

Edin Goletic

# Neste-höyrytasapainojen kokeellinen määrittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Insinööri (AMK)  
Kemiantekniikka  
Insinöörityö  
30.5.2012

Tekijä(t) Otsikko	Edin Goletic Neste-höyrytasapainojen kokeellinen määrittäminen
Sivumäärä Aika	33 sivua + 2 liitettä 30.5.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Prosessien suunnittelu ja käyttö
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Marja-Terttu Huttu Laboratorioinsinööri Marjut Kulmala
<p>Insinööriyön tarkoituksena oli määrittää kokeellisesti kahden aineen muodostaman seoksen kiehumispistediagrammeja ja neste-höyrydiagrammeja. Kiehumispistediagrammit esittävät aineen erottumista neste- ja höyryfaaseihin, kun seosta tislataan eri kiehumislämpötiloissa. Neste-höyrydiagrammit esittävät aineen mooliosuuksien keskinäisiä riippuvuuksia tasapainotilanteessa.</p> <p>Insinööriyössä tislattiin kuusi kahden aineen muodostamaa seosta (isopropanoli-vesi, metanoli-vesi, n-propanoli-vesi, metanoli-tolueeni, metanoli-n-propanoli ja sykloheksaani-isopropanoli) vakioaineessa ja verrattiin niistä saatuja kiehumispistediagrammeja ja neste-höyrydiagrammeja kirjallisuuden vastaaviin diagrammeihin.</p> <p>Tislauksessa oli hankala määrittää tutkittavan seoksen tasapainotilanne, kun aineilla on lähes yhtä suuret kiehumislämpötilat tai kun ne muodostavat keskenään atseotrooppisen seoksen (sykloheksaani-isopropanoliseos). Parhaiten onnistuivat metanolin ja veden neste-höyryfaasidiagrammit, ja haastavinta oli tislata sykloheksaanin ja isopropanolin seosta.</p>	
Avainsanat	faasidiagrammi, neste-höyrytasapaino, tislaminen

Author(s) Title	Edin Goletic Experimental Determination of the Liquid-vapor Equilibrium
Number of Pages Date	33 pages + 2 appendices 30 May 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	Process Engineering
Instructor(s)	Marja-Terttu Huttu, Principal Lecturer Marjut Kulmala, Laboratory Engineer
<p>The purpose of this thesis project was to experimentally determine boiling point and liquid-vapor diagrams for mixtures of two substances. Boiling point diagrams show the separation of a substance into liquid and vapor phases when the mixture is distilled at different boiling temperatures. Liquid-vapor diagrams show interdependencies of mole fractions of the substance in equilibrium state.</p> <p>The experimental part of the project was carried out distilling six mixtures of two substances (isopropanol-water, methanol-water, n-propanol-water, methanol-toluene, methanol-n-propanol and cyclohexane-isopropanol) at constant pressure and comparing boiling point and liquid-vapor diagrams to the corresponding diagrams from literature.</p> <p>During distillation, it was difficult to determine the equilibrium state of a mixture when substances have equal boiling temperatures or when they form an azeotropic mixture (cyclohexane-isopropanol mixture). The most successful liquid-vapor phase diagrams were plotted for a methanol-water mixture, and it was most challenging to distill a cyclohexane-isopropanol mixture.</p>	
Keywords	phase diagram, liquid-vapor equilibrium, distillation

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Veden ja alkoholien ominaisuuksista	1
2.1	Vesi	1
2.2	Alkoholit	2
3	Kahden komponentin nesteseokset	2
3.1	Ideaaliset liuokset	3
3.2	Ideaalisen laimeat liuokset	4
3.3	Epäideaaliset liuokset	5
3.3.1	Negatiivinen poikkeama Raoultin laista	5
3.3.2	Positiivinen poikkeama Raoultin laista	6
4	Neste-höyryfaasidiagrammit	6
4.1	Binääriset seokset	6
4.2	Atseotrooppi	7
4.2.1	Minimikiehumispisteatseotrooppi	8
4.2.2	Maksimikiehumispisteatseotrooppi	9
5	Taitekerroin	10
6	Nesteseosten valmistus ja tislaminen	12
6.1	Liuosten valmistus	12
6.2	Kalibrointikäyrien määrittäminen	13
6.3	Nesteseosten tislaminen	14
7	Neste-höyryfaasidiagrammien kokeellinen määrittäminen	16
7.1	Kiehumispistediagrammit (T,xy-diagrammit)	16
7.1.1	Isopropanoli-vesi	16
7.1.2	Metanoli-vesi	17
7.1.3	N-propanoli-vesi	19
7.1.4	Metanoli-tolueeni	20
7.1.5	Metanoli-n-propanoli	21
7.1.6	Sykloheksaani-isopropanoli	23

7.2	Neste-höyrydiagrammit (x,y-diagrammit)	24
7.2.1	Isopropanoli-vesi	24
7.2.2	Metanoli-vesi	26
7.2.3	N-propanoli-vesi	27
7.2.4	Metanoli-tolueeni	28
7.2.5	Metanoli-n-propanoli	29
7.2.6	Sykloheksaani-isopropanoli	30
8	Tulosten yhteenveto	32
	Lähteet	33
	Liitteet	
	Liite 1. Mittauspöytäkirja: T,xy- ja x,y-diagrammit	
	Liite 2. Kalibrointikäyrät	

## 1 Johdanto

Insinööriyön tarkoituksena oli tutkia vakiopaineessa kokeellisesti kahden toisiinsa liukenevan aineen erottumista neste- ja höyryfaaseihin kiehumislämpötilojen perusteella ja tulkita saatuja neste-höyryfaasidiagrammeja.

Työ toteutettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön orgaanisen kemian laboratoriossa tislamalla koostumukseltaan erilaisia kahden aineen muodostamia nesteseoksia. Työssä määritettiin kunkin nesteseoksen kiehumispiste sekä neste- ja höyryfaasin koostumus tasapainotilanteessa. Näiden tulosten perusteella tulkittiin kiehumispistediagrammeja ( $T,xy$ -diagrammi) ja neste-höyrydiagrammeja ( $x,y$ -diagrammi).

## 2 Veden ja alkoholien ominaisuuksista

Koska tässä insinööriyössä tislattavien kahden aineen nesteseokset koostuvat enimmäkseen alkoholin ja veden muodostamista ainepareista, joten on tarpeen tietää niiden fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia ja sitä, miten aineet käyttäytyvät keskenään.

### 2.1 Vesi

Kiinteässä olomuodossa vesi on jäätä ja kaasuna vesihöyryä. Vesi voi esiintyä kaikissa kolmessa olomuodossaan erityisessä kolmoisasteessa ( $273,15\text{ K}, 600\text{ Pa}$ ), joka toimii myös celsius- ja kelvinasteikkojen määritelmänä. Vesi on myös ainoa aine, joka esiintyy luonnossa kaikissa kolmessa olomuodossa. Vesimolekyyli on dipolinen, sillä vetysidokset ovat erityisen vahvoja dipoli-dipolisidoksia. Sidoksessa pienikokoinen vetyatomi on liittynyt kovalenttisesti pienikokoiseen elektronegatiiviseen epämetalliatomiin eli happeen. Atomin pienen koon ja suuren elektronegatiivisuuden takia syntyvät osittaisvaraukset ovat suurempia kuin poolisissa molekyyleissä yleensä. Vetysidokset ovat vahvimpia molekyylien välisiä sidoksia, mutta ne ovat heikompia kuin atomien väliset kovalenttiset sidokset. Molekyylin happiatomilla on suurempi elektronegatiivisuus, joten sen puoli molekyylistä saa negatiivisen osittaisvarauksen. Tämä johtaa molekyylien väliin vetysidoksiin, jotka aiheuttavat vedelle sen suhteellisen korkeat sulamis- ja kiehu-

mispisteet. Vedessä vetysidoksen vastaanottajana ja luovuttajana on happi. Vesimolekyyli pystyy muodostamaan happiatomin avulla neljä tetraedrisesti suuntautuvaa vetysidosta. Huoneenlämpöinen ja normaalissa paineessa nestemäinen vesi on kuitenkin jatkuvassa liikkeessä ja muodostaa muiden vesimolekyylien kanssa keskimäärin vain 3,4 vetysidosta. Jäässä molekyylit ovat paikallaan ja muodostavat täydet neljä vetysidosta. Vesi on hyvä liuotin muodostaen erilaisia vesiliuoksia. Ioniset ja polaariset aineet liukenevat veteen parhaimmin. Veteen liukenevia aineita kutsutaan hydrofiiliseksi, kun taas vettä pakoilevia aineita hydrofobiseksi. Hydrofobisia yhdisteitä ovat esimerkiksi pitkiä hiiliketjuja sisältävät aineet kuten öljyt. [3, s. 43–44]

## 2.2 Alkoholit

Alkoholeilla, kuten vedelläkin, on korkeammat kiehumispisteet kuin muiden molekyyli-painoltaan samansuuruisten aineiden, mikä johtuu nimenomaan vetysidoksista. Positiivisesti polarisoitunut OH-ryhmän vety on sitoutunut toisen molekyylin elektronegatiivisen hapen elektroniparin kanssa, mistä seuraa heikko voima, joka pitää molekyylit yhdessä. Nämä sisäiset molekyylien väliset vetovoimat täytyy hajottaa, jotta molekyyli siirtyisi nestefaasista kaasufaasiin. Tämä onnistuu nostamalla kiehumislämpötilaa. Esimerkiksi 1-propanolin, butaanin ja kloorietaanin moolimassat ovat lähes yhtä suuria, mutta silti 1-propanolin kiehumispiste on 97 °C, kun taas butaanin ja kloorietaanin kiehumispisteet ovat vastaavasti 20,5 °C ja 12,5 °C. [4, s. 623]

Toinen samankaltaisuus veden kanssa on se, että alkoholit ovat heikosti happamia ja heikosti emäksisiä aineita. Koska alkoholit ovat heikkoja happoja, ne eivät reagoi heikkojen emäksien kanssa, kuten amiinit ja bikarbonaatti-ionit, mutta reagoivat vain rajoitetussa määrin metallihydroksidien kanssa, kuten NaOH. Alkoholit eivät kuitenkaan reagoi alkalimetallien ja vahvojen emästen kanssa, kuten natriumhydridi NaH ja natriumamidi NaNH<sub>2</sub>. [4, s. 626]

## 3 Kahden komponentin nesteseokset

Kahdesta aineesta koostuvat nesteseokset voidaan jakaa ideaalisiin, laimeisiin tai epäideaalisiin seoksiin sen mukaan, miten ne käyttäytyvät fysikaalisesti keskenään.

### 3.1 Ideaaliset liuokset

Erotusprosesseissa ollaan kiinnostuneita sekä nesteistä että kaasuista, joten tarvitaan ilmaisu komponentin potentiaalille nesteliuoksessa. Voidaan päätellä, että aineen kemiallinen potentiaali kasvaa konsentraation kasvaessa. Kemiallisen potentiaalın käsite on saanut alkunsa ranskalaisen kemistin Francois Raoultin (1830–1901) tutkimustuloksista. Hän mittasi jokaiselle komponentille höyrypainet liuoksessa ja päätyi nk. Raoultin lakiin: kemiallisesti samankaltaisten komponenttien muodostama binäärinen seos käyttäytyy usein ideaalisesti ja ideaalisen seoksen komponenttien A ja B höyrypainet  $p'_A$  ja  $p'_B$  ovat suoraan verrannollisia niiden mooliosuuksiin liuoksessa  $x_A$  ja  $x_B$  ja höyrypainetisiin puhtaana  $p_A^*$  ja  $p_B^*$ . Raoultin laki voidaan esittää seuraavasti:

$$p'_A = x_A \cdot p_A^* \quad (4)$$

$$p'_B = x_B \cdot p_B^* \quad (5)$$

Vastaavasti nesteseoksen tasapainotilassa kummankin komponentin höyrypainet ( $p'_A$  ja  $p'_B$ ) on yhtä suuri kuin ko. komponentin osapainet ( $p_A$  ja  $p_B$ ) ympäröivässä kaasufaasissa:

$$p'_A = p_A = y_A \cdot p_{tot} \quad (6)$$

$$p'_B = p_B = y_B \cdot p_{tot} \quad (7)$$

missä  $p_{tot}$  on kokonaispainet. Esimerkiksi jos veden mooliosuus vesiliuoksessa on 0,90, niin em. veden höyrypainet liuoksessa on 90 % puhtaan veden höyrypainet. Tämä johtopäätös pitää paikkansa riippumatta siitä, mistä aineista liuos ja liuotin koostuvat. [2, s. 132]

Liuosta, joka koostuu liuottimesta A ja siihen liukenevasta aineesta B ja joka noudattaa Raoultin lakia koko koostumusalueellaan, sanotaan ideaaliseksi liuokseksi. Laki on voimassa, kun liuoksen komponentit ovat samanmuotoisia ja niitä pitää yhdessä samantyyppiset ja yhtä vahvat molekyylien sisäiset voimat. Seos, joka koostuu bentseenistä ja toluenista, on hyvä esimerkki ideaalisesta liuoksesta, sillä molempien aineiden osapainet noudattavat Raoultin lakia koko koostumusalueellaan eli puhtaasta bentseenis-



tä puhtaaseen tolueeniin. Voidaan luotettavasti todeta, että Raoultin laki on luotettava kuvaus liuottimelle, kun liuos on hyvin laimea. Raoultin laki on rajallinen (kuten ideaali-kaasulaki) ja voimassa ainoastaan silloin, kun liuoksen konsentraatio on lähellä nollaa. Voidaan esittää myös laki, joka kuvaa kemiallisen potentiaalin liuottimen erilaisille mooliosuuksille ideaalisessa liuoksessa. Ideaalisen liuoksen kemiallinen potentiaali  $\mu_A$  liuottimelle A mooliosuudella  $x_A$  on

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A, \quad (8)$$

jossa  $\mu_A^*$  puhtaan A:n kemiallinen potentiaali. [2, s. 132–134]

### 3.2 Ideaalisen laimeat liuokset

Ideaalisessa liuoksessa sekä liuennot aine että liuotin noudattavat Raoultin lakia. Englantilainen kemisti William Henry (1775–1836) osoitti kuitenkin kokeellisesti, että liuoksen liuenneen aineen B alhaisilla pitoisuuksilla sen höyrynpaine  $p_B$  on suoraan verrannollinen mooliosuuteen  $x_B$ , mutta vakio verrannollisuudelle ei ole enää puhtaan aineen höyrynpaine. Tämä kokeellinen määrittäminen tunnetaan Henryn lakina:

$$p_B = x_B K_B, \quad (9)$$

missä  $K_B$  on Henryn vakio, joka on liuenneelle aineelle ominainen vakio. Henryn laki on voimassa vain hyvin alhaisilla liuenneen aineen konsentraatioilla. [1, s.145-146]

Liuenneen aineen ja liuottimen erilainen käyttäytyminen pienillä pitoisuuksilla selittyy sillä, että laimeassa liuoksessa liuottimen molekyylien ympäristö on lähes samanlainen kuin puhtaan aineen. Liuenneen aineen molekyylit ovat sen sijaan liuottimen molekyylien ympäröiminä, mikä on täysin erilainen ympäristö kuin puhtaan aineen. Liuotin siis käyttäytyy lähes samalla tavalla kuin puhdas aine. Liuennot aine käyttäytyy täysin eri tavalla kuin puhdas aine, paitsi kun liuenneen aineen ja liuottimen molekyylit ovat hyvin samankaltaisia. Liuokset, joissa liuennot aine noudattaa Henryn lakia ja liuotin noudattaa Raoultin lakia kutsutaan ideaalisen laimeiksi liuoksiksi. [1, s. 145-146; 2, s. 135-136]

### 3.3 Epäideaaliset liuokset

Oikeat seokset eivät käyttäydy enää ideaalisesti, kun liuottimen konsentraatio nousee yli pienen arvon. Seoksia, jotka eivät noudata Raoultin lakia koko koostumusalueellaan, sanotaan epäideaalisiksi eli reaaliksi, eli niille pätee:

$$p'_A \neq x_A \cdot p_A^{I*} \quad (10)$$

$$p'_B \neq x_B \cdot p_B^{I*} \quad (11)$$

Jos komponenttien osapaineet tasapainotilanteessa höyryfaasissa ovat pienempiä tai suurempia kuin Raoultin laista lasketut, seos poikkeaa negatiivisesti tai positiivisesti Raoultin laista. Seoskomponenttien käyttäytymisen poikkeamaa ideaalisuudesta kuvataan komponentin aktiivisuuskertoimella  $\gamma$  nestefaasissa:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} \quad (12)$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} \quad (13)$$

missä  $a_A$  on komponentin A aktiivisuus ja  $a_B$  on komponentin B aktiivisuus nestefaasissa. Aktiivisuuden avulla pystytään määrittämään termodynaamisesti tarkka ilmaisu epäideaalisten seosten ominaisuuksille. [2, s. 139–140]

#### 3.3.1 Negatiivinen poikkeama Raoultin laista

Kun komponenttien höyrypaineet tasapainotilanteessa ovat pienempiä kuin Raoultin laista lasketut, seos poikkeaa negatiivisesti Raoultin laista. Kun liuennut aine B hajottaa liuottimen A molekyyliden väliset vahvat sidosvoimat, vetovoimat erilaisten molekyyliden välillä A-B ovat voimakkaampia kuin vetovoimat samanlaisten molekyyliden välillä A-A ja B-B. Tämä aiheuttaa epätasapainoa nestefaasissa, jolloin aineet A ja B eivät sekoitu ideaalisesti. Tällaisia vuorovaikutuksia esiintyy eniten liuoksissa, jotka koostuvat alkoholin ja veden sekä karboksyylihapon ja veden ainepareista. [1, s.183]

### 3.3.2 Positiivinen poikkeama Raoultin laista

Jos komponenttien höyrynpaineet tasapainotilanteessa ovat suurempia kuin Raoultin laista lasketut, seos poikkeaa positiivisesti Raoultin laista. Tässä tapauksessa vetovoimat samanlaisten molekyylien välillä A-A ja B-B ovat voimakkaampia kuin vetovoimat erilaisten molekyylien välillä A-B. [1, s.183]

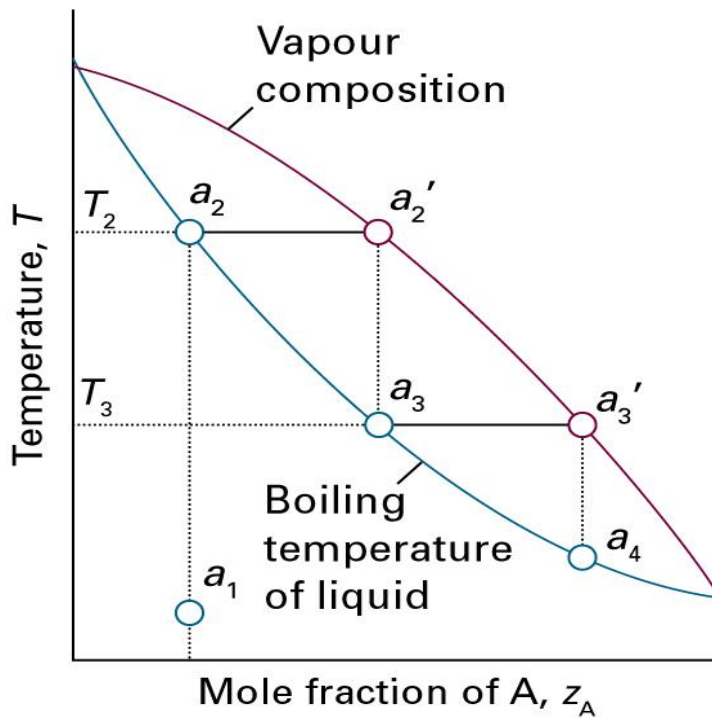
## 4 Neste-höyryfaasidiagrammit

### 4.1 Binääriset seokset

Binäärisen seoksen tasapainoa neste- ja höyryfaasien välillä voidaan tarkastella esimerkiksi mittaamalla vakioämpötilassa seoksen höyrynpaine nesteen koostumuksen funktiona. Tällaisesta kuvaajasta voidaan helposti nähdä, kuinka seos eroaa ideaalisesta liuoksesta (Raoultin laki). Käytännössä on kuitenkin helpompi mitata vakioaineessa lämpötila seoksen koostumuksen funktiona. Edes ideaaliselle liuokselle kiehumispiste ei muutu lineaarisesti nesteen koostumuksen funktiona. [1, s. 182]

Kuviossa 1 on  $T, z_A$ -diagrammi kahden nesteen muodostamalle ideaaliselle seokselle. Alempi käyrä kuvaa lämpötilaa, jossa höyryä alkaa muodostua, ylempi käyrä puolestaan lämpötilaa, jossa viimeinen nestepisara höyrystyy. Kuvan alin osa ja ylin osa kuvaavat alueita, joissa on ainoastaan yksi faasi (neste tai höyry). Käyrien väliin jäävässä alueessa neste- ja höyryfaasit ovat tasapainossa keskenään.

Valitaan nesteiden A ja B muodostaman seoksen komponentin A:n mooliosuudeksi  $a_1$ . Kun tätä seosta lämmitetään, se alkaa kiehua lämpötilassa  $T_2$ , jolloin muodostuu höyryä, jossa on enemmän sitä komponenttiä, jonka kiehumispiste on alhaisempi. Muodostuva höyryn koostumus voidaan lukea faasidiagrammista kohdasta  $a_2'$ . Yksinkertaisessa tislusprosessissa nesteseos kiehuu ja muodostuva höyry tiivistyy nesteeksi. Faasidiagrammista nähdään, että tisle sisältää enemmän alempana kiehuvaa komponenttia kuin alkuperäinen seos. Yhtä vaihetta, jossa seosta ensin lämmitetään ja syntynyt höyry sitten tiivistetään, sanotaan askeleeksi. Minimimäärää askeleita, joilla jakotislauksessa saadaan seoksen koostumus muutettua lähtöarvosta tavoitearvoon, sanotaan tislauksen teoreettisten pohjien lukumääräksi. [1, s. 182–183]



Kuvio 1. Binaäriseoksen kiehumispistediagrammi, joka esittää aineen A kiehumislämpötilaa  $T$  A:n pitoisuuden  $z_A$  funktiona. [2, s.146]

#### 4.2 Atseotrooppi

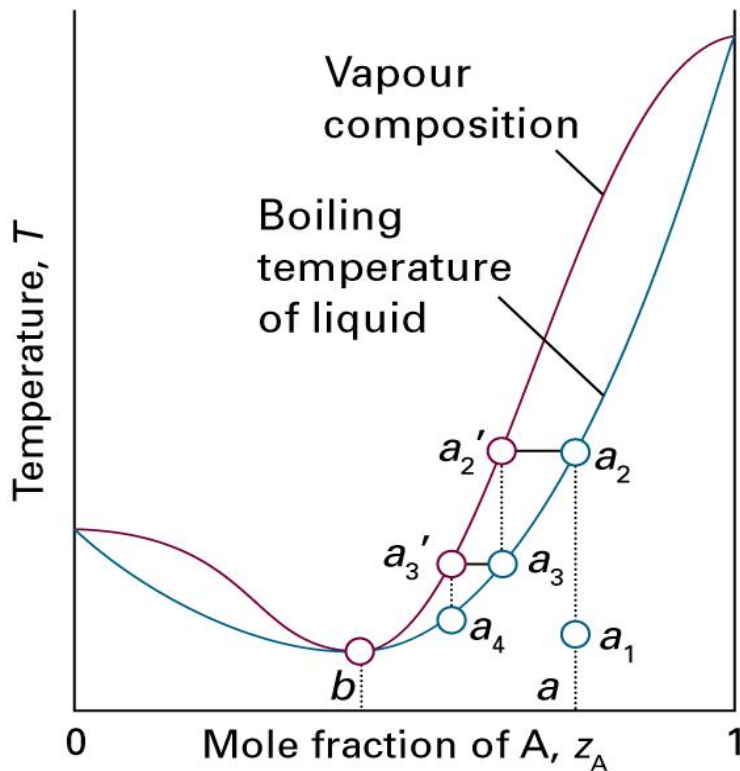
Atseotrooppipisteessä nesteen ja höyryn koostumus on sama. Atseotrooppeja muodostuu helposti silloin, kun komponenttien kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan ja komponentit ovat kemiallisesti erilaisia. Atseotroopit jaetaan homogeenisiin ja heterogeenisiin seoksiin ja mikäli komponentteja on kolme, myös tertiäärinen atseotrooppinen seos on mahdollinen. [7, s. 19-20]

Atseotroopit voivat poiketa joko positiivisesti tai negatiivisesti Raoultin laista niiden kiehumispisteen perusteella. Positiivisessa atseotroopissa samat molekyylit vetävät toisiaan puoleensa ja kaksi eri molekyylä hylkii toisiaan. Negatiivisessa atseotroopissa eri molekyylit vetävät toisiaan puoleensa ja samat molekyylit hylkivät toisiaan. Positiivisia atseotrooppeja kutsutaan myös minimikiehumispisteatseotroopeiksi ja negatiivisia atseotrooppeja maksimikiehumispisteatseotroopeiksi. [8, s. 19-20]

Kuvioissa 2 ja 3 on esitetty  $T, z_A$ -diagrammit kahden nesteen muodostamalle atseotrooppiselle seokselle. Diagrammeista havaitaan selvästi, että syntyy kaksi eri faasitasapainoaluetta. Seuraavassa käydään yksityiskohtaisemmin läpi kummankin faasidiagrammin sisältöä.

#### 4.2.1 Minimikiehumispisteatseotrooppi

Aloitetaan nesteseoksen A-B tislaminen kuvion 2 mukaisesti aineen A koostumuksella  $a_1$  ja jatketaan sitä, kunnes se alkaa kiehua koostumuksella  $a_2$ . Tätä vastaava höyryn koostumus on  $a_2'$ . Kun tislausta jatketaan edelleen, tämä höyry tiivistyy nesteeksi  $a_3$ , jolla on sama koostumus. Tämä neste saavuttaa tasapainon höyryn kanssa, jonka koostumus on  $a_3'$ . Tämä höyry puolestaan tiivistyy nesteeksi  $a_4$ , jolla on sama koostumus. Tätä jatketaan niin kauan, kunnes saavutetaan piste b. Tässä pisteessä nesteen ja höyryn mooliosuudet ovat samat komponenteille A ja B, joten tislausta ei voida jatkaa tämän pisteen yli. Kuvaajasta nähdään, että minimipisteessä b liuokset ovat epätasapainossa verrattuna ideaaliliuokseen. Esimerkki tällaisesta käyttäytymisestä on etanolin ja veden seos, joka kiehuu muuttumattomana, kun veden pitoisuus on 4 % ja lämpötila 78 °C. [1, s. 183; 2, s. 147-148]

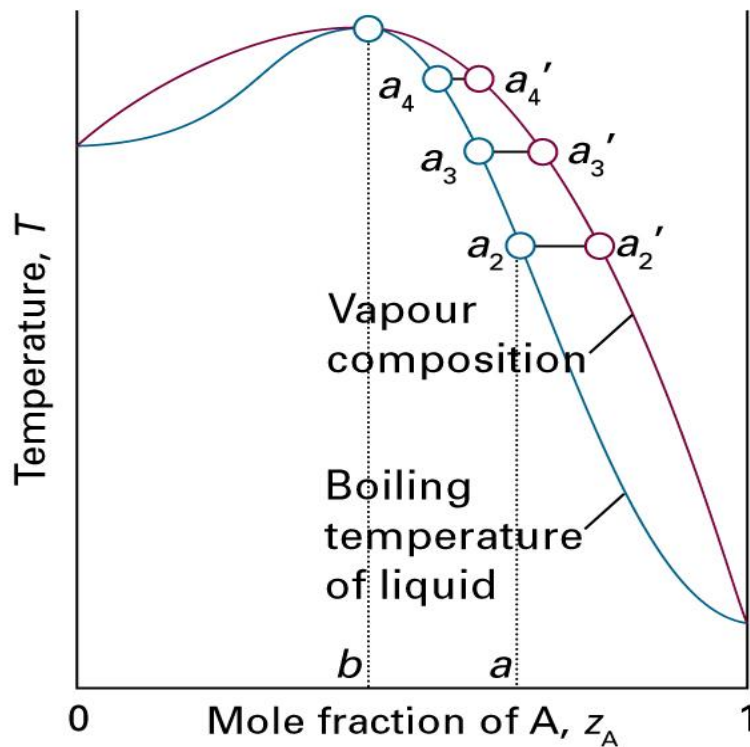


Kuvio 2. Faasidiagrammi, jossa muodostuu minimikiehumispisteatseotrooppi pisteessä  $b$ . Tässä pisteessä aineen A ja B mooliosuudet ja kiehumispisteet ovat yhtä suuret. [2, s.147]

#### 4.2.2 Maksimikiehumispisteatseotrooppi

Aloitetaan nesteseoksen A-B tisaaminen kuvion 3 mukaisesti aineen koostumuksella  $a$  ja jatketaan niin kauan, kunnes se alkaa kiehua koostumuksella  $a_2$ . Sitä vastaa höyry, jonka koostumus  $a_2'$  on kylläisempää haihtuvammassa komponentissa A. Jos tämä höyry poistetaan, jäljelle jääneen nesteen koostumus siirtyy kohtaan  $a_3$ . Höyryllä, joka on tasapainossa tämän kiehuvan nesteen kanssa, on koostumus  $a_3'$ . Kun höyry poistetaan, niin jäljelle jäänyt kiehuva neste siirtyy kohti koostumusta  $a_4$ . Tämän nesteen kanssa tasapainossa olevan höyryn koostumus on  $a_4'$ . Lisäksi havaitaan, että nämä kaksi koostumusta ovat lähempänä toisiaan kuin niitä edeltävän parin koostumukset  $a_3$  ja  $a_3'$  sekä alkuperäisen parin koostumukset  $a_2$  ja  $a_2'$ . Kun tämä höyry poistetaan, niin jäljelle jääneen nesteen koostumus siirtyy kohtaan  $b$ , jossa kiehuvan seoksen höyryllä on identtinen koostumus nesteen kanssa. Tässä vaiheessa haihtuminen tapahtuu ilman nesteen ja höyryn koostumuksen muutoksia. Tämä seos muodostaa maksimikiehumispisteatseotroopin. Esimerkkejä tällaisesta käyttäytymisestä ovat kloorivetyhapon ja veden seos,

joka muodostaa maksimikiehumispisteatseotroopin veden mooliosuudella 0,8 ja kiehuu muuttumattomana 108,6 °C:ssa. [2, s.147]



Kuvio 3. Faasidiagrammi, jossa muodostuu maksimikiehumispisteatseotrooppi pisteessä  $b$ . Tässä pisteessä aineen A ja B mooliosuudet ja kiehumispisteet ovat yhtä suuret. [2, s.147]

## 5 Taitekerroin

Jokaisella seoksella on ominainen taitekerroin, koska niistä on erilaiset pitoisuudet ja tiheydet, jotka puolestaan taivuttavat valoa eri tavoin. Näin saadaan myös riippuvuus nesteseosten mooliosuuden ja taitekertoimen välillä. Tässä opinnäytetyössä ollaan tekemisissä taitekertoimen mittauksen kanssa, ja siksi on tarpeen ymmärtää ilmiön tausta, eli sitä mitä sillä tarkoitetaan ja miten se määritellään.

Kun lähteen valon aallot kulkevat aineen läpi, sen elektronit yhtyvät aineen elektronien kanssa, jolloin ne alkavat värähdellä. Aineen elektronit alkavat tämän seurauksena säteillä valon aaltoja toissijaisena lähteenä. Kuitenkin uuden valon nopeus  $v$  muuttuu

tämän aineen optisten ominaisuuksien mukaan, ja se on aina pienempi kuin valon nopeus tyhjiössä. Kaikki aineet eroavat toisistaan sen mukaan, miten paljon ne hidastavat valon aaltoja ja tämä ilmaistaan aineen taitokertoimena  $n$ :

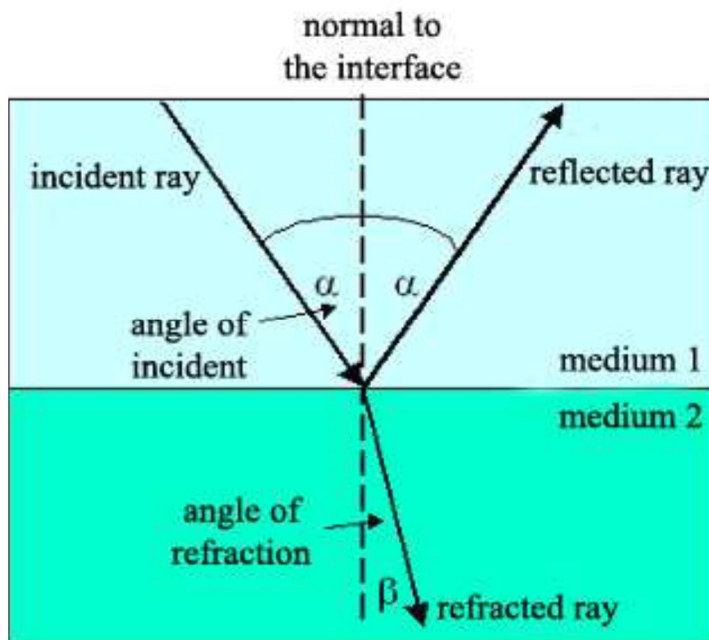
$$n = \frac{c}{v}, \quad (11)$$

jossa  $c$  on valon nopeus tyhjiössä ja  $v$  valon nopeus jossakin aineessa. Taitokerroin on suure ilman yksikköä. Taitokerroin, jonka suuruus on 1, vastaa tyhjiötä, ja kaikkien muiden aineiden taitokertoimet ovat suurempia kuin 1 (esim. vedelle  $n = 1,33$ ). Valon taittuminen tapahtuu, kun se läpäisee kaksi ainetta, joiden taitokertoimet ovat erilaiset. Valon taittuminen kahden aineen rajapinnalla on määritelty Snellin lain avulla

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta, \quad (12)$$

jossa  $n_1$  on taitokerroin aineelle 1 ja  $n_2$  taitokerroin aineelle 2. Tulokulma  $\alpha$  on yhtä suuri kuin heijastuskulma. Kuviossa 4 on esitetty valon taittuminen kahden aineen (medium 1 ja medium 2) rajapinnalla, jossa kulmassa  $\alpha$  tulevasta valon säteestä (incident ray) osa heijastuu takaisin (reflected ray) aineeseen 1 kulmassa  $\alpha$  ja loput taittuu (refracted ray) aineeseen 2 kulmassa  $\beta$ . Tulokulma  $\alpha$  (angle of incident), heijastuskulma  $\alpha$  ja taitteikulma  $\beta$  (angle of refraction) määritellään tietyn säteen ja pinnan normaalin (normal to the interface) välisinä kulmina. Taittekerroimen avulla voidaan myös määrittää aineiden optiset tiheydet. Aine 1 on optisesti tiheämpi kuin aine 2, jos sen taittekerroin on suurempi kuin aineen 2. Snellin lain mukaan valonsäde lähestyy normaalia päin ( $\beta < \alpha$ ), kun se siirtyy optisesti tiheään aineeseen ja kun se vastaavasti siirtyy optisesti harvempaan aineeseen se "loittonee pois normaalista" ( $\beta > \alpha$ ). [6]





Kuvio 4. Tilanne, jossa valo taittuu kahden aineen rajapinnalla. [6]

## 6 Nesteseosten valmistus ja tislaminen

### 6.1 Liuosten valmistus

Faasidiagrammien kokeellista määrittystä varten valittiin kuusi eri kahden aineen muodostamaa seosta: isopropanoli-vesiseos, metanoli-vesiseos, n-propanoli-vesiseos, metanoli-tolueeniseos, metanoli-n-propanoliseos ja sykloheksaani-isopropanoliseos. Valintaperusteena olivat aineparit, joiden kiehumispisteet eivät ole liian korkeita, sillä lämpömittari ja tisluslaitteisto eivät kestä liian korkeita kiehumislämpötiloja. Lisäksi oli huomioitava, että käytettävät aineparit olivat turvallisia laboratoriotyöskentelyä varten. Taulukossa 1 on esitetty tutkittavien aineiden tiheydet moolimassat ja kiehumislämpötilat.

Taulukko 1. Tutkittavien aineiden tiheydet, moolimassat ja kiehumispisteet.

	Vesi	Metanoli	Isopropanoli	Sykloheksaani	N-propanoli	Tolueeni
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1	0,787	0,786	0,779	0,8034	0,867
<b>M</b> (g/mol)	18,1	32,04	60,1	84,16	60,09	92,14
<b>kiehumispiste</b> (°C)	100	64,7	82,3	80,74	97,1	110,6

Pipetoitiin automaattipipetillä 5 ml jokaiselle tutkittavalle ainepareille pieniin koeputkiin kuusi erilaista seosta, joissa aineiden seossuhteet olivat 10:0, 8:2, 6:4, 4:6, 2:8 ja 0:10 ml. Välittömästi pipetoinnin jälkeen seokset laitettiin korkilla kiinni haihtumisen estämiseksi ja sekoitettiin huolellisesti.

## 6.2 Kalibrointikäyrien määrittäminen

Jokaisen tutkittavan aineparin seoksen pitoisuuden määrittämistä varten tarvitaan tieto aineen mooliosuudesta seoksessa. Ensin laskettiin tiheyksien ja moolimassojen avulla molempien aineiden massat ja ainemäärät seoksissa. Tämän jälkeen laskettiin jomankumman aineen mooliosuus seoksessa. Mooliosuuksia vastaavat taitekertoimet mitattiin refraktometrillä. Kuviossa 5 on refraktometri Abbemat, joka oli kytketty tietokoneeseen, johon puolestaan oli asennettu mittausohjelma. Laitteeseen pipetoitiin pieniä määriä jokaisen tutkittavan aineparin liuoksia ja arvot luettiin tietokoneen näytöstä.



Kuvio 5. Taitekertoimen mittausyksikkö, joka on kytketty tietokoneeseen, johon on asennettu taitekertoimen mittausohjelma.

Kaikille muille ainepareille mitattiin kokeellisesti taitekertoimet paitsi n-propanoli-vesi- ja metanoli-vesiainepareille, joihin käytettiin kirjallisuuden taitekertoimien arvoja. [5, s. 1217–1218; 5, s. 1222-1223]

Saaduista arvoista määritettiin jokaiselle aineparille kalibrintikäyrä, joka esittää taitekertoimen  $n_D$  muutokset valitun aineen mooliosuuden  $x$  funktiona.

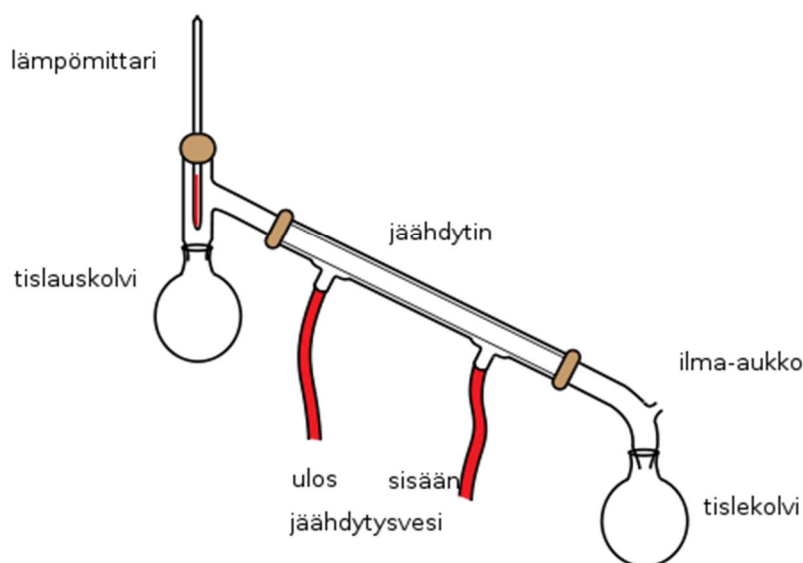
### 6.3 Nesteseosten tislaminen

Tislaus suoritetaan vakioaineessa ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ). Neste lämmitetään kiehuksessa höyryfaasiksi, josta se nousee kolonniin, jossa tapahtuu erottuminen. Helpommin haihtuva aine nousee edelleen jäähdyttimeen, jossa se tiivistyy takaisin nesteeksi huomattavasti haihtuvan aineen vajotessa takaisin kiehuksimeen. Tämä kierto jatkuu, kunnes neste- ja höyryfaasit saavuttavat tasapinotilanteen, jossa neste höyrystyy yhtä suurella nopeudella kuin höyry tiivistyy nesteeksi. Kolonnin huipulta kerättävää fraktiota kutsu-

taan tisleeksi ja pohjalta kerättävää pohjatuotteeksi. Tisle vastaa höyryn koostumusta ja pohjatuote vastaavan nesteen koostumusta tasapinotilanteessa.

Tislauslaitteisto on esitetty kuviossa 6. Tislauskolviin laitettiin tislauksen alussa 5-10 uutta keitinkiveä ja jokaisen uuden seoksen tislauksen alkaessa lisättiin pari uutta keitinkiveä. Liuos kaadettiin tislauskolviin ja sitä alettiin lämmittää. Lämmitys pidettiin sopivan voimakkaana, jotta tislauskolvista poistuva höyry ei kondensoituisi ennen jäähdyttäjää. Varmistettiin, että kiehuminen oli tasaista, jotta seos ei ylikuumenisi. Poistuva höyry tiivistyi jäähdyttäjässä ja palautui ylijuoksun avulla takaisin tislauskolviin. Vastava kierto jatkui, kunnes tasapaino neste- ja höyryfaasin välille oli asettunut. Kun kiehuminen vakiolämpötilassa oli jatkunut 5 min, luettiin lämpömittarista kiehumislämpötila ja kirjattiin se muistiin. Lämmitystä jatkettiin edelleen ja laskettiin tislekolviin kertynyt tisle jäteastian. Tislattiin vielä noin 30 s, lopetettiin lämmitys ja otettiin sen jälkeen tislekolvista tisenäyte ja tislauskolvista pohjatuotteen näyte koeputkiin, jotka laitettiin välittömästi korkilla kiinni haihtuvuuden estämiseksi. Tämän jälkeen mitattiin refraktometrillä näytteiden taitekertoimet. Kun jokaisen seoksen kiehumislämpötilat oli kirjattu muistiin ja tisle- ja pohjatuotteen taitekertoimet mitattu, luettiin vastaavien taitekertoimien mooliosuudet kalibrointikäyrältä.

## tislauslaitteisto:



Kuvio 6. Tislauslaitteiston kokoonpano.

## 7 Neste-höyryfaasidiagrammien kokeellinen määrittäminen

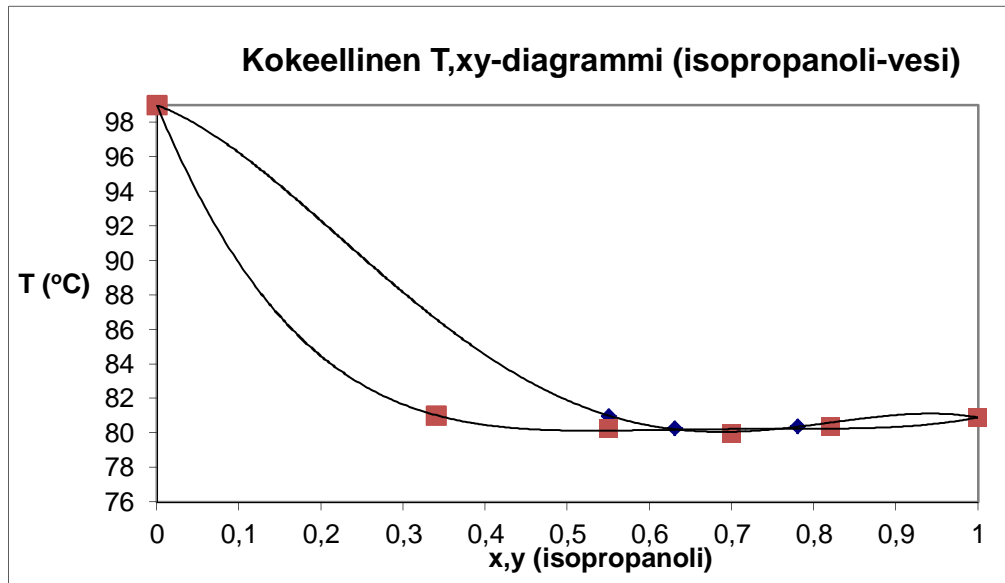
Tutkimusta helpotti se, että oli tietoa kirjallisuudesta siitä, miten aineparit käyttäytyvät keskenään ja millaisia faasidiagrammeja ne muodostavat keskenään. Jokaisen tutkittavan nesteseoksen kokeellisessa määrittämisessä tulee aina esiintymään mittausvirheitä, jotka johtuvat liuosten pipetoinnista, kolvi- ja tislennyksen ottamisesta ja mittarin lämpötilalukemasta. Kokeellisten ja kirjallisuuden kiehumispistediagrammien ja neste-höyrydiagrammien mittaustulokset ja vastaavat kirjallisuusarvot löytyvät liitteestä 1.

Liitteessä 2 on esitetty kokeelliset ja kirjallisuuden kalibrointikäyrät. N-propanolivesiainepareille käytettiin kirjallisuuden taitekertoimia, koska kokeelliset kalibrointikäyrät olivat epätarkkoja.

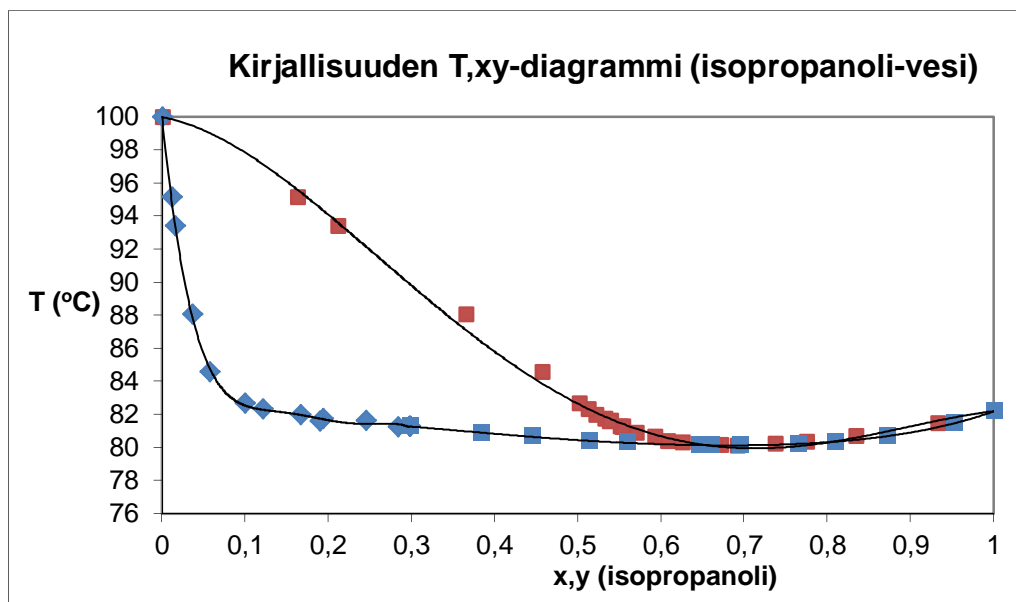
### 7.1 Kiehumispistediagrammit (T,xy-diagrammit)

#### 7.1.1 Isopropanoli-vesi

Kuvio 7 esittää isopropanoli-vesiseoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 8 samojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. Isopropanolin ja veden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan ja muodostavat keskenään minimikiehumispisteatseotroopin. Molemmat T,xy-diagrammit muodostavat minimikiehumispisteatseotroopin kohdassa, jossa isopropanolin mooliosuus on noin 0,65-0,5. Kuvaajat ovat lähes samanmuotoisia, mutta merkittävä ero nestekäyrissä on, kun isopropanolin mooliosuus on alle 0,3 mooliosuutta. Kirjallisuuden isopropanolin mooliosuuden ollessa alle 0,3 T,xy-diagrammin nestekäyrä antaa alemmat höyrystymislämpötilat kuin vastaava kokeellinen T,xy-diagrammi.



Kuvio 7. Isopropanolin ja veden muodostaman seoksen kokeellinen T,xy-diagrammi.

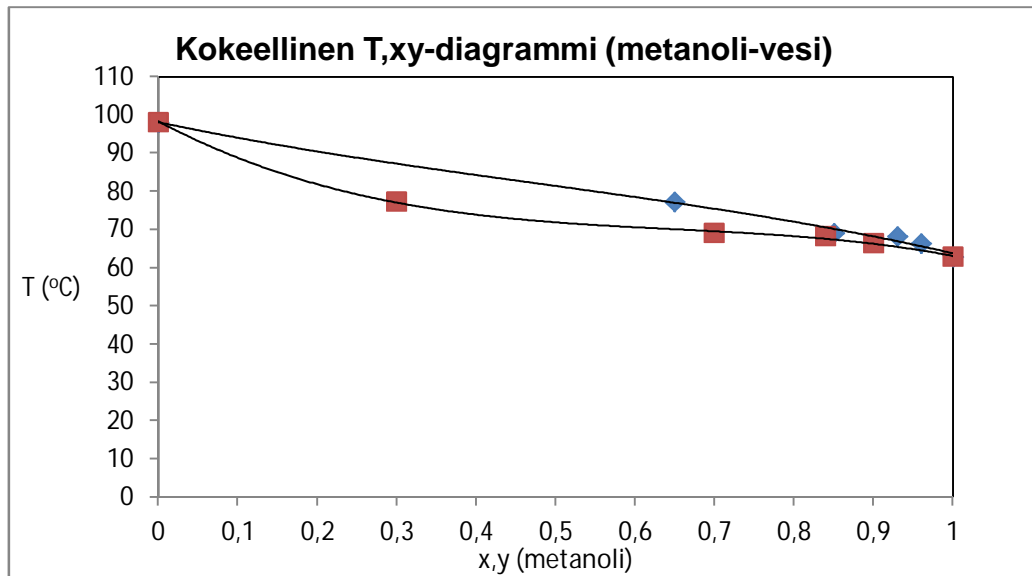


Kuvio 8. Isopropanolin ja veden muodostaman seoksen kirjallisuuden T,xy-diagrammi. [9, s.318-319]

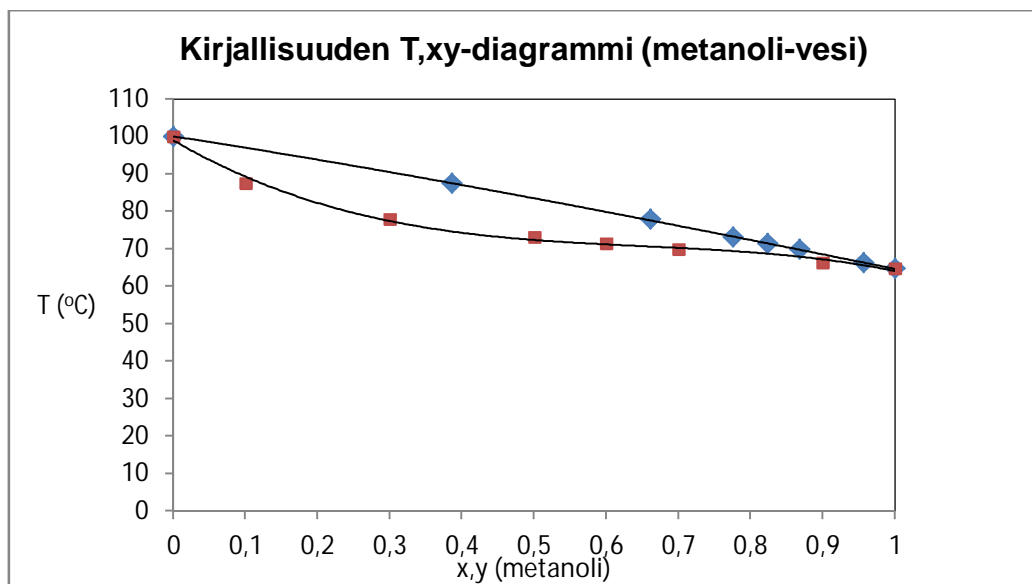
### 7.1.2 Metanoli-vesi

Kuvio 9 esittää metanoli-vesiseoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 10 samojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. Metanolin ja veden kiehumislämpötilat ovat

melko kaukana toisistaan ja muodostavat keskenään hiukan ideaalisesta poikkeavan seoksen. Molempien  $T,xy$ -diagrammien metanolin mooliosuutta nesteessä esittävät nestekäyrät ovat lähes samanmuotoiset. Kokeellinen höyrykäyrä sen sijaan antaa hiukan pienemmät kiehumislämpötilat metanolin mooliosuuden ollessa alle 0,5 verrattuna kirjallisuuden käyrään.



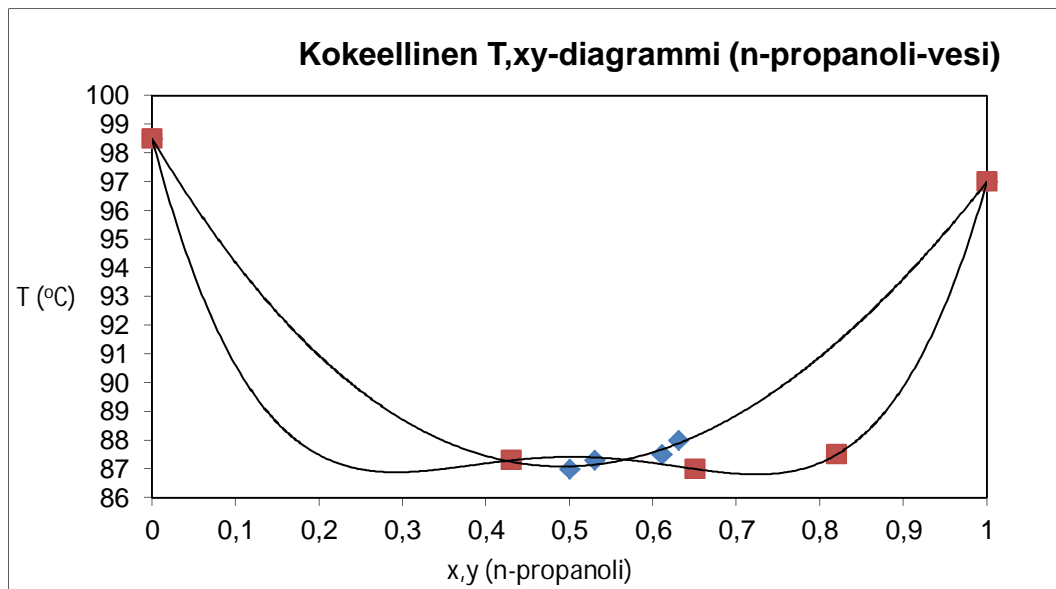
Kuvio 9. Metanolin ja veden muodostaman seoksen kokeellinen  $T,xy$ -diagrammi.



Kuvio 10. Metanolin ja veden muodostaman seoksen kirjallisuuden  $T,xy$ -diagrammi. [9, s.65]

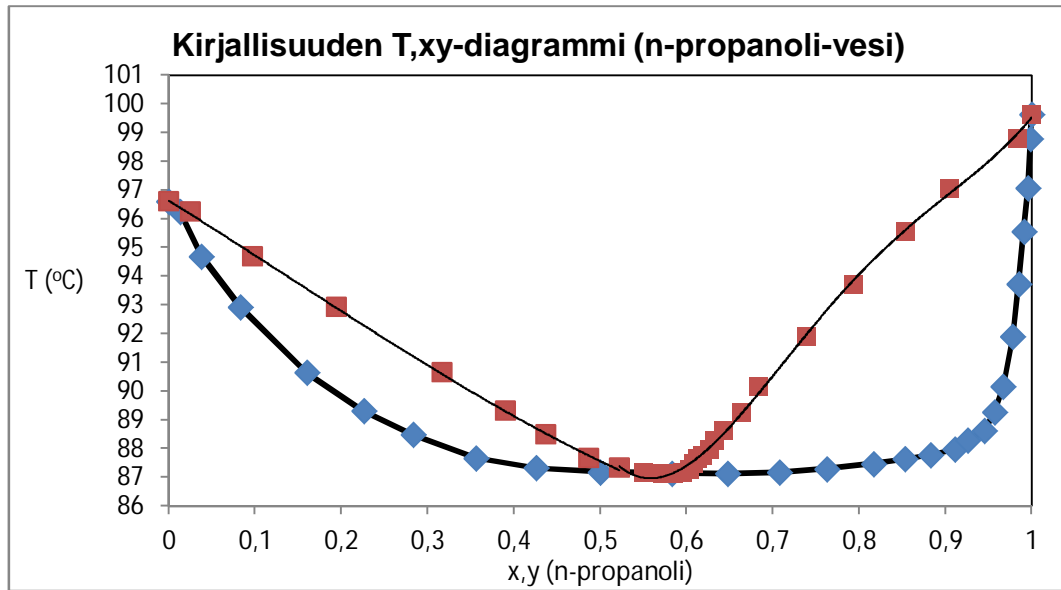
### 7.1.3 N-propanoli-vesi

Kuvio 11 esittää n-propanoli-vesiseoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 12 sa-  
mojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. N-propanolin kiehumispiste on hyvin  
lähellä veden kiehumispistettä, ja ne muodostavat keskenään minimikiehumispisteeat-  
seotroopin. Kokeellisesta T,xy-diagrammista ei voida tarkasti lukea atseotrooppipistet-  
tä, mutta voidaan todeta, että se muodostuu välille, jossa n-propanolin mooliosuus on  
0,4-0,55.



Kuvio 11. N-propanolin ja veden muodostaman seoksen kokeellinen T,xy-diagrammi.

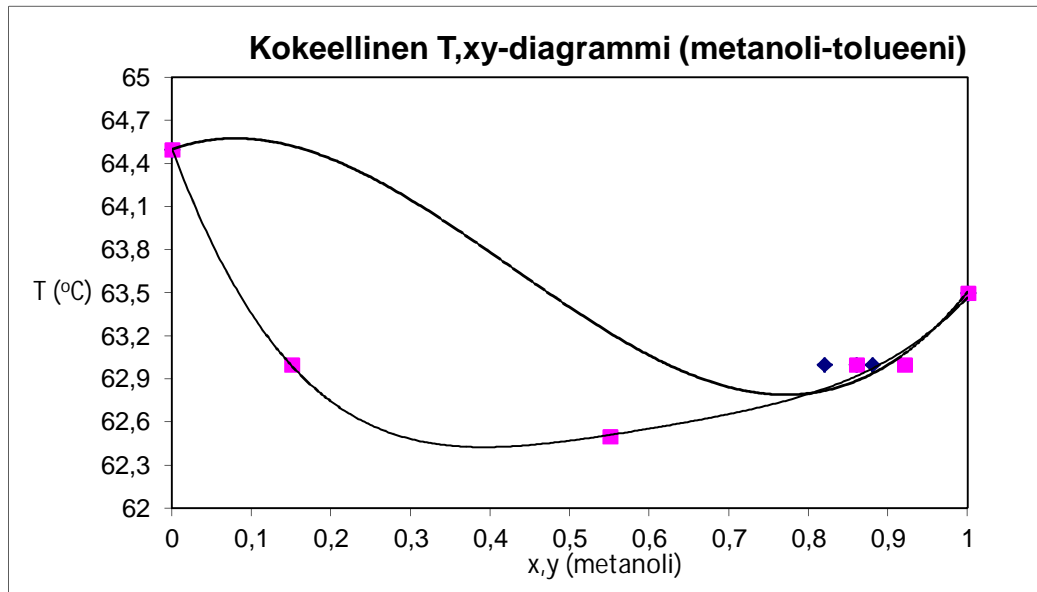




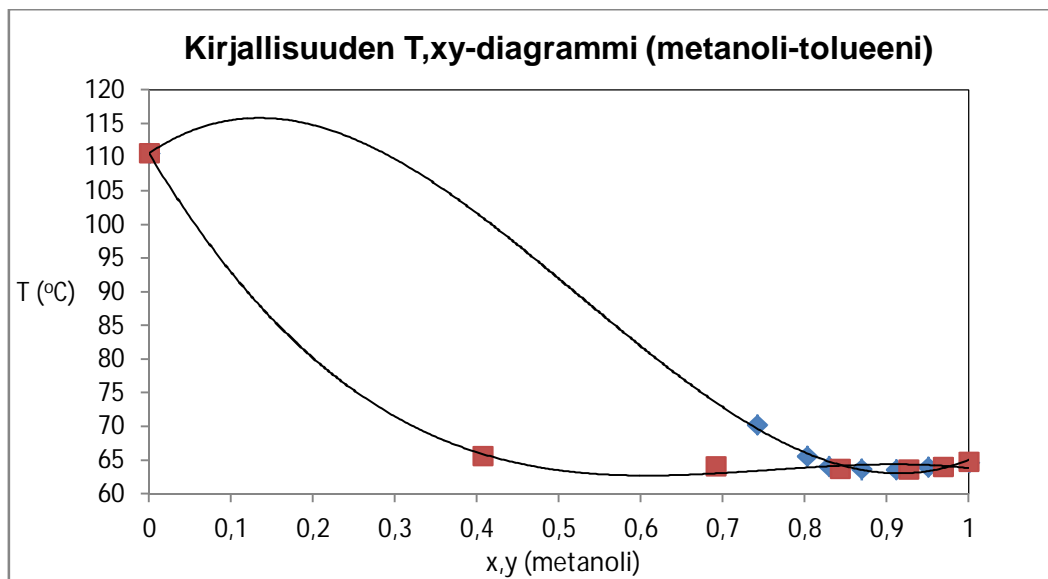
Kuvio 12. N-propanolin ja veden muodostaman seoksen kirjallisuuden T,xy-diagrammi. [9, s.301]

#### 7.1.4 Metanoli-tolueeni

Kuvio 13 esittää metanoli-tolueeniseoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 14 samojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. Metanolin ja tolueenin kiehumispisteet ovat melko lähellä toisiaan, ja ne muodostavat keskenään epäideaalisen liuoksen. Kokeellisessa T,xy-diagrammissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa metanolin neste- ja höyryfaasien mooliosuus on noin 0,8 ja kirjallisuuden T,xy-diagrammissa mooliosuuden ollessa noin 0,83.



Kuvio 13. Metanolin-tolueeniseoksen kokeellinen T,xy-diagrammi.

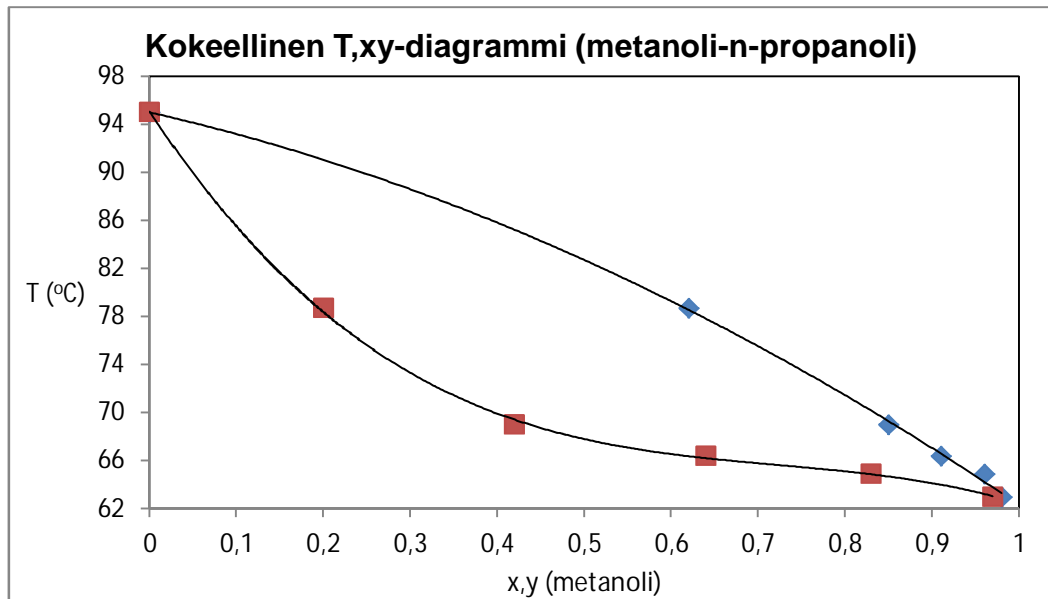


Kuvio 14. Metanoli-tolueeniseoksen kirjallisuuden T,xy-diagrammi. [10, s.268]

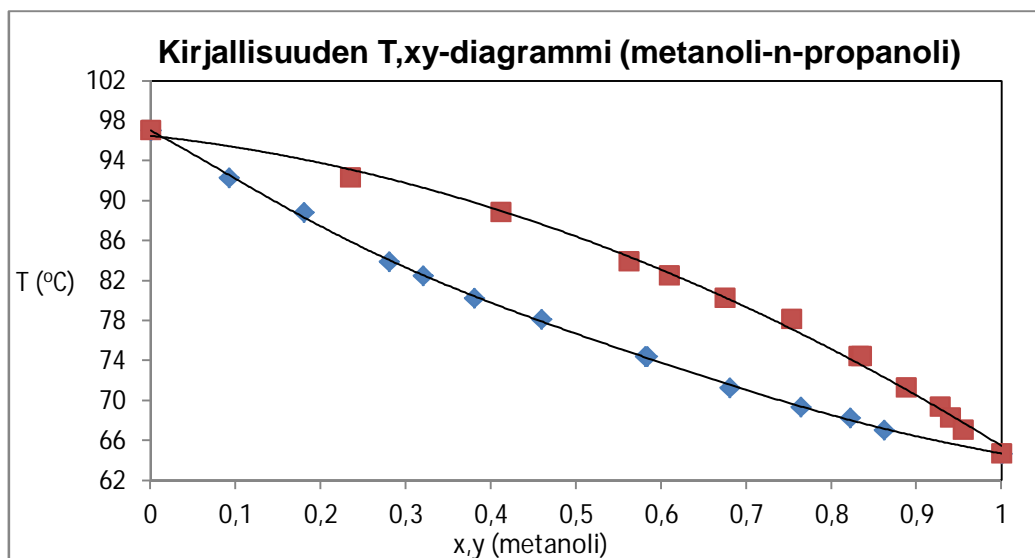
### 7.1.5 Metanoli-n-propanoli

Kuvio 15 esittää metanoli-n-propanoliseoksen muodostaman seoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 16 samojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. Metanolin ja n-propanolin kiehumispisteet ovat kaukana toisistaan, ja ne muodostavat keskenään

lähes ideaalisen liuoksen. Kirjallisuuden kuvaajan muoto poikkeaa hieman kokeellisesta kuvaajasta, mikä näkyy myös selvästi mittaustuloksista: kokeellisessa kuvaajassa metanolin neste- ja höyryfaasin mooliosuuden ollessa 0,4 vastaavat kiehumis- ja kastepistelämpötilat ovat 70 ja 88 °C, kun taas kirjallisuudessa samaa mooliosuutta vastaavat kiehumis- ja kastepistelämpötilat ovat 79 ja 90 °C.



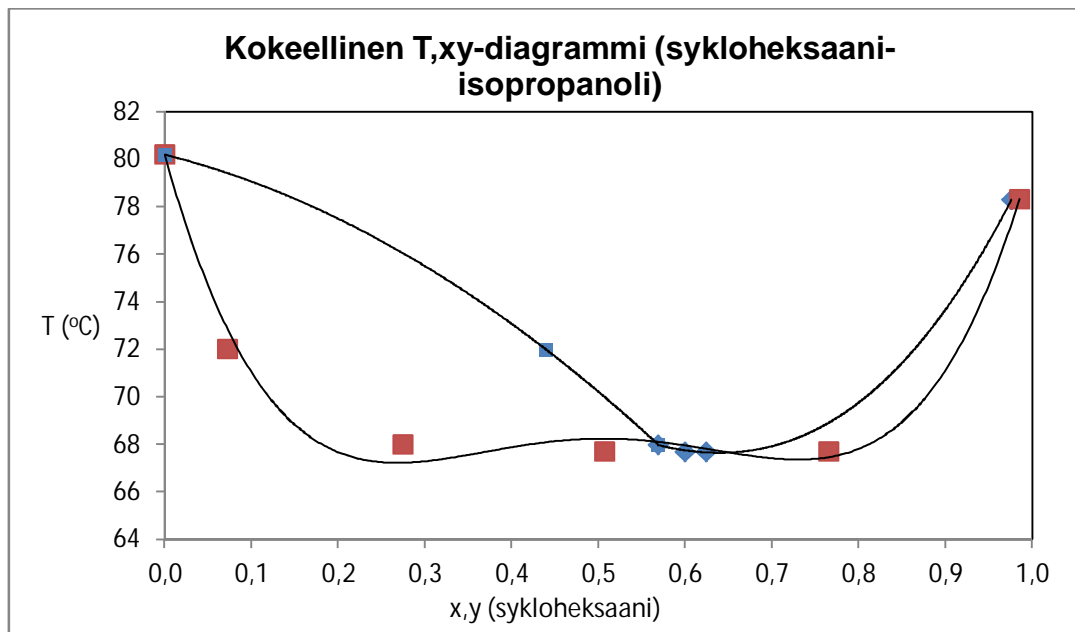
Kuvio 15. Metanoli-n-propanoliseoksen kokeellinen T,xy-diagrammi.



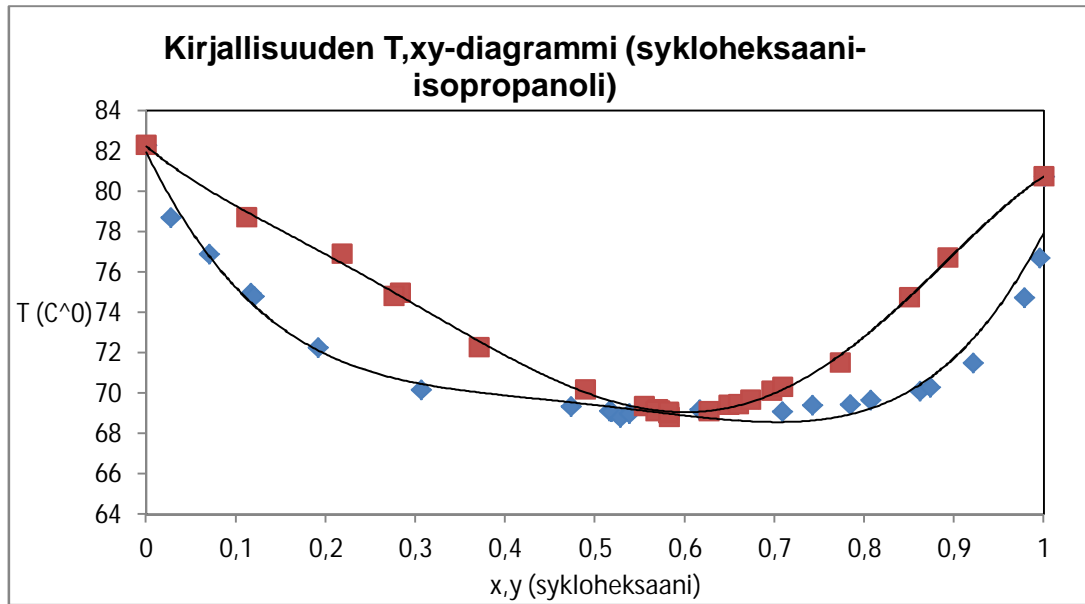
Kuvio 16. Metanoli-n-propanoliseoksen kirjallisuuden T,xy-diagrammi. [10, s.118]

### 7.1.6 Sykloheksaani-isopropanoli

Kuvio 17 esittää sykloheksaani-isopropanoliseoksen kokeellista T,xy-diagrammia ja kuvio 18 samojen aineparien kirjallisuuden T,xy-diagrammia. Sykloheksaanin ja isopropanolin ja kiehumispisteet ovat hyvin lähellä toisiaan, ja ne muodostavat keskenään hyvin epäideaalisen liuoksen. Molemmissa T,xy-diagrammissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa sykloheksaanin mooliosuus on 0,55-0,65.



Kuvio 17. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen kokeellinen T,xy-diagrammi.



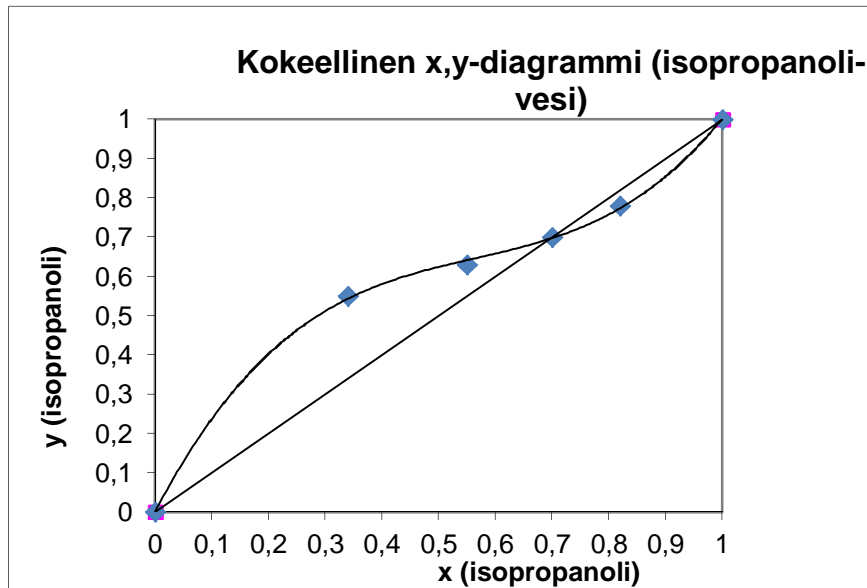
Kuvio 18. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen kirjallisuuden T,xy-diagrammi. [11]

## 7.2 Neste-höyrydiagrammit (x,y-diagrammit)

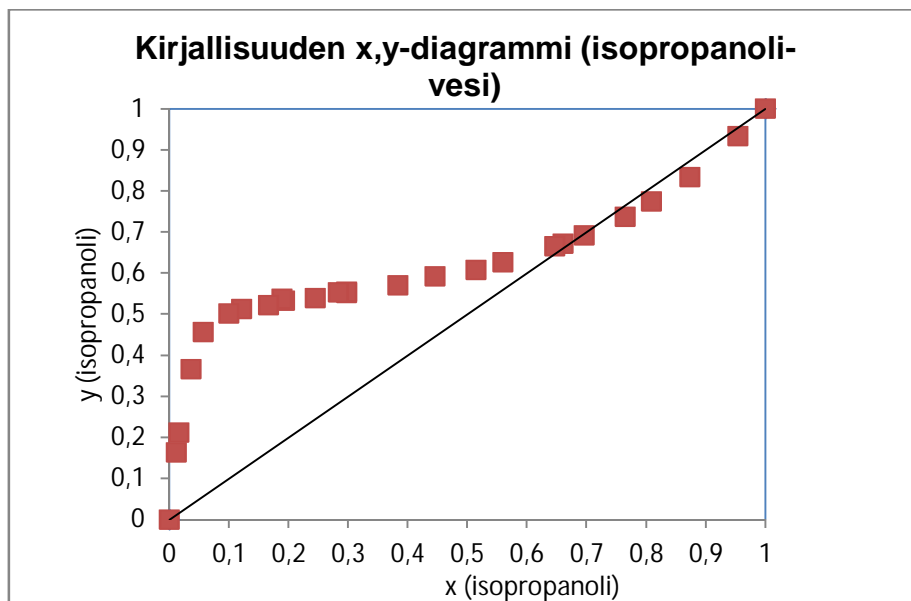
Seuraavassa on esitetty tutkittavien nesteseosten x,y-diagrammit, jotka kuvaavat seosten neste- ja höyryfaasin mooliosuuksien riippuvuutta tasapainotilanteessa. x,y-diagrammeista nähdään paremmin, miten aineen mooliosuudet neste- ja höyryfaasissa ovat riippuvaisia keskenään, ja pystytään lukemaan tarkemmin, missä pisteessä muodostuu atseotrooppi. Suorat on piirretty niin, että ensin muodostetaan diagonaalisuora pisteistä (0,0) pisteeseen (1,1) ja tämän jälkeen sovitetaan x- ja y-mittauspisteitä vastaava käyrä.

### 7.2.1 Isopropanoli-vesi

Kuviossa 19 on kokeellinen ja kuviossa 20 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää isopropanoli-vesiseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainotilanteessa. Kokeellisessa x,y-diagrammissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa isopropanolin neste- ja höyryfaasin mooliosuus on 0,7 ja kirjallisuuden x,y-diagrammissa mooliosuudella 0,75.



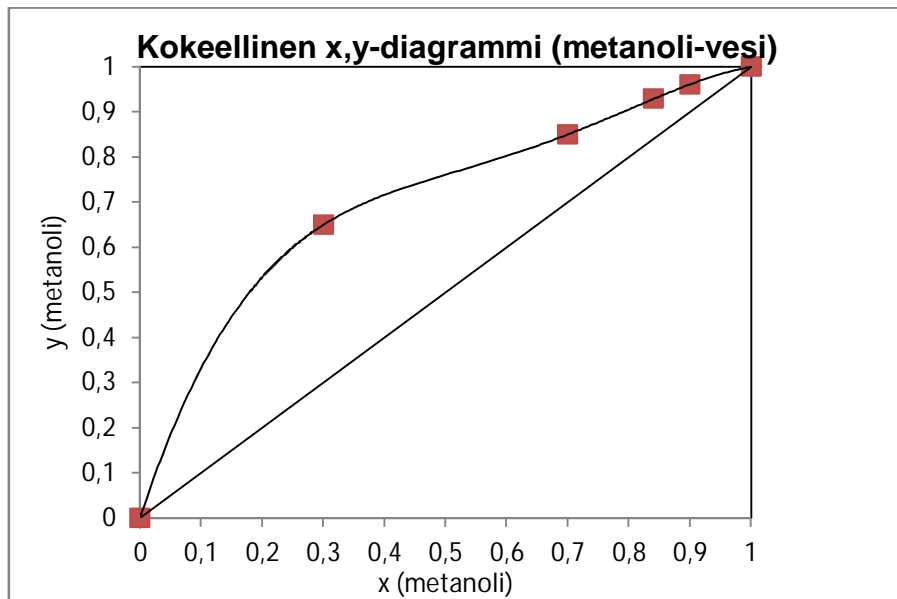
Kuvio 19. Isopropanoli-vesiseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.



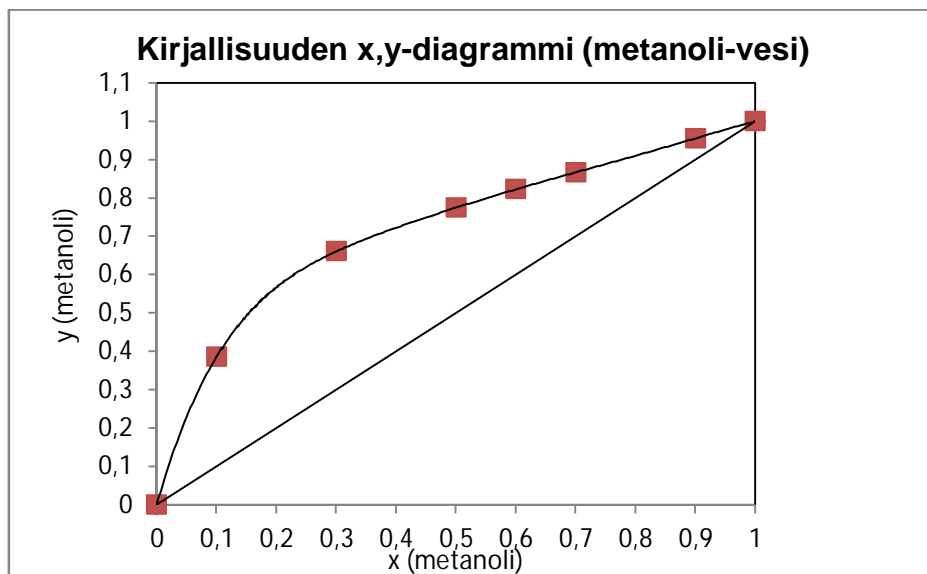
Kuvio 20. Isopropanoli-vesiseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [9, s.318-319]

### 7.2.2 Metanoli-vesi

Kuviossa 21 on kokeellinen ja kuviossa 22 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää metanoli-vesiseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainotilanteessa. Molemmat x,y-diagrammit ovat lähes samanmuotoiset.



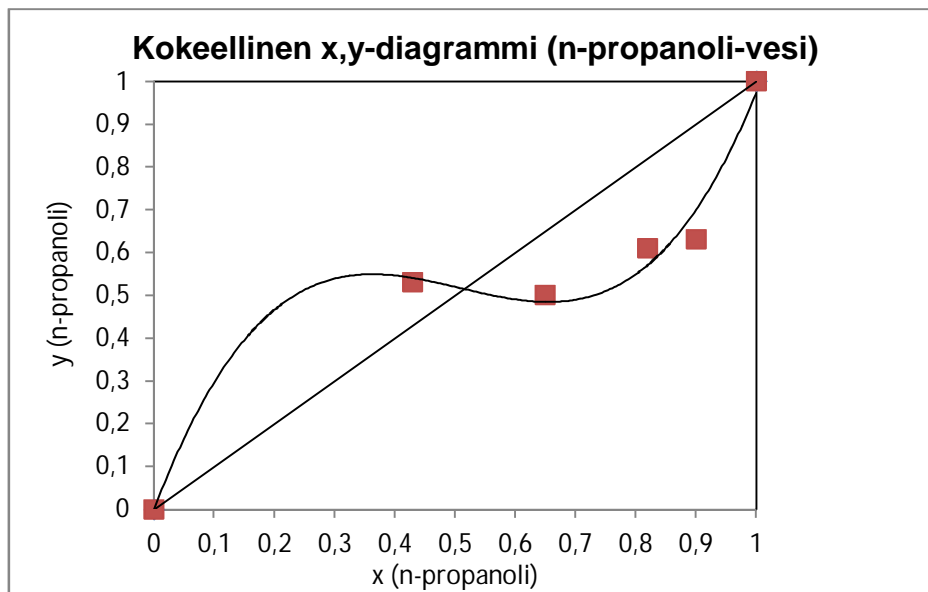
Kuvio 21. Metanoli-vesiseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.



Kuvio 22. Metanoli-vesiseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [9, s.65]

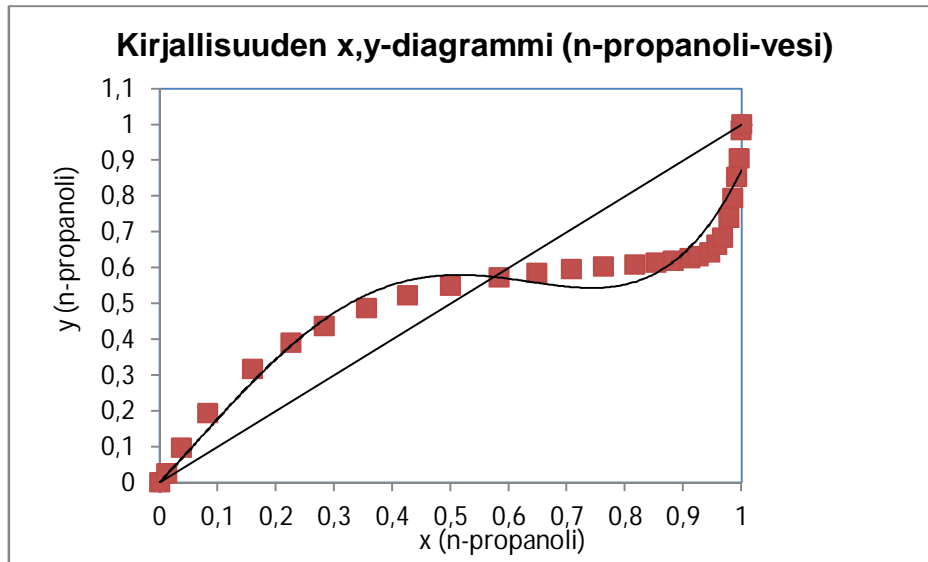
### 7.2.3 N-propanoli-vesi

Kuviossa 23 on kokeellinen ja kuviossa 24 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää n-propanoli-vesiseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainotilanteessa. Kokeellisissa x,y-diagrammissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa n-propanolin neste- ja höyryfaasin mooliosuus on 0,5 ja kirjallisuuden x,y-diagrammissa mooliosuudella 0,55.



Kuvio 23. N-propanoli-vesiseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.

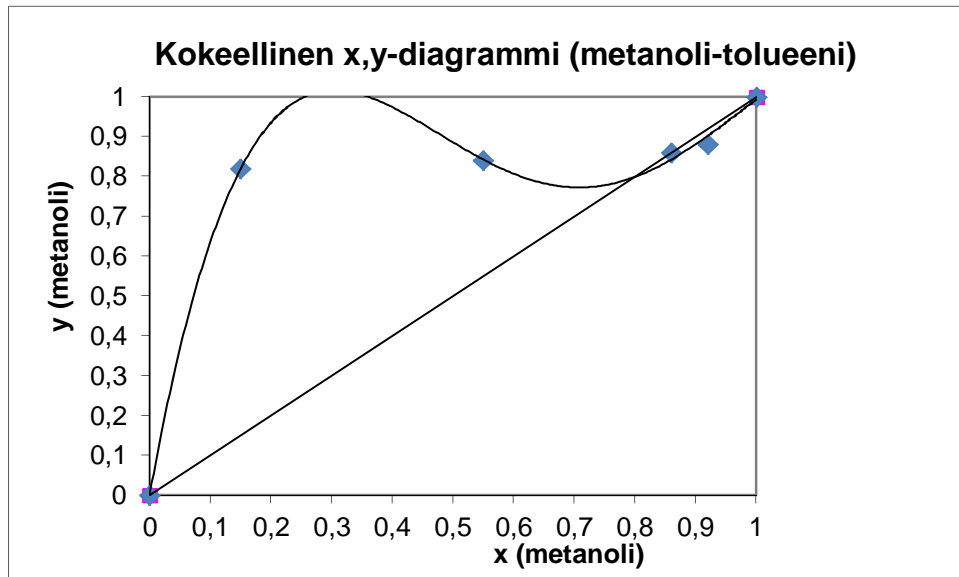




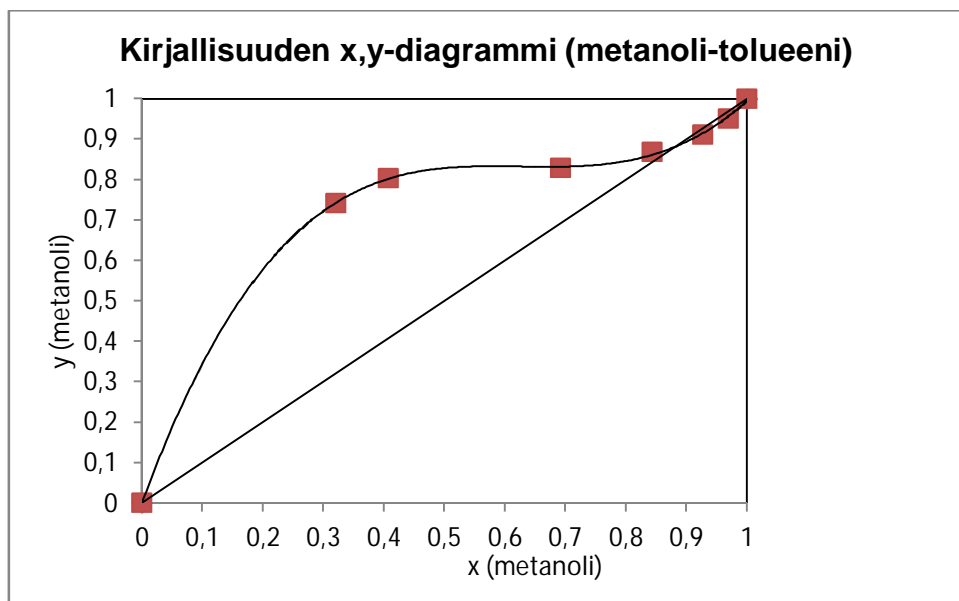
Kuvio 24. N-propanoli-vesiseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [9, s.301]

#### 7.2.4 Metanoli-tolueeni

Kuviossa 25 on kokeellinen ja kuviossa 26 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää metanoli-tolueeniseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainotilanteessa. Kokeellisessa x,y-diagrammissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa metanolin neste- ja höyryfaasin mooliosuus on 0,8 ja kirjallisuuden x,y-diagrammissa mooliosuudella 0,85.



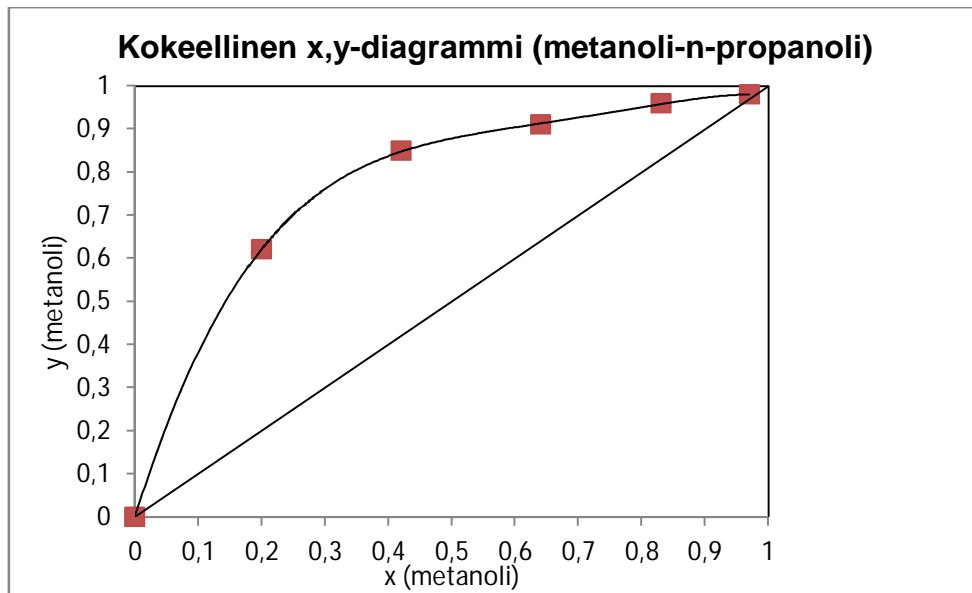
Kuvio 25. Metanoli-tolueeniseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.



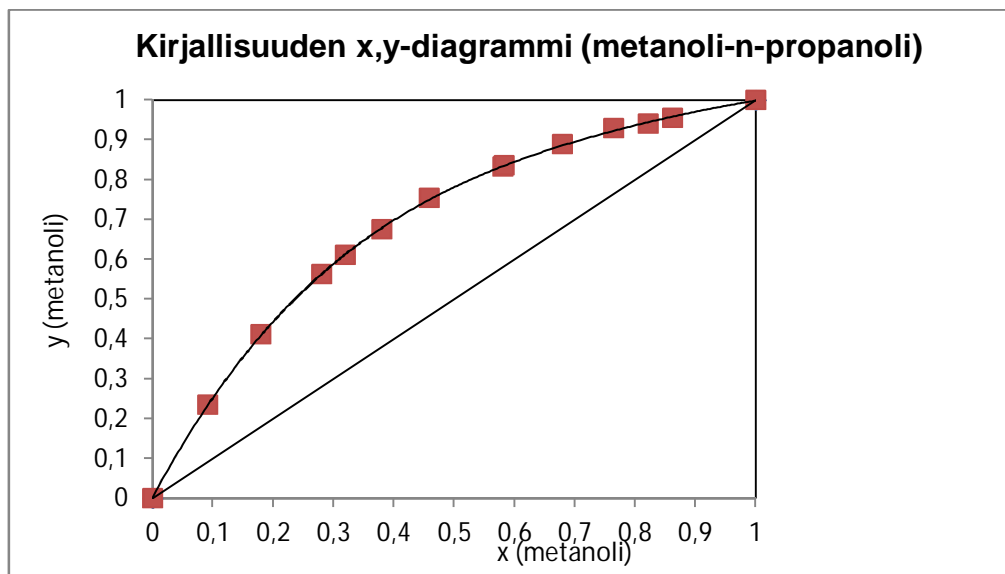
Kuvio 26. Metanolin-tolueeniseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [10, s.268]

### 7.2.5 Metanoli-n-propanoli

Kuviossa 27 on kokeellinen ja kuviossa 28 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää n-propanoli-metanoliseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainotilanteessa. Molemmat x,y-diagrammit ovat lähes samanmuotoiset.



Kuvio 27. Metanoli-n-propanoliseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.

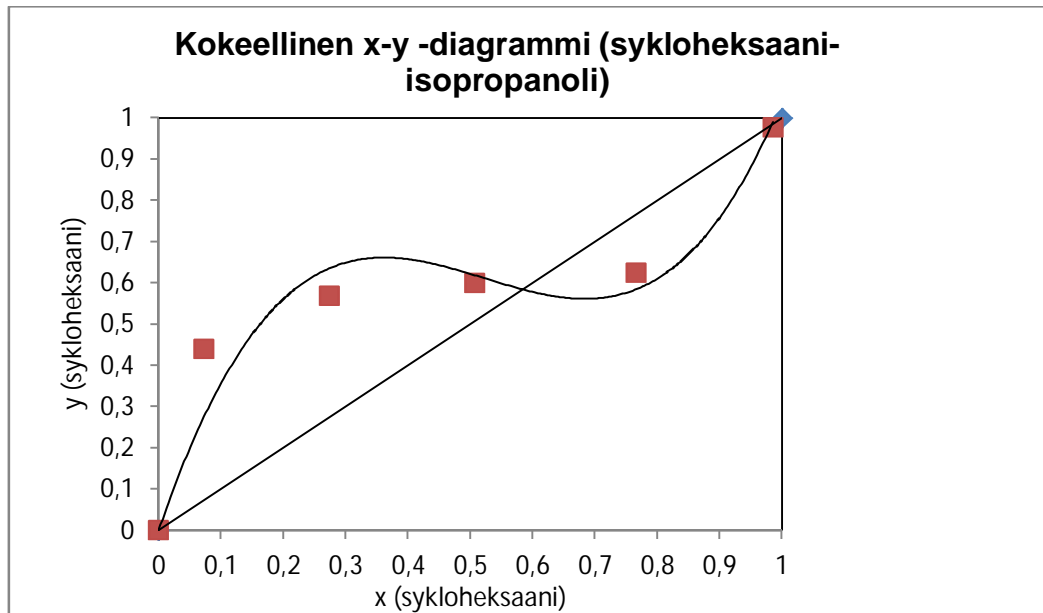


Kuvio 28. Metanoli-n-propanoliseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [10, s.118]

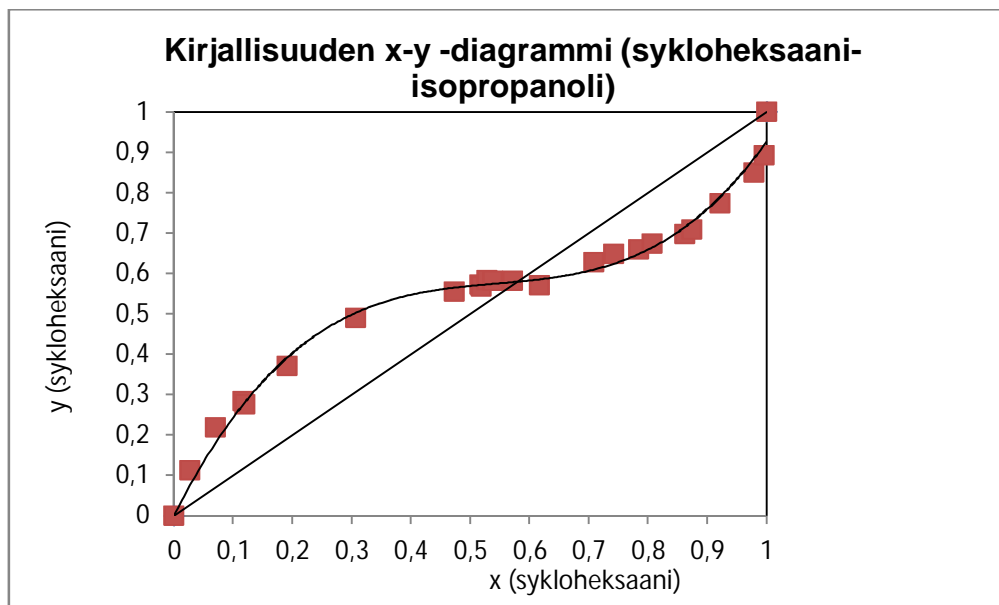
### 7.2.6 Sykloheksaani-isopropanoli

Kuviossa 29 on kokeellinen ja kuviossa 30 kirjallisuuden x,y-diagrammi, joka esittää sykloheksaani-isopropanoliseoksen neste- ja höyryfaasien mooliosuuksia tasapainoti-

lanteessa. Molemmissa x,y-diagrammeissa minimikiehumispisteatseotrooppi muodostuu kohdassa, jossa sykloheksaanin neste- ja höyryfaasin mooliosuus on 0,6.



Kuvio 29. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen kokeellinen x,y-diagrammi.



Kuvio 30. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen kirjallisuuden x,y-diagrammi. [11]

## 8 Tulosten yhteenveto

Insinööriyön suurin haaste oli määrittää tutkittavan seoksen tasapainotilanne tislauksen yhteydessä. Tislauslaitteisto oli suunniteltu ideaalisten nesteseosten tislamiseen, joissa aineparien lämpötilaerot ovat tarpeeksi suuret. Atseotrooppisia seoksia tislattaessa oli hankala määrittää tasapainotilanteen kiehumislämpötila, sillä mittarin lämpötila-asteikko saattoi vakioitua tiettyyn lämpötilaan ja 15-20 minuutin välein se saattoi nousta useita kertoja 0,1-0,2 °C:n lämpötilamuutoksen verran.

Ideaalisista tai lähes ideaalisista seoksista parhaiten onnistui metanolin ja veden muodostaman seoksen kiehumispistediagrammit, sillä aineet liukenevat toisiinsa lähes kaikissa suhteissa ja niiden kiehumispisteet ovat kauimpana toisistaan. Hankalinta oli määrittää n-propanolin ja veden muodostaman seoksen kiehumispistediagrammit, sillä aineiden kiehumispisteet ovat hyvin lähellä toisiaan ja seos on hyvin epäideaalinen.

Atseotrooppisista seoksista parhaiten onnistui isopropanoli-vesiseoksen kiehumispistediagrammi. Molempien aineiden kiehumispisteet ovat riittävän kaukana toisistaan, mikä helpotti tasapainotilanteen määrittämistä. Hankalinta oli määrittää sykloheksaanin ja isopropanolin muodostaman seoksen kiehumispistediagrammi, sillä aineiden kiehumispisteet olivat liian lähellä toisiaan. Atseotrooppisten seosten kiehumispistediagrammien tarkkuutta voidaan parantaa tekemällä lisää tislattavia seoksia eri seossuhteilla.

## Lähteet

- 1 Atkins P., dePaula J. 2006. Physical Chemistry. Oxford. Oxford University Press.
- 2 Atkins, Peter. 2005. Elements of Physical Chemistry. 4th edition. W.H. Freeman.
- 3 Cox, Michael M. 2005. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th edition. W.H. Freeman.
- 4 McMurry, John. 2010. Organic Chemistry. 8th edition. Cengage Learning.
- 5 David R. Lide. 2009. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th version. CRC Press.
- 6 Refractive index. WWW-dokumentti. [http://www.fpharm.uniba.sk/fileadmin/user\\_upload/english/Fyzika/Refractive\\_index.pdf](http://www.fpharm.uniba.sk/fileadmin/user_upload/english/Fyzika/Refractive_index.pdf). Luettu 25.4.2012.
- 7 Physical Chemistry Lecture: phasediagramms. WWW-dokumentti. <http://faculty.smu.edu/whorsthe/PC1et6.pdf>. Luettu 27.4.2012.
- 8 Seoksen neste-höyrytasapaino. WWW-dokumentti. [https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kema230/Ohjeet/tyo12/tyo12\\_072009.pdf/view](https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kema230/Ohjeet/tyo12/tyo12_072009.pdf/view). Luettu 26.4.2012.
- 9 Gemhling, J., Onken U., Arl W. 1988. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Aqueous Organic Systems. Chemistry Data Series. Frankfurt.
- 10 Gemhling, J., Onken U., Arl W. 1988. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxyl Compounds: Alcohols. Chemistry Data Series. Frankfurt.
- 11 Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data (Queryable database). Chemical Engineering Research Information Center. WWW-dokumentti. <http://www.cheric.org/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=4115>. Luettu 20.5.2012.

## Mittauspöytäkirja: T,xy- ja x,y-diagrammit

Liitteessä 1 on esitelty taulukoidut mittaustulokset ja kirjallisuusarvot kahden aineen muodostamien seosten T,xy- ja x,y-diagrammeja varten.

Taulukko 2. Isopropanoli-vesiseoksen isopropanolin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

	<b>y (isopropanoli)</b>	<b>Tisle n_D</b>	<b>T (C^0)</b>
1.näyte	1	1.37741	80.9
2.näyte	0.70	1.377458	80
3.näyte	0.63	1.377474	80.3
4.näyte	0.78	1.377506	80.4
5.näyte	0.55	1.377101	81
6.näyte	0	1.342722	99
	<b>x (isopropanoli)</b>	<b>Kolvi n_D</b>	
1.näyte	1	1.377402	
2.näyte	0.70	1.375773	
3.näyte	0.55	1.368181	
4.näyte	0.82	1.357135	
5.näyte	0.34	1.337958	
6.näyte	0	1.333207	

Taulukko 3. Isopropanoli-vesiseoksen isopropanolin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [9, s. 318-319]

<b>T (°C)</b>	<b>x (isopropanoli)</b>	<b>y (isopropanoli)</b>
82.2	1	1
81.48	0.9535	0.9325
80.7	0.8725	0.834
80.37	0.809	0.7745
80.23	0.765	0.737
80.11	0.6955	0.6915
80.16	0.6605	0.6715
80.15	0.646	0.6645
80.31	0.559	0.6255
80.38	0.5145	0.6075
81.62	0.245	0.539
81.75	0.1935	0.532
81.58	0.1895	0.5375
84.57	0.057	0.4565
88.05	0.0365	0.3655
93.4	0.016	0.2115
95.17	0.0115	0.163
100	0	0

Taulukko 4. Metanoli-vesiseoksen metanolin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

	<b>y (metanoli)</b>	<b>Tisle n_D</b>	<b>T (°C)</b>
1.näyte	1	1.329077	62.9
2.näyte	0.96	1.331154	66.3
3.näyte	0.93	1.331532	68.2
4.näyte	0.85	1.333551	69
5.näyte	0.65	1.339592	77.2
6.näyte	0	1.332484	98.1
	<b>x (metanoli)</b>	<b>Kolvi n_D</b>	
1.näyte	1	1.329618	
2.näyte	0.9	1.332342	
3.näyte	0.84	1.335043	
4.näyte	0.7	1.338993	
5.näyte	0.3	1.342171	
6.näyte	0	1.332352	

Taulukko 5. Metanoli-vesiseoksen metanolin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [9, s. 65]

<b>T (°C)</b>	<b>x (metanoli)</b>	<b>y (metanoli)</b>
100	0	0
87.4	0.1	0.386
77.9	0.3	0.661
73.1	0.5	0.775
71.3	0.6	0.823
69.8	0.7	0.8673
66.3	0.9	0.956
64.7	1	1



Taulukko 6. N-propanoli-vesiseoksen n-propanolin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

	<b>y (n-propanoli)</b>	<b>Tisle n_D</b>	<b>T (°C)</b>
1.näyte	1	1.384472	97
2.näyte	0.5	1.381253	87
3.näyte	0.53	1.380115	87.3
4.näyte	0.61	1.381002	87.5
5.näyte	0.63	1.381274	88
6.näyte	0	1.333592	98.5
	<b>x (n-propanoli)</b>	<b>Kolvi n_D</b>	
1.näyte	1	1.385433	
2.näyte	0.65	1.383254	
3.näyte	0.43	1.377043	
4.näyte	0.82	1.356700	
5.näyte	0.9	1.340751	
6.näyte	0	1.333716	

Taulukko 7. N-propanoli-vesiseoksen n-propanolin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [9, s. 301]

<b>T (°C)</b>	<b>x (n-propanoli)</b>	<b>y (n-propanoli)</b>
96.6	0	0
96.25	0.013	0.025
94.69	0.038	0.097
92.92	0.083	0.194
90.64	0.16	0.317
89.31	0.226	0.39
88.48	0.283	0.437
87.67	0.356	0.487
87.32	0.426	0.522
87.18	0.5	0.55
87.13	0.583	0.572
87.12	0.648	0.585
87.17	0.708	0.595
87.29	0.763	0.603
87.47	0.817	0.608
87.63	0.853	0.613
87.78	0.883	0.619
88.62	0.945	0.643
89.26	0.957	0.663
90.15	0.967	0.683
91.91	0.978	0.739
93.72	0.985	0.794
95.56	0.991	0.854
97.08	0.996	0.905
98.8	0.999	0.984
99.63	1	1

Taulukko 8. Metanoli-tolueeniseoksen metanolin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

	<b>y (metanoli)</b>	<b>Tisle n_D</b>	<b>T (°C)</b>
1.näyte	1	1.329110	63.5
2.näyte	0.88	1.367350	63
3.näyte	0.86	1.378540	63
4.näyte	0.84	1.380866	62.5
5.näyte	0.82	1.385808	63
6.näyte	0		64.5
	<b>x (metanoli)</b>	<b>Kolvi n_D</b>	
1.näyte	1	1.330413	
2.näyte	0.92	1.359110	
3.näyte	0.86	1.374523	
4.näyte	0.55	1.445121	
5.näyte	0.15	1.490641	
6.näyte	0	1.496994	

Taulukko 9. Metanolin-tolueeniseoksen metanolin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [10, s. 268]

<b>T (°C)</b>	<b>y (metanoli)</b>	<b>x (metanoli)</b>
110.6	0	0
70.25	0.742	0.32
65.58	0.803	0.407
64.1	0.829	0.692
63.67	0.869	0.843
63.62	0.911	0.927
63.94	0.95	0.969
64.7	1	1

Taulukko 10. Metanoli-n-propanoliseoksen metanolin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

	<b>y (metanoli)</b>	<b>Tisle n_D</b>	<b>T (°C)</b>
1.näyte	0	1.385302	95
2.näyte	0.62	1.35919	78.7
3.näyte	0.85	1.341041	69
4.näyte	0.91	1.335147	66.4
5.näyte	0.96	1.331733	64.9
6.näyte	0.98	1.328781	63
	<b>x (metanoli)</b>	<b>Kolvi n_D</b>	
1.näyte	0	1.385228	
2.näyte	0.2	1.379453	
3.näyte	0.42	1.368326	
4.näyte	0.64	1.356075	
5.näyte	0.83	1.342563	
6.näyte	0.97	1.329095	

Taulukko 11. Metanoli-n-propanoliseoksen metanolin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [10, s. 118]

<b>T (°C)</b>	<b>x (metanoli)</b>	<b>y (metanoli)</b>
97.1	0	0
92.3	0.092	0.235
88.88	0.18	0.412
83.9	0.28	0.562
82.53	0.32	0.61
80.25	0.38	0.675
78.15	0.459	0.753
74.46	0.581	0.832
74.42	0.583	0.835
71.28	0.68	0.888
69.4	0.764	0.928
68.3	0.822	0.94
67.08	0.862	0.955
64.7	1	1

Taulukko 12. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen sykloheksaanin kokeelliset x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T.

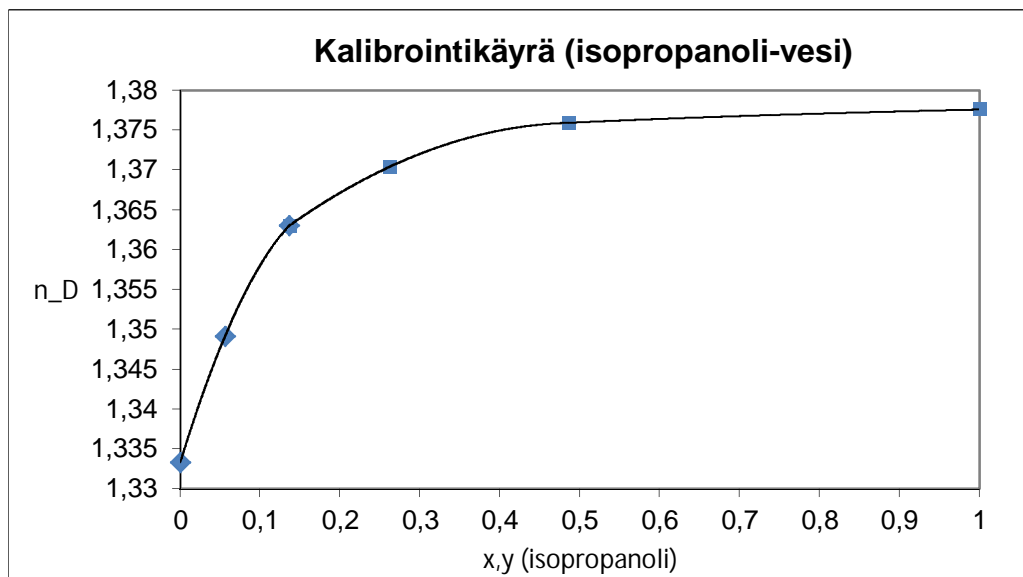
	<b>y (sykloheksaani)</b>	<b>TisleTD</b>	<b>T (°C)</b>
1.näyte	0	1.377582	80.2
2.näyte	0.440	1.399681	72
3.näyte	0.569	1.406027	68
4.näyte	0.600	1.407546	67.7
5.näyte	0.624	1.408731	67.7
6.näyte	0.976	1.426024	78.3
	<b>x (sykloheksaani)</b>	<b>KolviTD</b>	
1.näyte	0	1.377304	
2.näyte	0.072	1.381649	
3.näyte	0.274	1.391571	
4.näyte	0.507	1.402996	
5.näyte	0.766	1.41569	
6.näyte	0.985	1.426488	

Taulukko 13. Sykloheksaani-isopropanoliseoksen sykloheksaanin kirjallisuuden x,y-arvot ja vastaavat kiehumislämpötilat T. [11]

<b>T (°C)</b>	<b>x (sykloheksaani)</b>	<b>y (sykloheksaani)</b>
82.3	0	0
78.7	0.027	0.112
76.9	0.07	0.218
75.0	0.116	0.283
74.8	0.12	0.276
72.3	0.191	0.371
70.2	0.306	0.489
69.4	0.473	0.555
69.2	0.616	0.57
69.1	0.516	0.572
69.1	0.518	0.568
68.8	0.528	0.583
69.0	0.538	0.582
69.1	0.571	0.582
69.1	0.708	0.627
69.4	0.742	0.649
69.5	0.784	0.66
69.7	0.807	0.673
70.1	0.862	0.697
70.3	0.873	0.709
71.5	0.921	0.773
74.7	0.978	0.85
76.7	0.995	0.893
80.7	1	1

## Kalibrintikäyrät

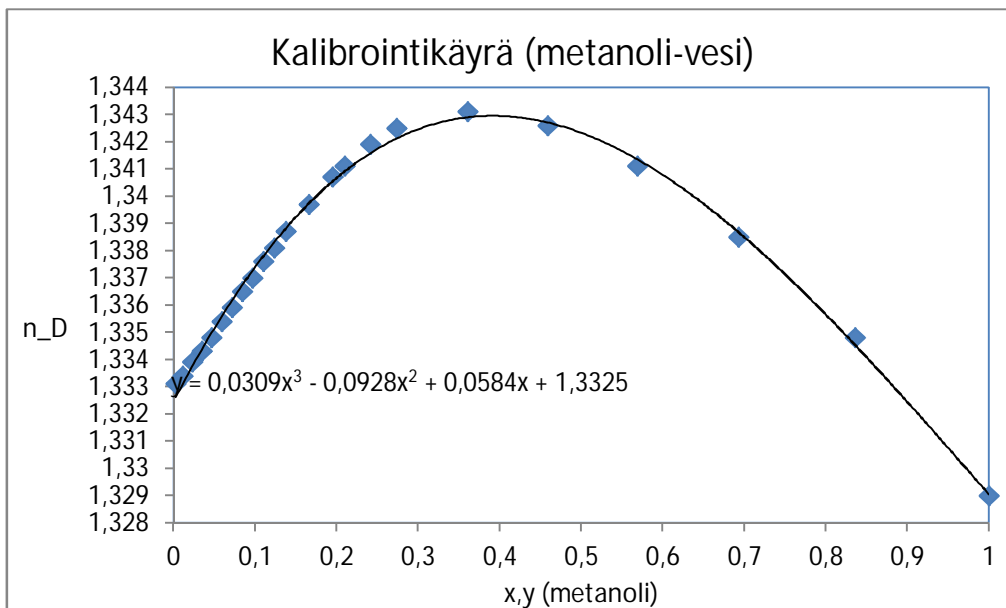
Liitteessä 2 on esitetty tutkittavien nesteseosten kalibrintikäyrät ja niitä vastaavat kokeelliset mittausravot tai kirjallisuusarvot.



Kuvio 31. Isopropanoli-vesiseoksen kokeellinen kalibrintikäyrä.

Taulukko 14. Isopropanolin mooliosuudet ja mitatut taitekertoimet isopropanoli-vesiseoksessa.

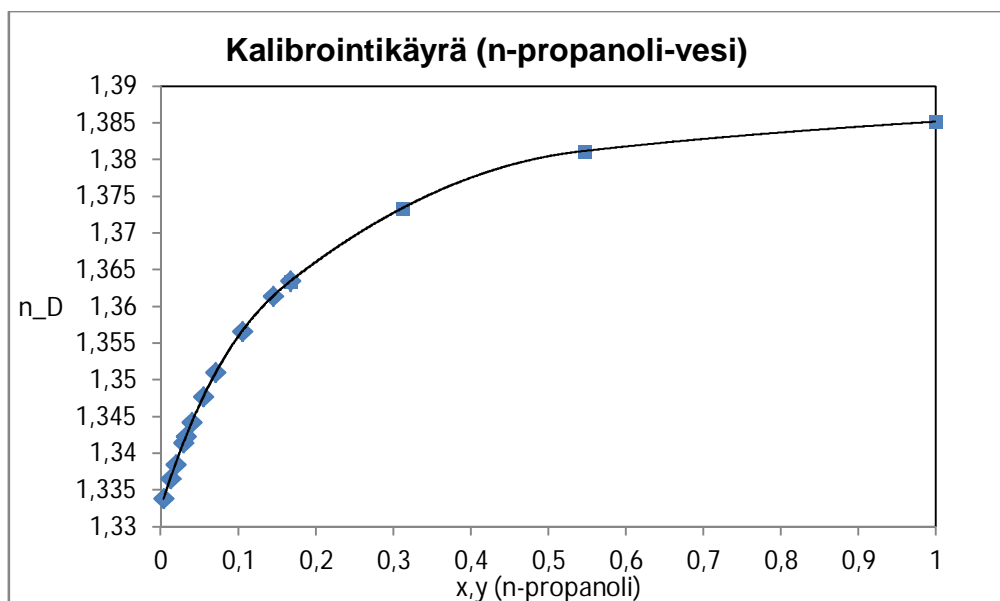
Isopropanoli (mol-osuus)	taitekerroin n_D
1	1.377594
0.486	1.375924
0.262	1.370401
0.1363	1.363005
0.0558	1.34910
0	1.333276



Kuvio 32. Metanoli-vesiseoksen kirjallisuuden kalibrointikäyrä. [5, s. 1217-1218]

Taulukko 15. Metanolin mooliosuudet ja vastaavat kirjallisuuden taitekertoimet metanoli-vesiseoksessa. [5, s. 1217-1218]

n_D	Metanoli (mol-osuus)
1.3331	0.002831
1.3334	0.011398
1.3339	0.022997
1.3343	0.034804
1.3348	0.046823
1.3354	0.059062
1.3359	0.071525
1.3365	0.084219
1.337	0.09715
1.3376	0.110325
1.3381	0.123752
1.3387	0.137437
1.3397	0.165613
1.3407	0.194917
1.3411	0.210013
1.3419	0.24114
1.3425	0.273579
1.3431	0.360989
1.3426	0.458692
1.3411	0.56862
1.3348	0.835642
1.329	1

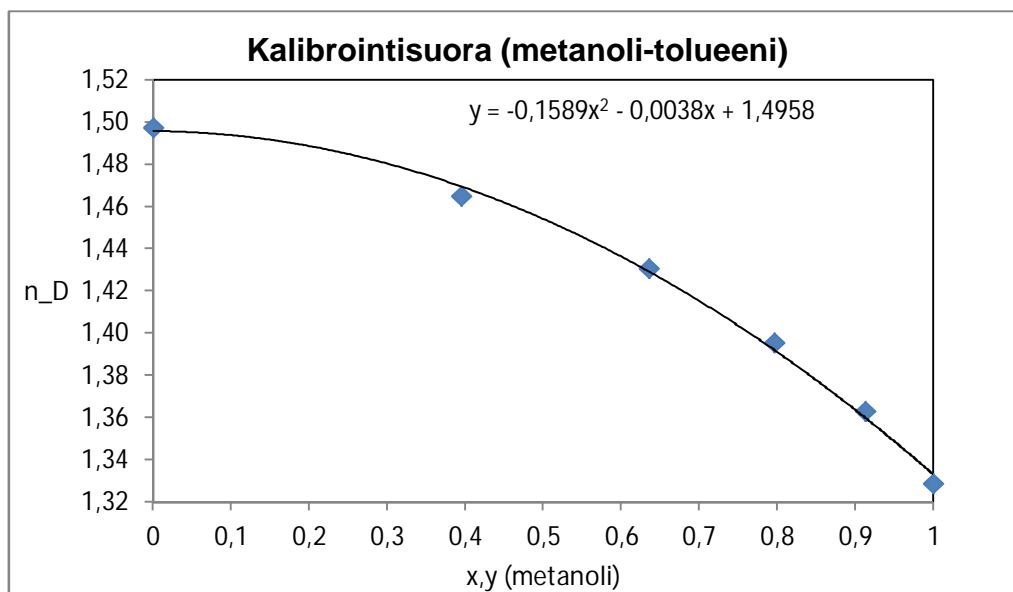


Kuvio 33. N-propanoli-vesiseoksen kirjallisuuden kalibrointikäyrä. [5, s. 1222-1223]

Taulukko 16. N-propanolin mooliosuudet ja vastaavat kirjallisuuden taitekerroimet n-propanoli-vesiseoksessa.

[5, s.1222-1223]

<b>N-propanoli (mol-osuus)</b>	<b>taitekerroin n_D</b>
0.003	1.3339
0.012	1.3366
0.019	1.3385
0.029	1.3414
0.032	1.3423
0.039	1.3442
0.054	1.3477
0.070	1.351
0.105	1.3566
0.144	1.3614
0.167	1.3635
0.311	1.3734
0.546	1.3812
1	1.3852

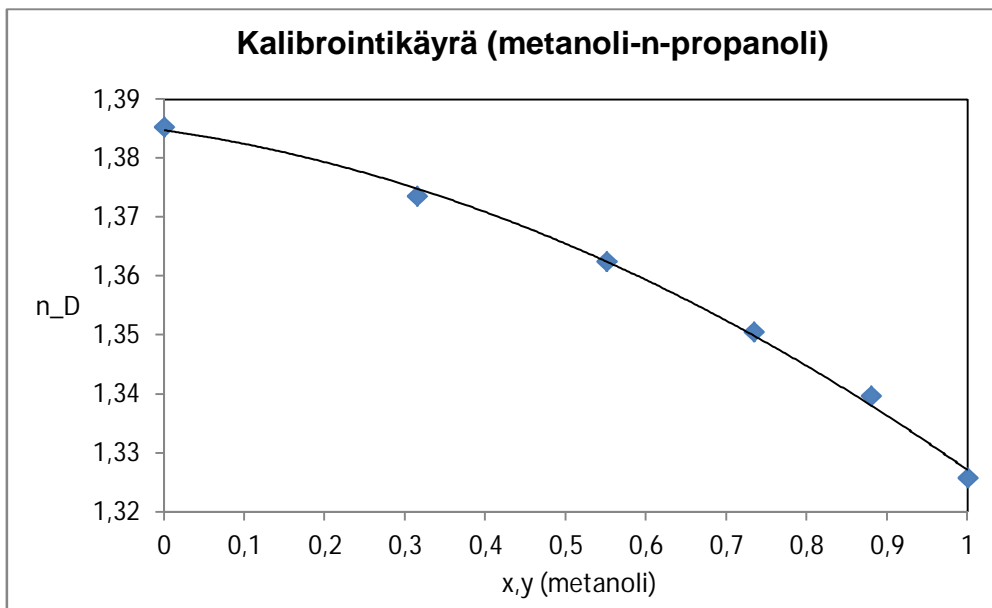


Kuvio 34. Metanoli-tolueeniseoksen kokeellinen kalibrointikäyrä.

Taulukko 17. Metanolin mooliosuudet ja mitatut taitekertoimet metanoli-tolueeniseoksessa.

Metanoli (mol-osuus)	taitekerroin n_D
1	1.328670
0.912	1.362830
0.796	1.395534
0.635	1.430639
0.394	1.464862
0	1.497163

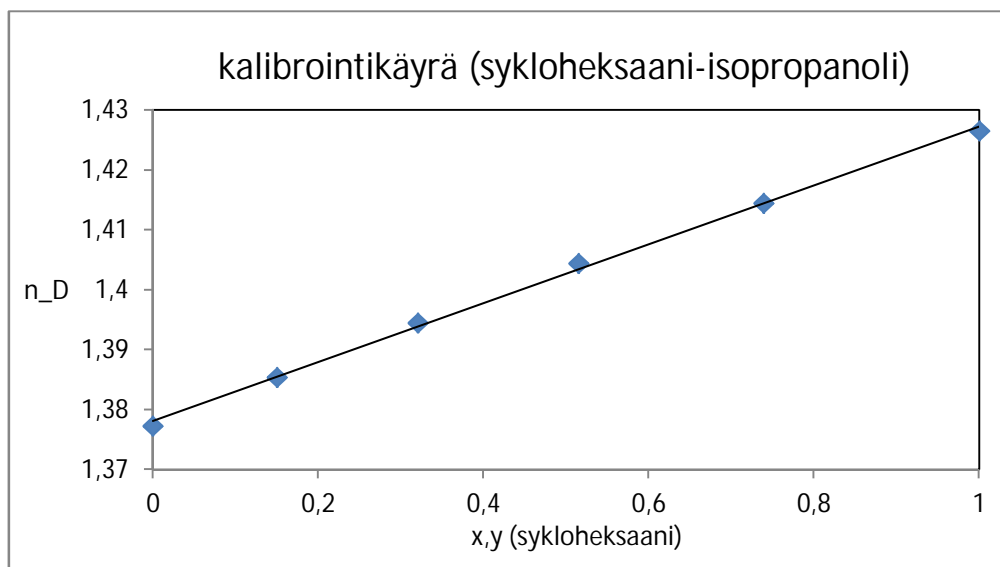




Kuvio 35. Metanoli-n-propanoliseoksen kokeellinen kalibrintikäyrä.

Taulukko 18. Metanolin mooliosuudet ja mitatut taitekerroimet metanoli-n-propanoliseoksessa.

Metanoli (mol-osuus)	taitekerroin n_D
0	1.385314
0.314	1.373598
0.550	1.362516
0.733	1.350495
0.880	1.33964
1	1.325741



Kuvio 36. Sykloheksaanin-isopropanoliseoksen kokeellinen kalibrointikäyrä.

Taulukko 19. Sykloheksaanin moliosuudet ja mitatut taitekertoimet sykloheksaani-isopropanoliseoksessa.

sykloheksaani (mol-osuus)	n_D
0	1,377295
0,150	1,385405
0,320	1,39449
0,514	1,404382
0,738	1,414481
1	1,426518