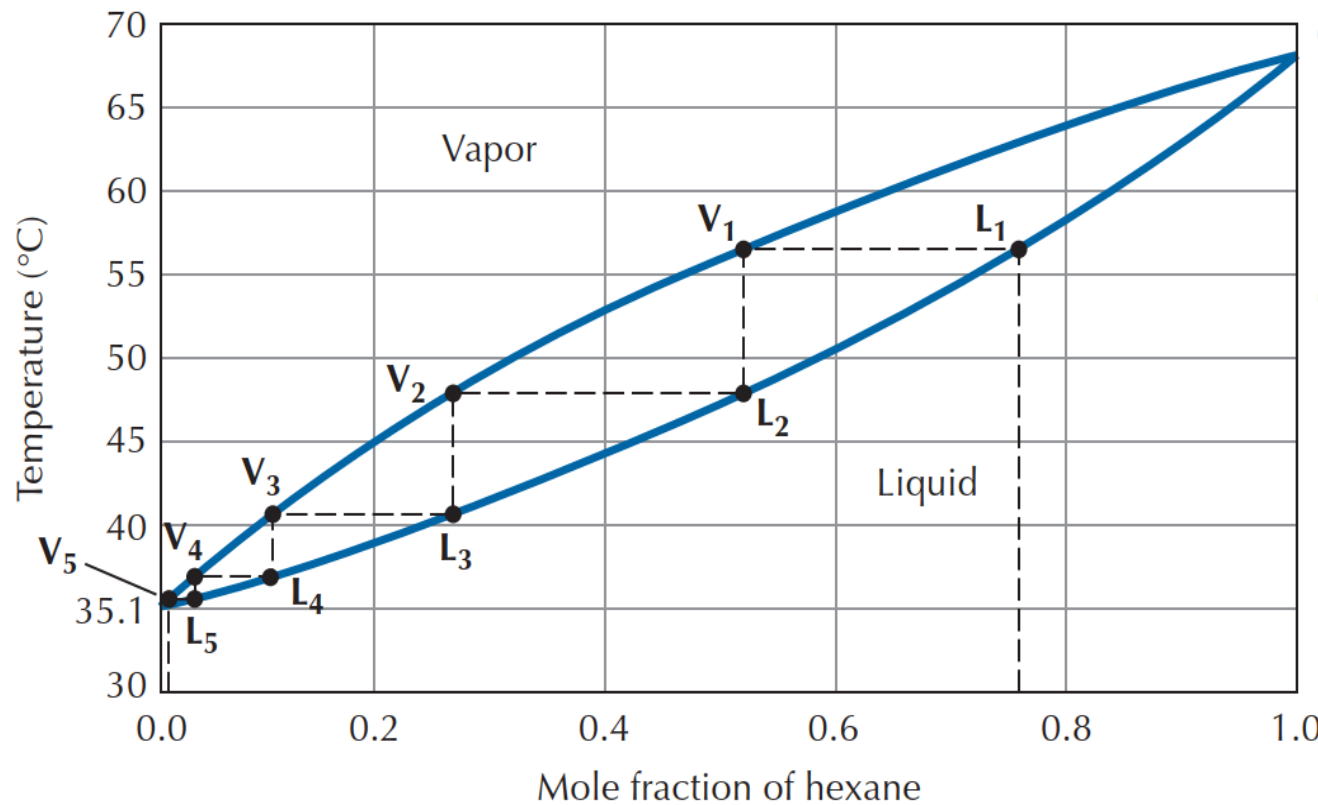


Σε ιδανικό μίγμα
(διαμοριακές
δυνάμεις Α-Β,
παρόμοιες με Α-Α
και Β-Β

2. Θεωρητικό μέρος

Πως κατά την απόσταξη επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των 2 ουσιών;

Διάγραμμα κατανομών mole με βάση την T (σταθερή P)

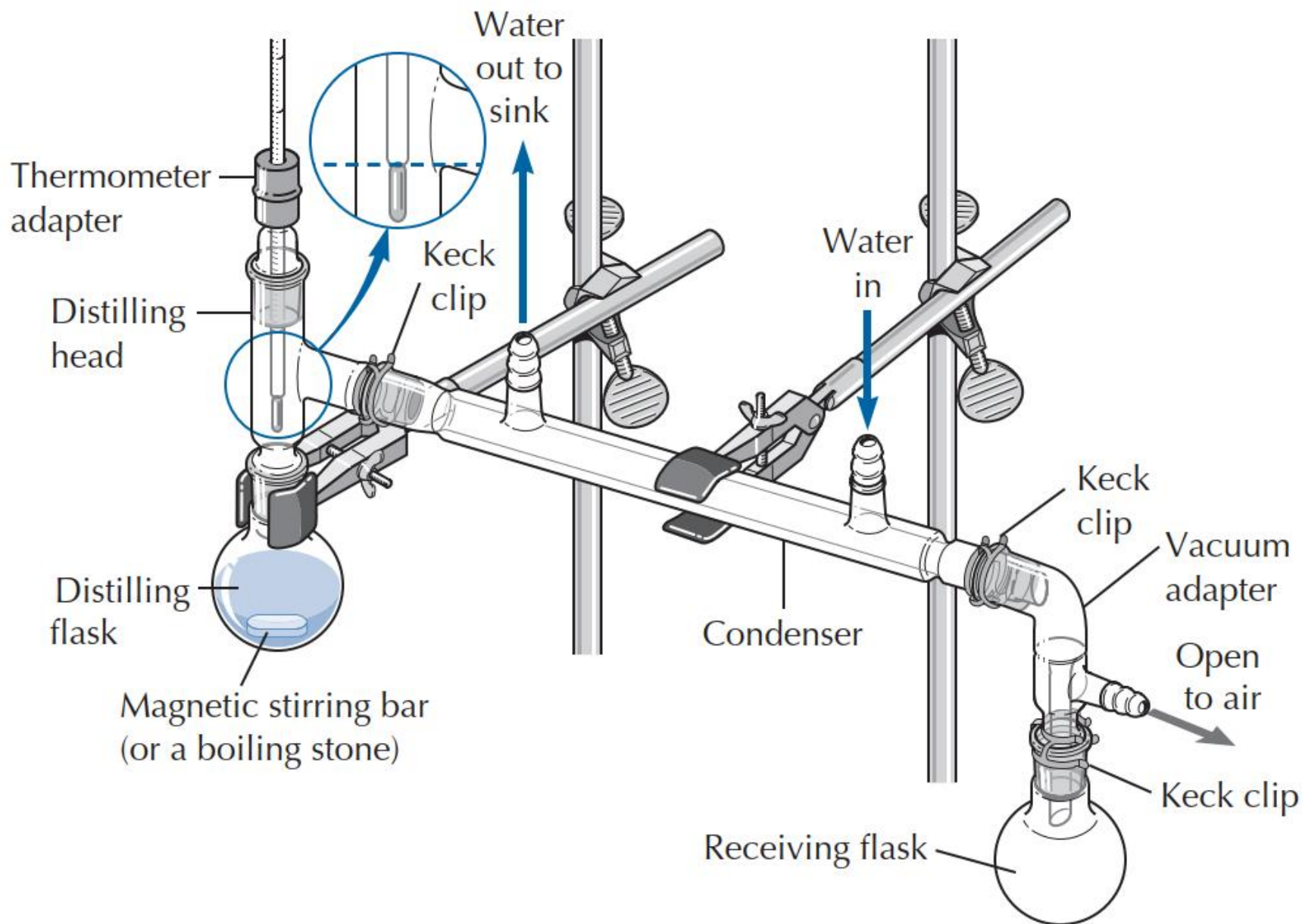


L1: Αρχικά έχουμε ένα υγρό μίγμα σε συγκεκριμένη αναλογία με σημείο ζέσεως $\sim 56^\circ$

V1: είναι η σύσταση των ατμών γι αυτή την θερμοκρασία που είναι εμπλουτισμένοι στο πιο πτητικό και με υγροποίηση δίνει το L2 μίγμα που βράζει στους $\sim 48^\circ$

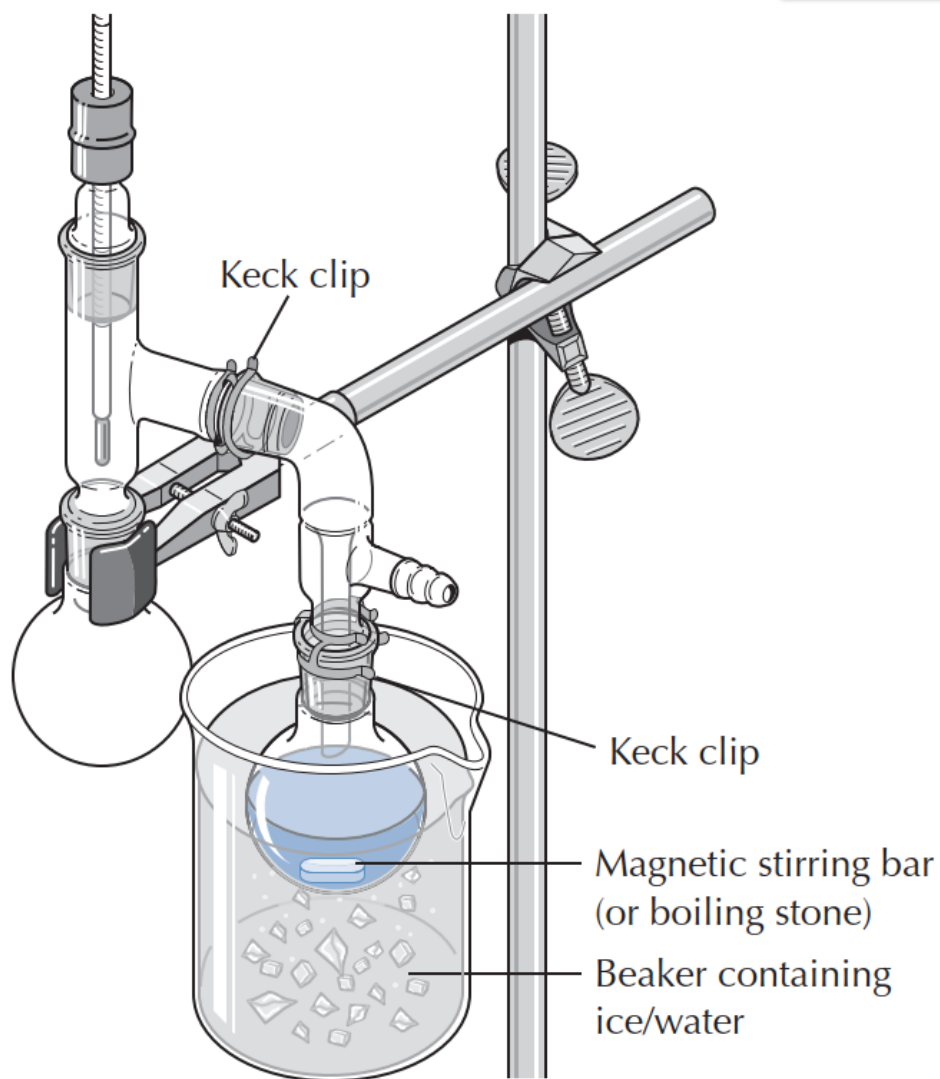
V2: είναι η σύσταση των ατμών γι αυτή την θερμοκρασία που είναι περισσότερο εμπλουτισμένοι στο πιο πτητικό και με υγροποίηση δίνει το L3 μίγμα που βράζει στους $\sim 41^\circ$ και

2. Θεωρητικό μέρος

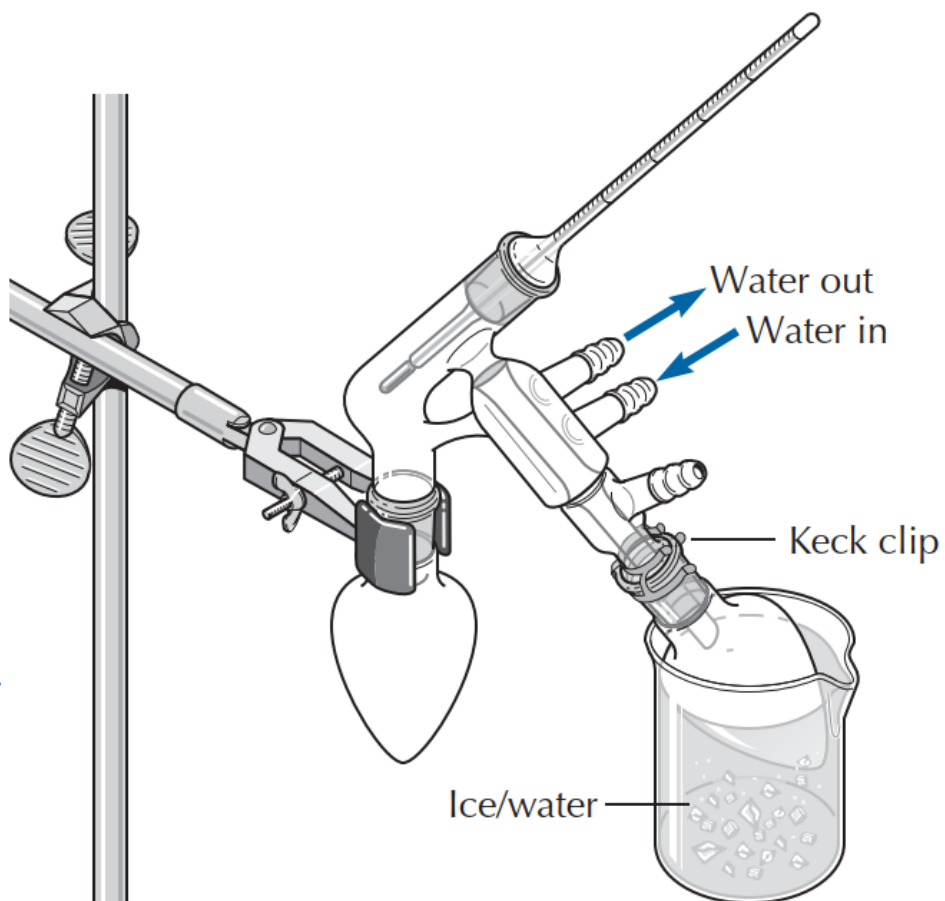


2. Θεωρητικό μέρος

Απόσταξη σε μικροκλίμακα με
βραχείας διαδρομής υάλινα σκεύη



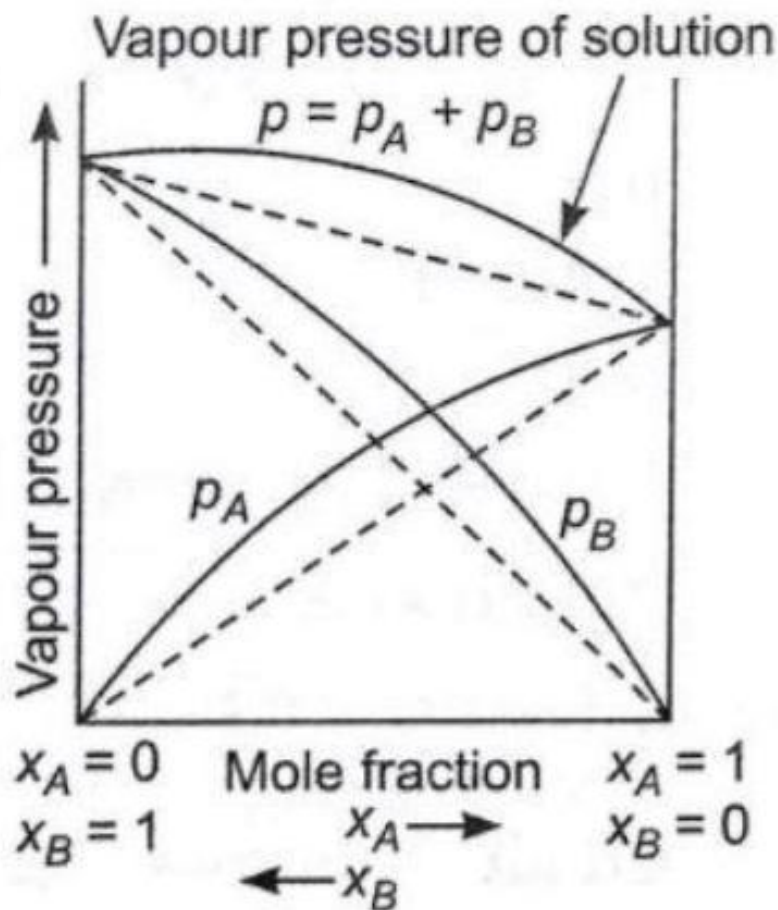
(a) 19/22 short-path apparatus



(b) 14/20 one-piece distilling head and condenser

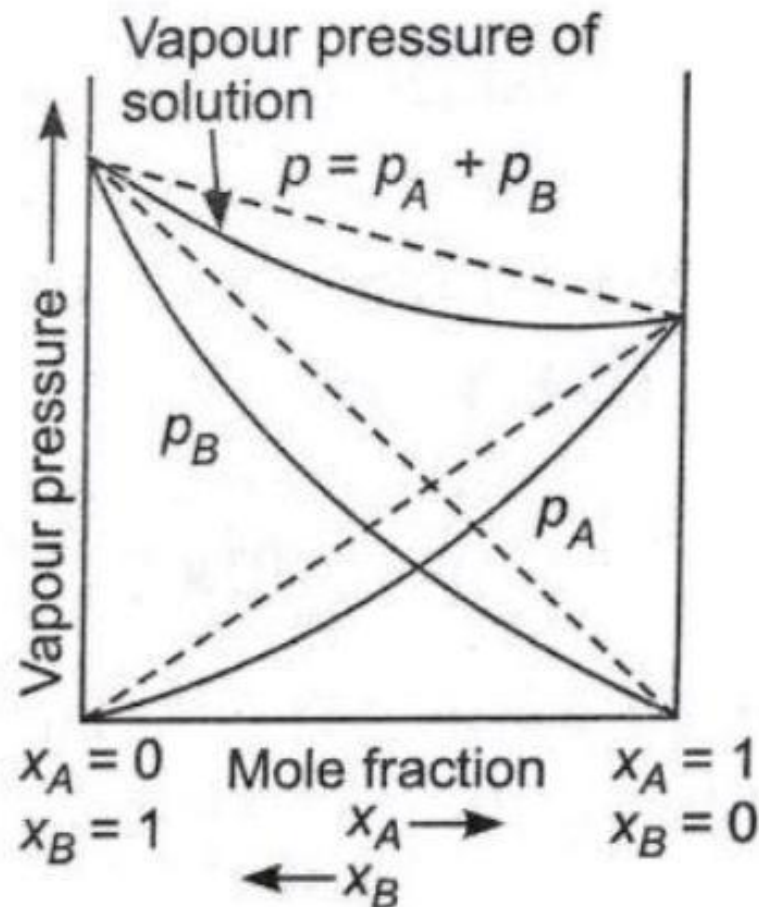
2. Θεωρητικό μέρος

Στα μη ιδανικά μείγματα έχουμε 2 περιπτώσεις



Vapour pressure diagram

Θετικές αποκλίσεις, παρουσιάζονται υψηλότερες τιμές P^0 , αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το μίγμα αποστάζει πιο εύκολα, $F_{A-B} < F_{A-A}, F_{B-B}$



Vapour pressure diagram

Αρνητικές αποκλίσεις, παρουσιάζονται χαμηλότερες τιμές P^0 , αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το μίγμα αποστάζει πιο δύσκολα, $F_{A-B} > F_{A-A}, F_{B-B}$

2. Θεωρητικό μέρος

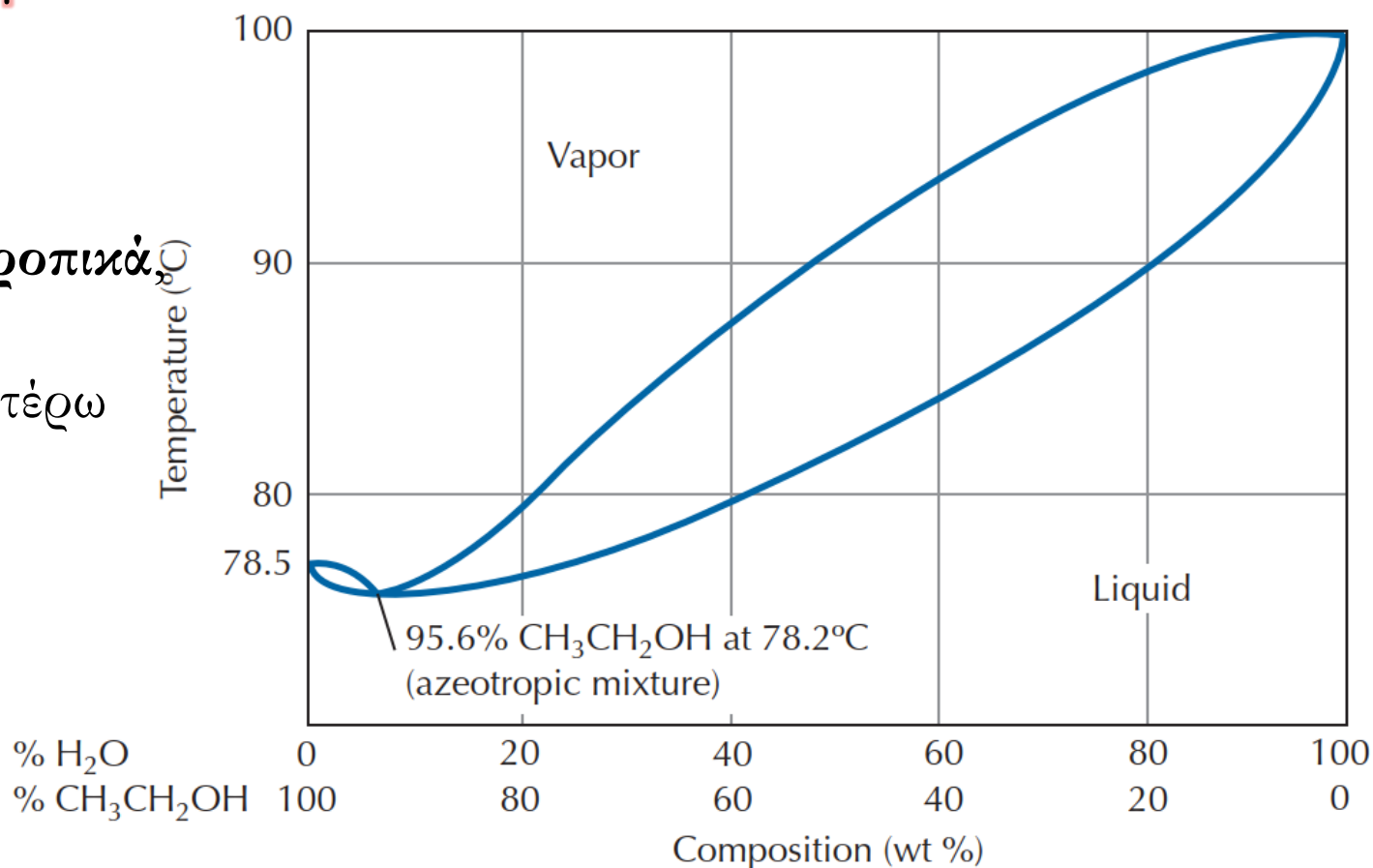
Κατά την απόσταξη ορισμένων διαλυμάτων, παράγονται μείγματα που βράζουν σε σταθερή θερμοκρασία.

Τέτοια μείγματα, ονομάζονται **αζεοτροπικά**, και δεν μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω με απόσταξη.

TABLE 12.2

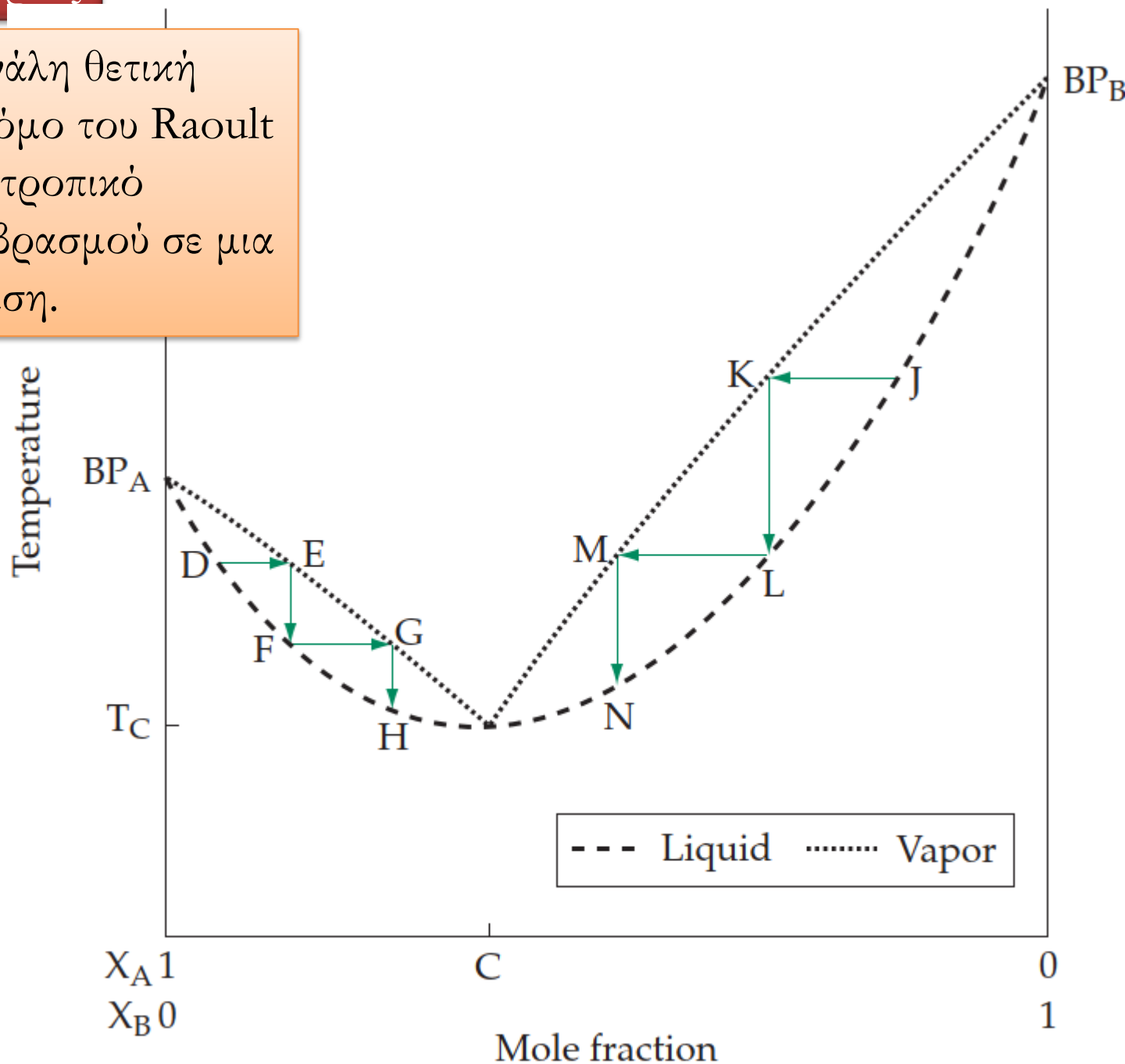
Azeotropes formed by common solvents

Component X (bp)	% by wt	Component Y (bp)	% by wt	Azeotrope bp
Water (100)	13.5	Toluene (110.7)	86.5	84.1
Water (100)	1.4	Pentane (36.1)	98.6	34.6
Methanol (64.7)	12.1	Acetone (56.1)	87.9	55.5
Methanol (64.7)	72.5	Toluene (110.7)	27.5	63.5
Ethanol (78.3)	68.0	Toluene (110.7)	32.0	76.7
Water (100)	1.3	Diethyl ether (34.5)	98.7	34.2

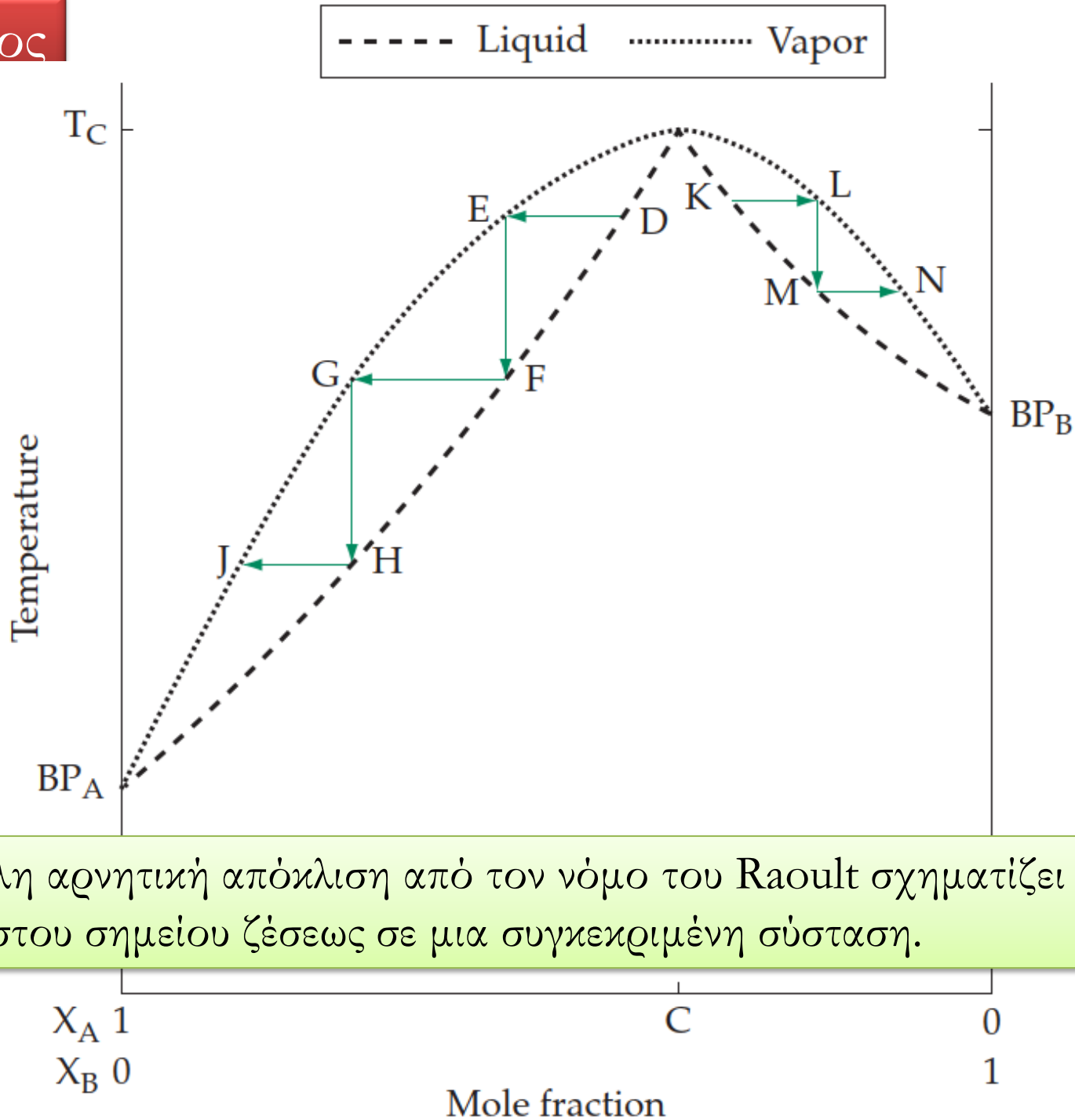


2. Θεωρητικό μέρος

Ένα διάλυμα με μεγάλη θετική απόκλιση από τον νόμο του Raoult σχηματίζει ένα αζεοτροπικό ελαχίστου σημείου βρασμού σε μια συγκεκριμένη σύσταση.



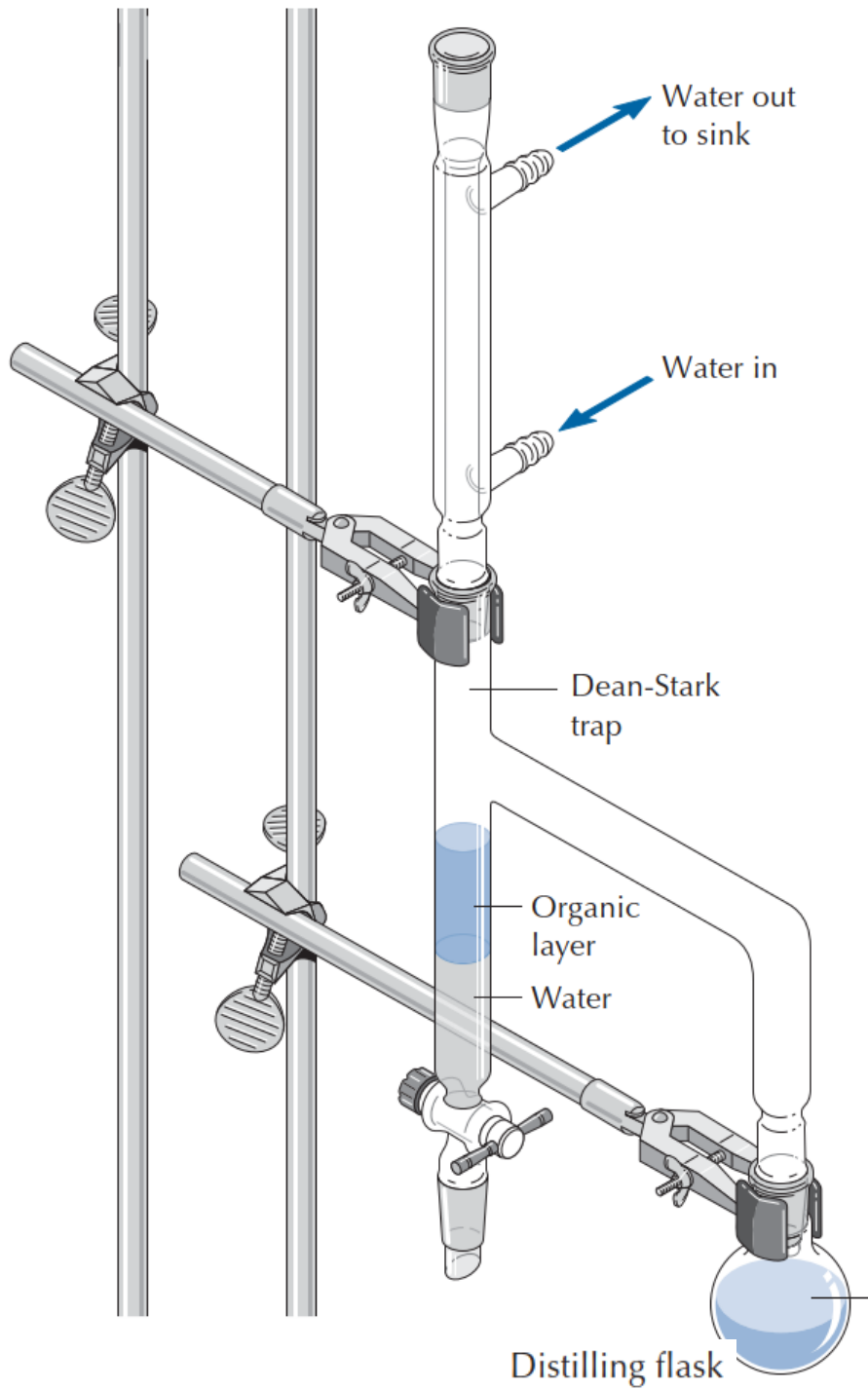
2. Θεωρητικό μέρος



Ένα διάλυμα με μεγάλη αρνητική απόκλιση από τον νόμο του Raoult σχηματίζει ένα αζεοτροπικό μέγιστου σημείου ζέσεως σε μια συγκεκριμένη σύσταση.

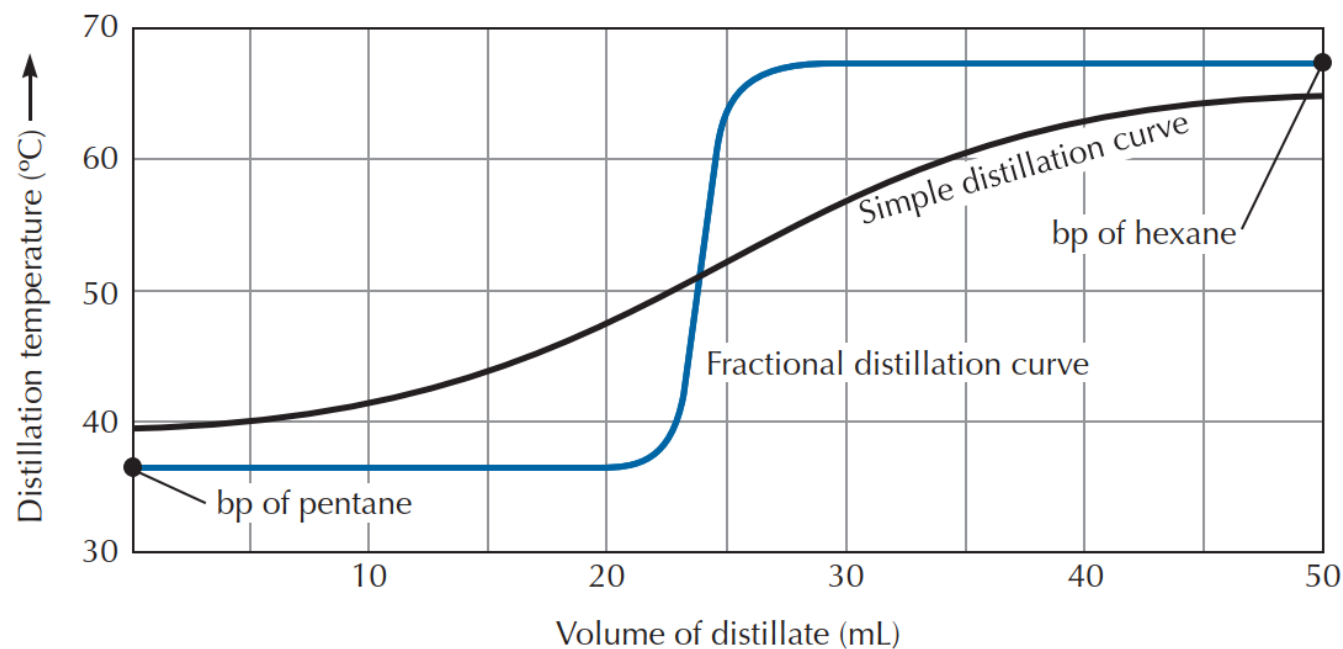
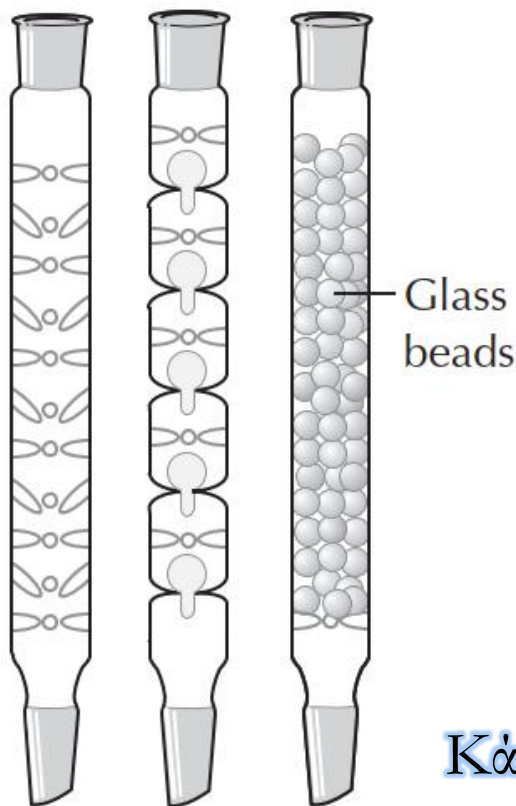
2. Θεωρητικό μέρος

Εφαρμογή:
Απομάκρυνση με χρήση αζεοτροπικού
μίγματος παραγόμενου νερού από μία
αντίδραση



2. Θεωρητικό μέρος

Σε μια **κλασματική απόσταξη**, λαμβάνουν χώρα πολλές εξατμίσεις και συμπυκνώσεις διαδοχικά πριν από τη συλλογή του αποστάγματος με συνέπεια να επιτυγχάνονται αποτελεσματικότεροι διαχωρισμοί.

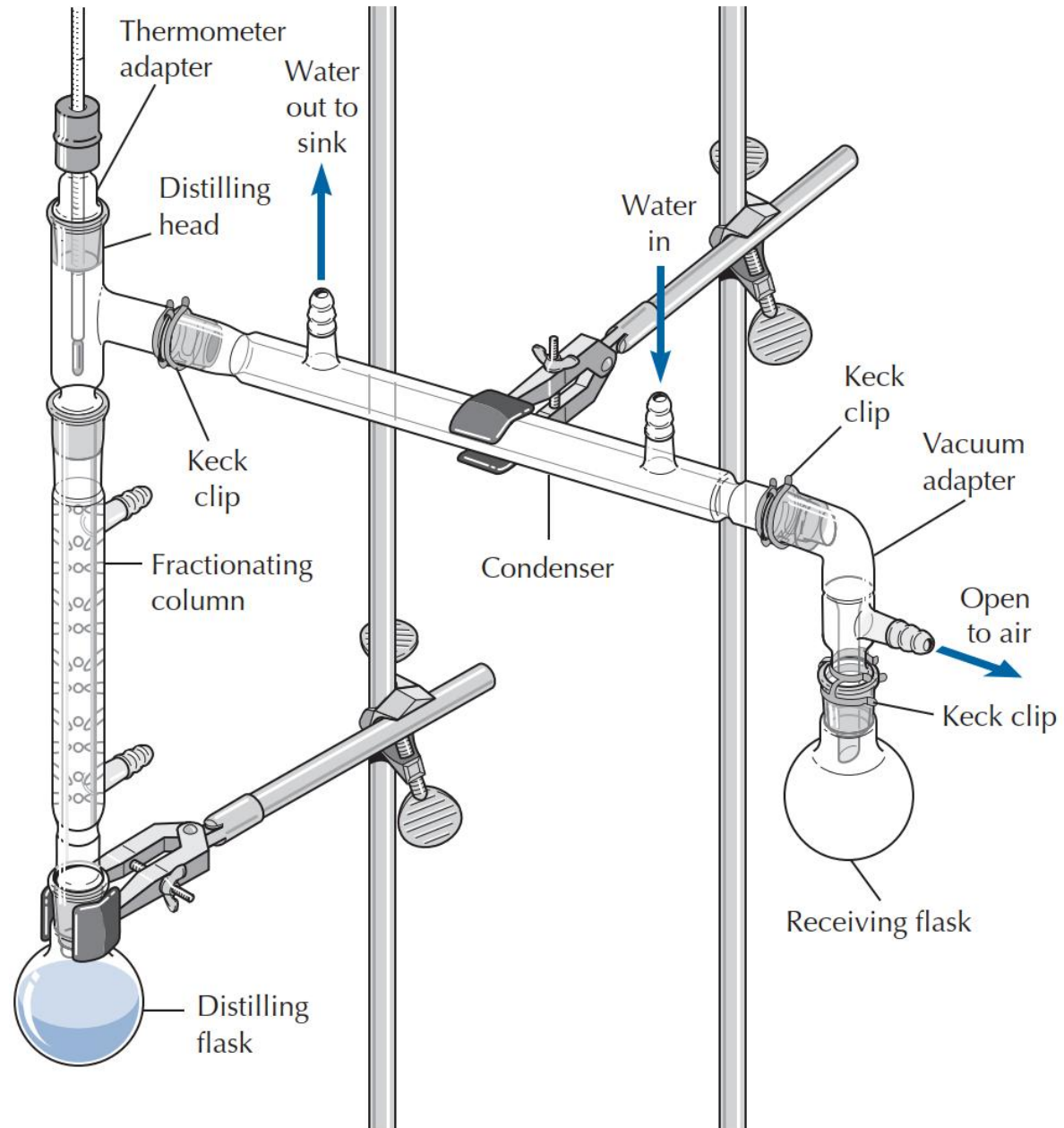


Κάθε κύκλος εξάτμισης και συμπύκνωσης οδηγεί σε ατμό εμπλουτισμένο με την πιο πτητική ένωση και αναφέρεται ως μία θεωρητική πλάκα.

2. Θεωρητικό μέρος

Η απόδοση μιας στήλης κλασμάτωσης εκφράζεται μέσω του αριθμού των θεωρητικών πλακών της

Μια στήλη κλασμάτωσης με οκτώ θεωρητικές πλάκες μπορεί να διαχωρίσει υγρά που με διαφορά στο σημείο ζέσεως όχι μικρότερη των 25°C



2. Θεωρητικό μέρος

Η αιθανόλη στον οίνο προέρχεται από την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του σταφυλιού και αποτελεί το 7-16% του όγκου του

Είναι σημαντική στην:

Διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του οίνου

Αντοχή του στις βακτηριακές προσβολές

Αξιολόγηση του από εμπορικής, αγορανομικής και φορολογικής πλευράς

Απόσταξη για προσδιορισμό αιθανόλης κάνουμε πρώτα στον μούστο που έχει αρχίσει να ζυμώνεται και φυσικά στο τέλος.

Η μέτρηση γίνεται με πυκνόμετρο που ονομάζεται και αλκοολόμετρο, όπως είδαμε στο πειραματικό μέρος



2. Θεωρητικό μέρος

Η μέτρηση με το πυκνόμετρο μπορεί να γίνει μόνο μετά την απόσταξη γιατί πριν στο υγρό μίγμα υπάρχουν και άλλα συστατικά εκτός νερού και αλκοόλης με αποτέλεσμα να υπάρχει επίδραση στην μέτρηση

Για την εξουδετέρωση της οξύτητας του οίνου (για την αποφυγή της εξάτμισης των πτητικών οξέων όπως οξεικό και θειώδες) στο απόσταγμα έγινε η προσθήκη του διαλύματος NaOH .

Συνήθως σε πραγματικό κρασί προστίθεται 10-12 ml «γάλα ασβέστου» δηλ Ca(OH)_2 10% w/v

Το αλκοολόμετρο είναι ρυθμισμένο να μετράει πυκνότητα μίγματος αιθανόλης-νερού και συνήθως είναι βαθμονομημένο στους 20°C

$d_{\text{αιθ}}=0,79$ και $d_{\text{H}_2\text{O}}=0,997$

Έτσι σε ένα μίγμα όταν αυτό παρουσιάσει μικρή πυκνότητα (δηλ όσο βυθιστεί το πυκνόμετρο περισσότερο) τόσο αυτό σημαίνει ότι περιέχει περισσότερη αλκοόλη

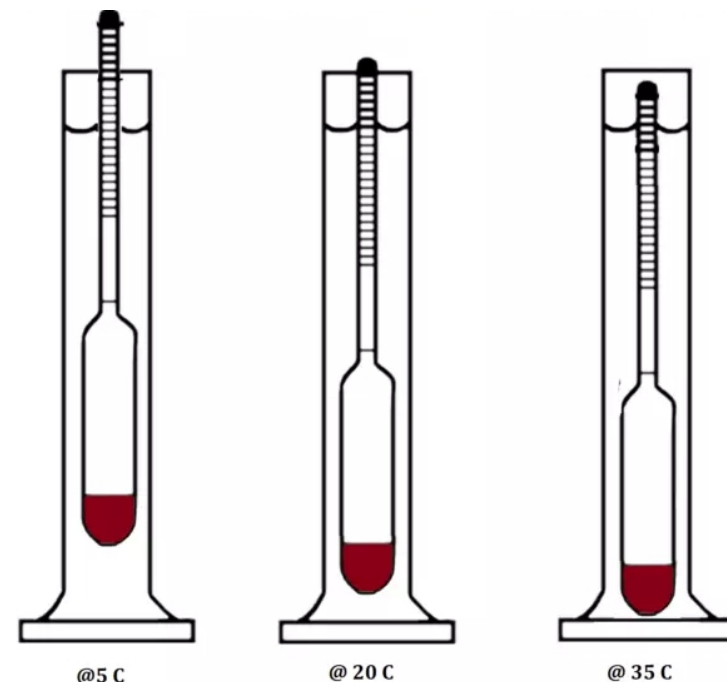
Αν πχ το μίγμα έχει την $d=0,79 \implies 100$ αλκοολικοί βαθμοί

Αν έχει $d=0,997 \implies 0$ αλκοολικοί βαθμοί

2. Θεωρητικό μέρος

Πως επηρεάζει η θερμοκρασία την μέτρηση του αλκοολόμετρου

Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται ο όγκος του μίγματος αυξάνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται η d του και κατά συνέπεια το αλκοολόμετρο να βυθίζεται περισσότερο και να μας δείχνει διαφορετική τιμή



Το αλκοολόμετρο είναι βαθμονομημένο στους 20°C , με βάση το παραπάνω αν κάνουμε την μέτρηση σε $T > 20^{\circ}\text{C} \implies$ αυξάνεται ο όγκος $\implies$ μειώνεται η πυκνότητα $\implies$ άρα το αλκοολόμετρο θα βυθιστεί και θα μας δείξει παραπάνω αλκοολικούς βαθμούς ΑΡΑ πρέπει να ΔΙΟΡΘΩΣΟΥΜΕ ΑΦΑΙΡΩΝΤΑΣ

Αν όμως κάνουμε την μέτρηση σε $T < 20^{\circ}\text{C} \implies$ μειώνεται ο όγκος $\implies$ αυξάνεται η πυκνότητα $\implies$ άρα το αλκοολόμετρο θα βυθιστεί λιγότερο και θα μας δείξει λιγότερους αλκοολικούς βαθμούς ΑΡΑ πρέπει να ΔΙΟΡΘΩΣΟΥΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝΤΑΣ

3. Λυμένα παραδείγματα

Ερ. Μετράμε 15
αλκοολικούς βαθμούς σε i)
 $T=25$ και ii) $T = 14$

Βρείτε τους πραγματικούς
αλκοολικούς βαθμούς

i) Η $T > 20^{\circ}\text{C}$ άρα
αφαιρούμε. Από τον
πίνακα δίπλα πάμε στην
στήλη που λέει 15 και

στην γραμμή που λέει 25 αυτές τέμνονται στο 1,24.

Επομένως αφαιρούμε από το 15 το 1,24. Πραγματικοί
αλκοολικοί βαθμοί 13,76

ii) Η $T < 20^{\circ}\text{C}$ άρα προσθέτουμε. Από τον πίνακα πάμε
στην στήλη 15 και την γραμμή 14, αυτές τέμνονται τώρα
στο 1,39. Επομένως προσθέτουμε 1,39 στο 15.
Πραγματικοί αλκοολικοί βαθμοί 16,39

		ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΟΜΕΤΡΟΥ										
ΠΡΟΣΘΕΣΗ	$^{\circ}\text{C}$	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	10	1,44	1,58	1,73	1,89	2,06	2,24	2,43	2,63	2,84	3,01	
	11	1,34	1,46	1,59	1,73	1,88	2,04	2,21	2,38	2,56	2,71	
	12	1,23	1,32	1,43	1,55	1,68	1,82	1,97	2,13	2,27	2,40	
	13	1,10	1,18	1,28	1,38	1,48	1,60	1,72	1,85	1,99	2,11	
	14	0,96	1,03	1,11	1,19	1,28	1,39	1,49	1,59	1,71	1,81	
	15	0,82	0,87	0,94	1,01	1,09	1,17	1,26	1,34	1,44	1,51	
	16	0,66	0,71	0,76	0,82	0,88	0,94	1,01	1,08	1,15	1,20	
	17	0,51	0,55	0,58	0,63	0,67	0,71	0,76	0,81	0,85	0,90	
	18	0,34	0,36	0,39	0,42	0,45	0,47	0,50	0,53	0,56	0,60	
	19	0,17	0,18	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,29	0,30	
ΑΦΑΙΡΕΣΗ	20											
	21	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,30	0,31	
	22	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,51	0,54	0,57	0,60	
	23	0,56	0,60	0,63	0,67	0,71	0,74	0,78	0,82	0,86	0,90	
	24	0,77	0,81	0,85	0,89	0,94	0,99	1,04	1,09	1,14	1,21	
	25	0,98	1,02	1,07	1,12	1,18	1,24	1,32	1,38	1,44	1,51	
	26	1,19	1,24	1,30	1,36	1,43	1,51	1,57	1,65	1,73	1,82	
	27	1,40	1,46	1,53	1,60	1,68	1,76	1,85	1,93	2,02	2,12	
	28	1,62	1,68	1,75	1,83	1,92	2,02	2,11	2,21	2,31	2,43	
	29	1,85	1,92	2,00	2,08	2,17	2,28	2,39	2,50	2,62	2,73	
	30	2,07	2,15	2,23	2,33	2,45	2,55	2,67	2,79	2,91	3,04	

Can you answer?



3. Λυμένα παραδείγματα

Ερ. Μετράμε 14,2
αλκοολικούς βαθμούς σε
 $T=23^{\circ}\text{C}$. Βρείτε τους
πραγματικούς
αλκοολικούς βαθμούς
Η $T > 20^{\circ}\text{C}$ άρα
αφαιρούμε. Από τον
πίνακα δίπλα πάμε στις
στήλες 14 κ 15 και

ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΟΜΕΤΡΟΥ											
ΠΡΟΣΘΕΣΗ	$^{\circ}\text{C}$	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	10	1,44	1,58	1,73	1,89	2,06	2,24	2,43	2,63	2,84	3,01
	11	1,34	1,46	1,59	1,73	1,88	2,04	2,21	2,38	2,56	2,71
	12	1,23	1,32	1,43	1,55	1,68	1,82	1,97	2,13	2,27	2,40
	13	1,10	1,18	1,28	1,38	1,48	1,60	1,72	1,85	1,99	2,11
	14	0,96	1,03	1,11	1,19	1,28	1,39	1,49	1,59	1,71	1,81
	15	0,82	0,87	0,94	1,01	1,09	1,17	1,26	1,34	1,44	1,51
	16	0,66	0,71	0,76	0,82	0,88	0,94	1,01	1,08	1,15	1,20
	17	0,51	0,55	0,58	0,63	0,67	0,71	0,76	0,81	0,85	0,90
	18	0,34	0,36	0,39	0,42	0,45	0,47	0,50	0,53	0,56	0,60
	19	0,17	0,18	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,29	0,30
ΑΦΑΙΡΕΣΗ	20										
	21	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,30	0,31
	22	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,51	0,54	0,57	0,60
	23	0,56	0,60	0,63	0,67	0,71	0,74	0,78	0,82	0,86	0,90
	24	0,77	0,81	0,85	0,89	0,94	0,99	1,04	1,09	1,14	1,21
	25	0,98	1,02	1,07	1,12	1,18	1,24	1,32	1,38	1,44	1,51
	26	1,19	1,24	1,30	1,36	1,43	1,51	1,57	1,65	1,73	1,82
	27	1,40	1,46	1,53	1,60	1,68	1,76	1,85	1,93	2,02	2,12
	28	1,62	1,68	1,75	1,83	1,92	2,02	2,11	2,21	2,31	2,43
	29	1,85	1,92	2,00	2,08	2,17	2,28	2,39	2,50	2,62	2,73
	30	2,07	2,15	2,23	2,33	2,45	2,55	2,67	2,79	2,91	3,04

στην γραμμή που λέει 23.

Αν ήταν 14 θα αφαιρούσαμε 0,71. Αν ήταν 15 θα αφαιρούσαμε 0,74
Άρα η διαφορά σε 1 vol είναι 0,03

$$\text{Σε } 0,2 \text{ vol είναι } x \implies x=0,006$$

Αυτό προστίθεται στο 0,71 $\implies$ Διόρθωση 0,716

Πραγματικοί αλκ. Βαθμοί $14,2 - 0,716 = 13,484$

$$\Delta = 0,71 \cdot 80 / 100 + 0,74 \cdot 20 / 100 = 0,716$$

Can you answer?



3. Λυμένα παραδείγματα

Ασκηση $P_{H_2O}^{\circ} 40^{\circ}C = 55 \text{ mmHg}$ $P_{air}^{\circ} 43^{\circ}C = 200 \text{ mmHg}$
Αν P_{of}° μίχτης αεραίου-νερού στα $40^{\circ}C$ είναι 160 mmHg
Να βρεθούν τα γραμμομοριακά υδρόμαζα στην υγρή και την
αέρια φάση

ΛΥΣΗ $P_{of} = P_{H_2O} + P_{air}$ $P_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^{\circ}$, $P_{air} = X_{air} \cdot P_{air}^{\circ}$

αφ' $P_{of} = X_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^{\circ} + X_{air} \cdot P_{air}^{\circ} \Rightarrow 160 = X_{H_2O} \cdot 55 + X_{air} \cdot 200$
 $1 = X_{H_2O} + X_{air} \quad (\times 200)$
 $- 200 = X_{H_2O} \cdot 200 + X_{air} \cdot 200$
 $40 = 145 X_{H_2O} \Rightarrow X_{H_2O} = 0,276 \Rightarrow X_{air} = 0,724$

αφ' $P_{H_2O} = 0,276 \cdot 55 = 15,18$
 $P_{air} = 0,724 \cdot 200 = 144,8$

αφ' στην αέρια φάση

$$Y_{H_2O} = \frac{15,18}{160} = 0,095 \quad Y_{air} = \frac{144,8}{160} = 0,905$$

Can you answer?



3. Λυμένα παραδείγματα

Παράδειγμα Βενζόλιο και τοουόλιο αλληλατίλων ιδανικά στα
σταθ 60°C $P_B^0 = 0,507 \text{ Atm}$ και το $P_T^0 = 0,184 \text{ Atm}$.
Ποια είναι η τάση ατμών στα 60°C προς σταθ από
ληφθέντα 6,5 gr B και 23,0 gr T.

ΛΥΣΗ

$$n_B = \frac{6,5}{78} = 0,083$$

$$n_T = \frac{23}{92} = 0,250$$

$$n_g = n_B + n_T = 0,333$$

$$\text{αφ'α } X_B = \frac{0,083}{0,333} = 0,25 \quad \text{αφ'α } X_T = 0,75$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^0 = 0,25 \cdot 0,507 = 0,127 \quad P_T = X_T \cdot P_T^0 = 0,75 \cdot 0,184 = 0,138$$

$$\text{αφ'α } P_g = P_B + P_T = 0,127 + 0,138 = 0,265$$

$$Y_B = \frac{P_B}{P_g} = \frac{0,127}{0,265} = \underline{0,48}$$

$$Y_T = \frac{P_T}{P_g} = \frac{0,138}{0,265} = \underline{0,52}$$

Can you answer?



5. Ασκήσεις για αναφορά

1. Αλκοολόμετρο βαθμονομημένο στους 20°C μετράει σε απόσταγμα 12,2 αλκολικούς βαθμούς σε θερμοκρασία 27°C

Προσδιορίστε τους σωστούς αλκοολικούς βαθμούς

2. Διαθέτουμε αιθυλενοχλωρίδιο (α) και βενζόλιο (β) στους 50°C έχουν $P^{\circ}\alpha=236$ mmHg και $P^{\circ}\beta=268$ mmHg.

Βρείτε στην ίδια θερμοκρασία 1. την ολική πίεση, 2. Την σύσταση των ατμών που είναι σε ισορροπία με υγρά μίγματα όπου το $X\beta$ είναι ίσο i) με 0,25 και ii) με 0,5