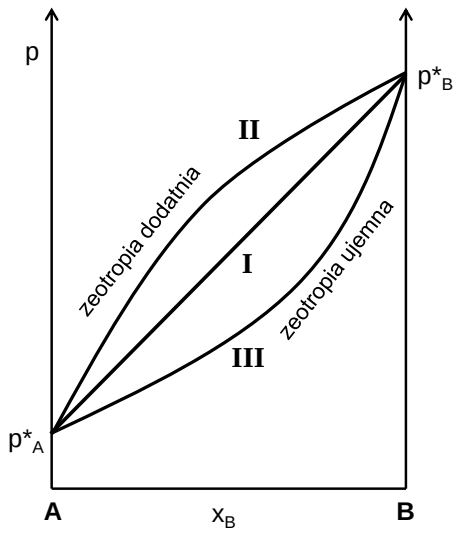
WYZNACZANIE KRZYWYCH RÓWNOWAGOWYCH CIECZ-PARA DLA ROZTWORÓW DOSKONAŁYCH

WSTĘP

Prężność pary nad ciekłym roztworem może być przedstawiona w postaci następujących zasadniczych typów krzywych. W układzie współrzędnych p = f(x) (Rys.1.), na osi odciętych odłożony jest ułamek molowy składnika (x_B), zaś na osi rzędnych - sumaryczna prężność pary nad roztworem.

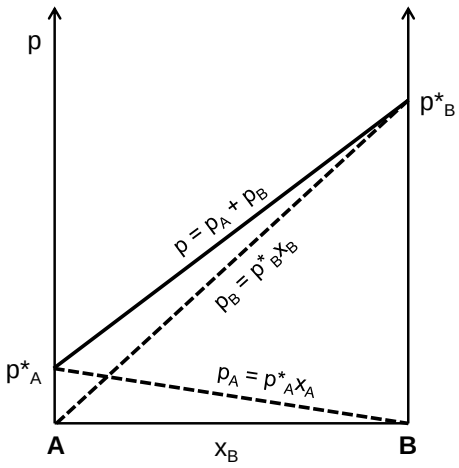


Rys.1. Typy krzywych równowagowych ciecz-para w układzie p = f(x).

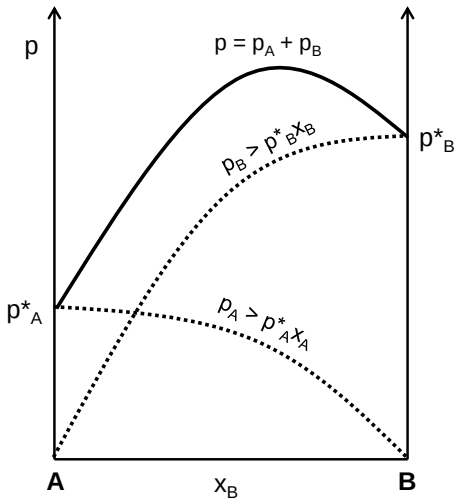
Typ I: Jeśli roztwór jest doskonały, wówczas spełnia prawo Raoult'a. Zmianę cząsteczkowych prężności par składników mieszaniny stosującej się do prawa Raoult'a przedstawiono na Rys. 2. Jako przykłady mieszanin dobrze stosujących się do prawa Raoult'a mogą posłużyć układy: benzen-toluen, heksan-pentan, metanol etanol. Roztworów takich znamy stosunkowo niewiele. Są to zazwyczaj roztwory substancji zbliżonych pod względem budowy i składu chemicznego, w których siły przyciągania międzycząsteczkowego pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju są prawie takie same jak pomiędzy różnymi cząsteczkami.

Typ II: Dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a. W tym przypadku sumaryczna prężność pary jest większa niż to wynika z prawa Raoult'a. Odchylenia te niekiedy są tak duże, że zależność sumarycznej prężności pary od składu wykazuje maksimum, tak jak pokazano na Rys. 3. Układy, w których występują na tyle silne odchylenia od prawa Raoult'a, że na wykresie występuj maximum lub minimum, nazywamy układami azeotropowymi.

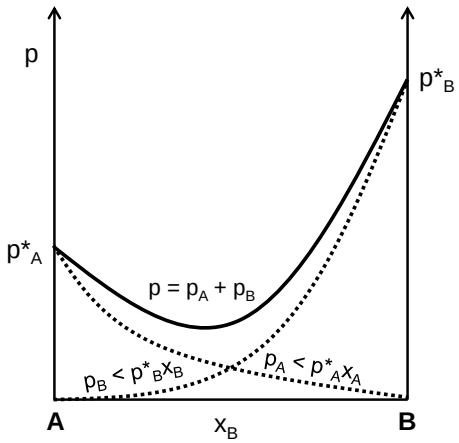
Typ III: Ujemne odchylenie od prawa Raoult'a. Prężność pary nad roztworem oraz cząstkowe prężności par składników są niższe od przewidywanych na podstawie prawa Raoult'a. Przykłady są na Rys. 4 i 5.



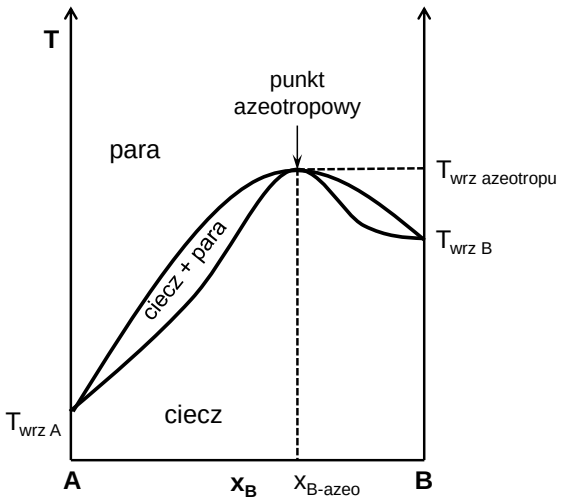
Rys.2. Zależność prężności pary od składu dla roztworu doskonałego.



Rys.3. Przykład azeotropii dodatniej.



Rys.4. Przykład azeotropii ujemnej - zależność p = f(x).



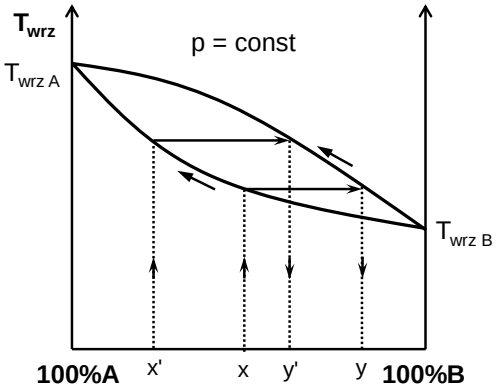
Rys.5. Azeotropia ujemna - wykres fazowy T = f(x).

Destylacja roztworów typu I

Destylacja jest procesem fizykochemicznym polegającym na ogrzewaniu roztworu do temperatury wrzenia pod stałym lub programowanym ciśnieniem zewnętrznym, a następnie odbieraniu i skraplaniu par pozostających w równowadze z roztworem przy pomocy chłodnicy. Odbieraną frakcję nazywamy destylatem. Jeśli roztwór dwuskładnikowy zachowuje się jak roztwór doskonały (typ I na Rys.1), wówczas nie można go rozdzielić na składniki na drodze destylacji. Destylacja takich roztworów może służyć tylko do oczyszczania roztworu z ewentualnych nielotnych zanieczyszczeń.

Destylacja roztworów zeotropowych typu II i III.

Roztwory zeotropowe nie zachowują się jak roztwory doskonałe, jednak sumaryczna prężność par bez względu na skład roztworu nie wykazuje ekstremum. W przypadku takich roztworów skład pary nad roztworem różni się od składu cieczy. Dlatego w wyniku destylacji roztwory zeotropowe można rozdzielić na niemal czyste składniki. Przebieg destylacji roztworów zeotropowych przedstawiono na Rys. 6.

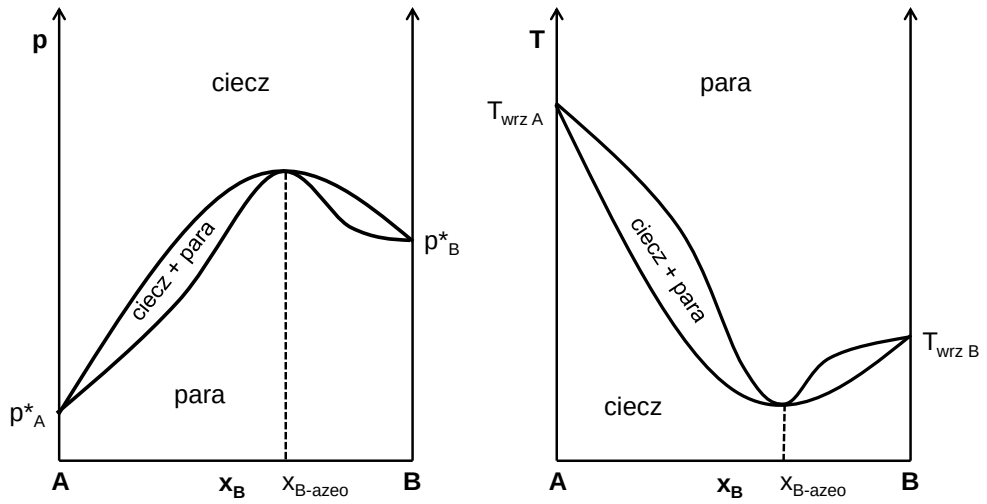


Rys. 6. Przebieg destylacji prostej układów zeotropowych.

Z Rys. 6 wynika, że po odparowaniu frakcji surowca o składzie x, skraplana para będzie miała skład y, czyli będzie bogatsza w składnik bardziej lotny. Zatem, w miarę postępu destylacji, pozostałość wzbogaca się w składnik mniej lotny i skład pozostałości przesuwa się w stronę mniejszych zawartości składnika bardziej lotnego, czyli w stronę x'. Również skład destylatu przesuwa się w stronę y'. Dzieląc destylat na frakcje i powtarzając wielokrotnie proces odparowywania i skraplania można doprowadzić do niemal całkowitego rozdziału składników.

Destylacja układów dwuskładnikowych wykazujących azeotropię.

Destylacja takich roztworów przebiega podobnie jak przedstawiono na Rys.6, ale takie roztwory można rozdzielić tylko na azeotrop i jeden ze składników. Roztworów azeotropowych nie można rozdzielić na czyste składniki w wyniku destylacji, ponieważ skład pary nad azeotropem jest zawsze taki sam jak skład cieczy. Wykresy fazowe dla układów dwuskładnikowych wykazujących maximum prężności pary w punkcie azeotropowym przedstawione są na Rys. 7.



Rys.7. Azeotrop wykazujący p_{max}.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywych równowagi fazowej ciecz-para dla układu dwuskładnikowego heksan-toluen pod ciśnieniem atmosferycznym.

Sposób wykonania ćwiczenia

1. Napełnić aparat około 40 cm^3 roztworu o stężeniu i składzie podanym przez prowadzącego ćwiczenie.
2. Włączyć obieg wody w chłodnicy.
3. Pokrętło (lub suwak) autotransformatora ustawić na zero.
4. Podłączyć autotransformator do sieci.
5. Ustawić zawór trójdrożny na cyrkulację cieczy w układzie.
6. Doprowadzić układ do wrzenia, ostrożnie zwiększając ustawienie napięcia na autotransformatorze (nie dalej niż do zaznaczonej kreski).

7. Odczekać aż temperatura na termometrze ustabilizuje się – może to trwać dość długo (~15 min. przy pierwszym roztworze). Odczytać temperaturę wrzenia T_{wrz} z dokładnością do ± 0,1 °C. Od momentu ustalenia temperatury prowadzić proces wrzenia jeszcze ok. 10 minut w celu uzyskania pewności, że temperatura się nie zmienia.
8. W tym czasie przygotować naczynia do poboru próbek cieczy wrzącej i wykroplonego destylatu – muszą być czyste, suche, z pokrywką i odpowiednio opisane (np. "ciecz", "destylat").
9. Pobierać próbki w odstępach ok. 10 min w następujący sposób:
   a) Przed każdym poborem próbek należy odczytać i zanotować temperaturę wrzenia badanego roztworu.
   b) Pobrać próbkę wrzącej cieczy (około 1-2 cm^3) do naczyńka przez ostrożne otwarcie zaworu na dole kolby i następnie natychmiast naczyńko przykryć pokrywką (aby próbka nie parowała) oraz odstawić do ostygnięcia na ok. 5 min.
   c) Pobrać próbkę destylatu przez podstawienie drugiego naczyńka pod odpływ destylatu i ustawienie zaworu trójdrożnego w pozycji, w której następuje spływ destylatu do naczyńka z prawej odnogi zaworu (tej od strony chłodnicy, tak aby cała ciecz zawarta w odnodze spłynęła do naczyńka), po czym natychmiast przykryć naczyńko i również odstawić do ostygnięcia, a zawór przywrócić do położenia zapewniającego cyrkulację destylatu.
   d) Zaraz po każdym pobraniu obu próbek, przez chłodnicę zwrotną dodać do układu ok. 2 cm^3 czystego toluenu (czyli ok. 3 cm cieczy w szerokiej części pipety Pasteura).
   e) Po ostygnięciu próbek, zmierzyć i zanotować ich współczynniki załamania światła, przy użyciu automatycznego refraktometru, oraz przygotować naczyńka na następne próbki przez ich wysuszenie (**UWAGA**: Nie należy tych naczyniek myć wodą). Dodatkowo należy zmierzyć współczynniki załamania światła czystych składników badanego układu.
10. Pobieranie i pomiary próbek należy wykonywać tak długo jak wystarcza czasu trwania laboratorium (minus 10 min na posprzątanie). Zwykle wystarcza czasu na pobranie 10-15 par próbek.
11. Odczytać i zanotować ciśnienie atmosferyczne panujące w dniu pomiaru na barometrze znajdującym się w sali 210.
12. Po zakończeniu ćwiczenia, wyłączyć ogrzewanie układu przez odpięcie autotransformatora od sieci, oraz wyłączyć wodę w chłodnicy. Pozostałą w układzie ciecz ostrożnie zlać do erlenmajerki i wylać do pojemnika na zlewki „toluen + heksan”. Zawór na kolbie pozostawić otwarty.

ZAKRES POMIARÓW:

Każdy zespół (zwykle 2-osobowy) wykonuje jedną serię pomiarów (10-15 próbek) dla jednego początkowego składu mieszaniny, na pojedynczym zestawie aparatury. Zespoły 4-osobowe są dzielone na dwa zespoły po 2 osoby, gdzie każdy zespół 2-osobowy wykonuje osobną serię pomiarów na osobnym zestawie i dla innego składu początkowego, ale sprawozdanie jest jedno wspólne, obejmujące wyniki obu podzespołów.

ZALECANE STĘŻENIA POCZĄTKOWE:

Roztwory typu heksan-toluen, o stężeniach podanych przez prowadzącego, wyrażonych ułamkiem molowym.

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

Wyniki pomiarów należy opracować w formie typowego sprawozdania o strukturze podanej na pierwszych zajęciach. Część doświadczalna sprawozdania powinna obejmować zestawienie wyników badań w postaci tabel i wykresów, odpowiednie komentarze do wykresów oraz wnioski, w tym między innymi:

1. Przeliczenie normalnych temperatur wrzenia poszczególnych składników badanego układu dwuskładnikowego, wziętych z tablic fizykochemicznych, na temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym panującym w laboratorium w dniu pomiaru. Do przeliczania można wykorzystać gotowe współczynniki $\Delta T/\Delta p$ podawane w tablicach fizykochemicznych lub równanie Clausiusa-Clapeyrona.
2. Przeliczenie zmierzonych współczynników załamania światła poszczególnych próbek na ułamki molowe toluenu, przy użyciu krzywej kalibracyjnej lub opisującego tę krzywą odpowiedniego równania. Krzywa kalibracyjna dla układu heksan-toluen jest zawarta w materiałach dodatkowych do ćwiczenia (w Internecie).
3. Sporządzenie wykresu zależności temperatury wrzenia układu od ułamka molowego cieczy i pary (wykresu równowagowego) z uwzględnieniem temperatur wrzenia również czystych składników i dopasowanie do punktów doświadczalnych odpowiednich krzywych.

<u>WAŻNE</u>: ŚRODKI OSTROŻNOŚCI:

1. Przed włączeniem prądu uruchomić przepływ wody przez chłodnicę.
2. Zawsze podłączać aparat do autotransformatora (nie bezpośrednio do sieci!)
3. Przed włączeniem autotransformatora do sieci, pokrętło (lub suwak) autotransformatora powinny być ustawione na zero.
5. Przed pobieraniem próbek zakładać rękawice ochronne, ponieważ próbki cieczy są gorące.
6. Stosować inne środki ochrony osobistej wymagane na laboratorium i przede wszystkim myśleć <u>przed</u> rozpoczęciem jakiegokolwiek działania.