Ćwiczenie nr 23

ROZDZIAŁ MIESZANIN METODĄ DESTYLACJI

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie przy pomocy metody destylacji diagramu składu ciecz – para dla układu kwas octowy – woda.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Prawo Daltona.
2. Prawo Raoulta.
3. Odchylenia od prawa Raoulta – azeotropy dodatnie i ujemne.
4. Destylacja frakcyjna.

Literatura obowiązująca:

1. J. Minczewski, Z. Marczenko, „*Chemia analityczna”,* PWN, 1987.
2. Praca zbiorowa, *„Chemia fizyczna”*, PWN, 1980.
3. G.M. Barrow, *„Chemia fizyczna”*, PWN, 1978.
4. L. Sobczyk, A. Kisza, *„Chemia fizyczna dla przyrodników”*, PWN, 1975.

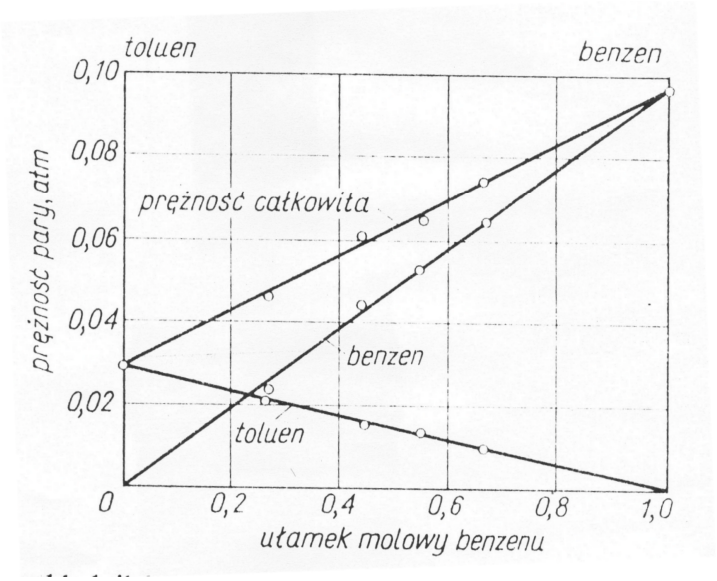
III. Cześć teoretyczna

Destylacja jest metodą rozdziału mieszanin cieczy, wykorzystującą różnice lotności (temperatury wrzenia) poszczególnych składników mieszaniny.

W przypadku każdej cieczy, w określonej temperaturze powstaje pewien stan równowagi ciecz-para, który możemy opisać wielkością prężności pary nasyconej. Oczywiście, im wyższa temperatura tym wyższa prężność pary. Kiedy prężność pary osiąga wartość równą ciśnieniu otoczenia ciecz zaczyna wrzeć. Dla mieszaniny kilku cieczy, zgodnie z prawem Daltona, sumaryczna prężność pary nad cieczą będzie sumą prężności par poszczególnych składników. Jeżeli cząsteczki tych cieczy mają zbliżone wymiary, podobny rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych, jeżeli nie występują efekty cieplne mieszania ani zmiany objętości (kontrakcja), roztwór taki możemy określić jako idealny (doskonały). W tym przypadku, prężność pary składnika i (p_i) w mieszaninie gazowej zależy od jego ułamka molowego w cieczy oraz ciśnienia jego pary nasyconej, zgodnie z równaniem:

$$p_i = x_i \cdot p_i^0 \tag{1}$$

gdzie x_i oznacza ułamek molowy cieczy w mieszaninie, a p_i^0 jest prężnością pary nasyconej nad czystą cieczą. Równanie (1) przedstawia treść prawa Raoulta, które można zilustrować na przykładzie układu benzen-toluen, tworzących roztwór praktycznie doskonały (Rys. 1).



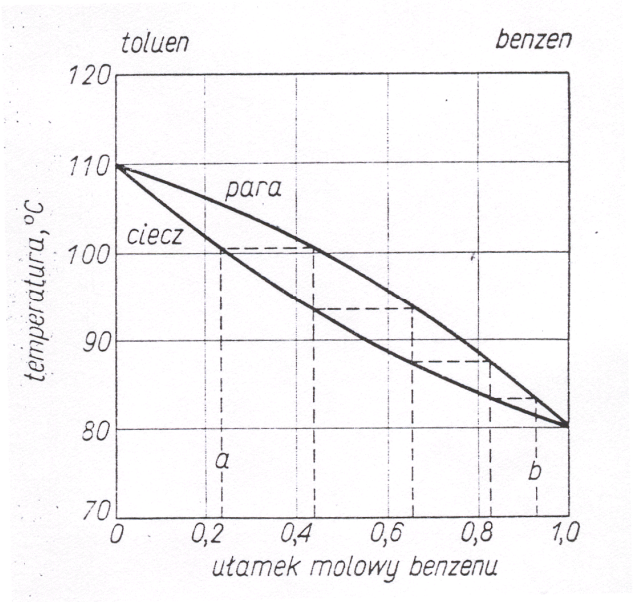
Rys. 1. Prężność pary składników i sumaryczna prężność pary dla prawie doskonałego układu benzen – toluen w temp. 20°C.

Jak widać, prężność pary każdego składnika zależy w sposób liniowy od jego ułamka molowego w cieczy, a całkowite ciśnienia nad roztworem jest sumą obu ciśnień cząstkowych. Prawo Raoulta jest zazwyczaj spełniane w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych. Jeżeli uprościmy nasze założenia do roztworu dwuskładnikowego, możemy określić stosunek ułamków molowych obu składników w parze pozostającej w równowadze z roztworem o składzie wyrażonym przez ułamki molowe x_1 i x_2 w fazie ciekłej równaniem:

$$\frac{x_1^{para}}{x_2^{para}} = \frac{x_1 \cdot p_1^0}{x_2 \cdot p_2^0} \tag{2}$$

z którego wynika, że para staje się bogatsza w składnik bardziej lotny (tj. o niższej temperaturze wrzenia).

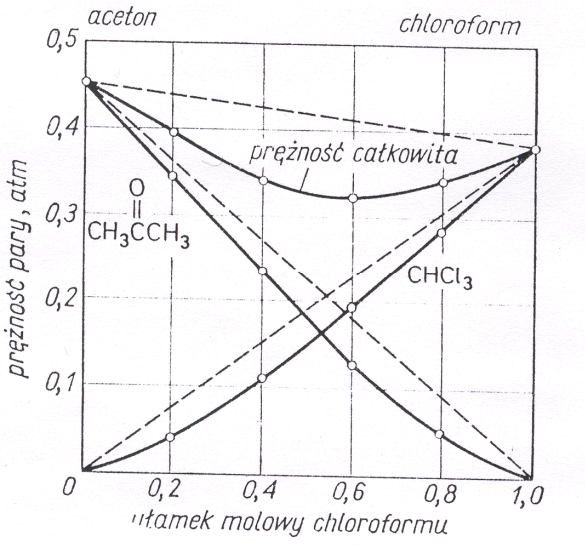
Z praktycznego punktu widzenia wygodniejsze jest przedstawianie stanu równowagi ciecz-para w układzie współrzędnych temperatura-skład roztworu.
Dla wspomnianego już, prawie idealnego układu benzen-toluen, wykres taki przedstawiono na Rys.2. Wykres ten przedstawia zależność składu pary nad roztworem w zależności od składu cieczy w określonej temperaturze. Skład pary nad cieczą wyznaczają poziome linie przerywane.



Rys. 2. Wykres temperatury wrzenia dla prawie doskonałego układu benzen – toluen pod ciśnieniem 1 atm.

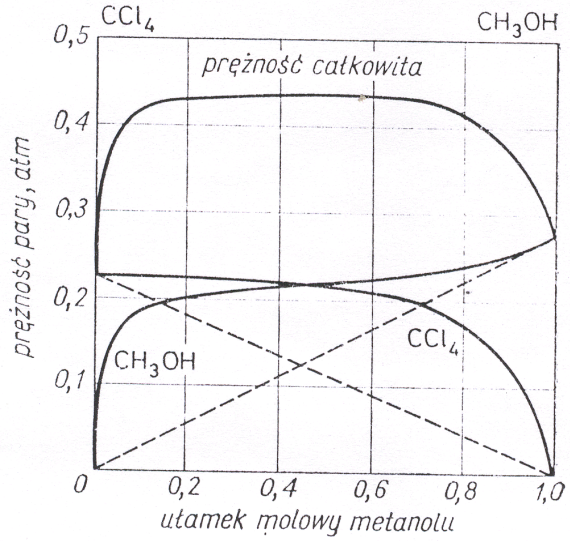
Jednak niewiele roztworów spełnia takie warunki, dlatego bardzo często występują odchylenia od prawa Raoulta, dodatnie lub ujemne. Oznacza to, że sumaryczna prężność pary nad roztworem jest albo niższa albo wyższa niż w przypadku roztworu doskonałego. Szczególnym przypadkiem takich odchyleń jest występowanie maksimum lub minimum na krzywych prężności pary nad roztworem.

Jako reprezentatywne przykłady można tu podać układy aceton-chloroform oraz metanol-tetrachlorek węgla (Rys. 3 i 4).



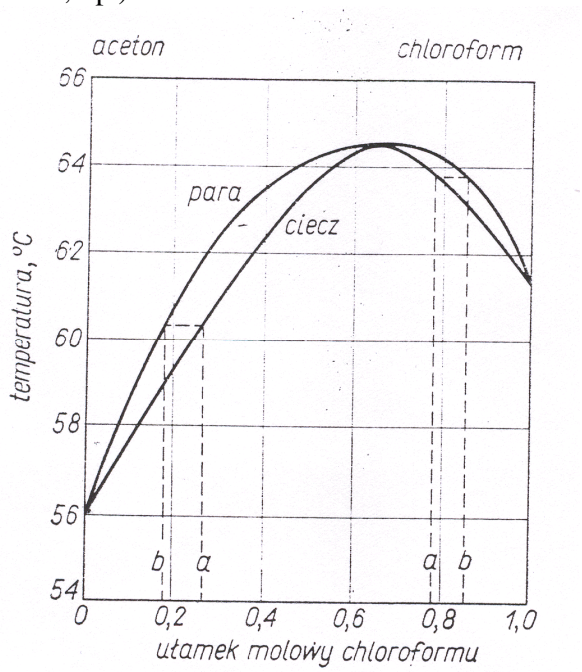
Rys. 3. Wykres prężności pary dla układu chloroform – aceton w temperaturze 35°C.

W pierwszym przypadku występuje minimum na krzywej całkowitej prężności pary, w drugim zaś maksimum. Linie przerywane, zaznaczone na obu rysunkach ilustrują potencjalne zachowanie się roztworów doskonałych. Oczywiście, w układzie współrzędnych temperatura-skład roztworu przebieg krzywych jest odwrotny, co widać na Rys. 5 i 6. Układy takie nazywamy azeotropowymi, przy czym, jeżeli występuje minimum prężności pary (maksimum temperatury wrzenia) mówimy o azeotropach ujemnych, zaś w przeciwnym przypadku o azeotropach dodatnich.



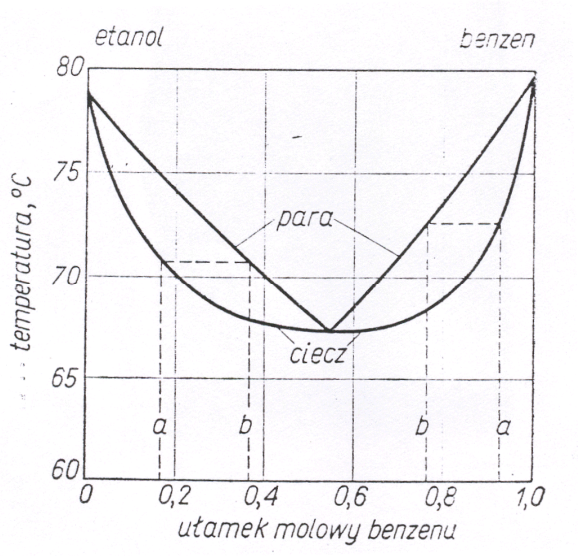
Rys. 4. Wykres prężności pary dla układu tetrachlorek węgla – metanol w temperaturze 35°C.

Z rozważań przedstawionych do tego momentu wynika, że nad każdym roztworem wieloskładnikowym wytwarza się pewien stan równowagi ciecz-para, dający się opisać albo całkowitą wielkością prężności pary nad roztworem albo sumą prężności par poszczególnych składników roztworu (oczywiście w określonej temperaturze). Jednak, z praktycznego punktu widzenia, stan taki nie prowadzi do zadawalającego rozdzielenia mieszaniny na określone składniki, nawet jeżeli uwzględni się istnienie zjawiska azeotropii. Efektywność procesu destylacji można jednak podwyższyć stosując destylację frakcyjną (kolumnową). Polega ona na tym, że destylat (faza gazowa) ulega kolejnym cyklom kondensacji i parowania w kolumnie wypełnionej elementami zwiększającymi powierzchnię kontaktu obu faz (kulki, rurki, pierścienie, itp.).



Rys. 5. Wykres temperatury wrzenia dla układu chloroform – aceton pod ciśnieniem 1 atmosfery.

Przebieg tego procesu ilustruje Rys. 2. Jeżeli ustala się równowaga pomiędzy cieczą o składzie „a” (dolna krzywa) to para ma skład wyznaczony przez poziomą linię przerywaną (górna krzywa). Para o takim składzie kondensuje (pionowa linia przerywana), następnie zaś paruje wzbogacona o składnik bardziej lotny (kolejna pozioma linia przerywana). Cykl taki powtarza się wielokrotnie. O każdym takim cyklu możemy powiedzieć, że zachodzi on na „półce teoretycznej”, która prowadzi do określonego rozdziału substancji pomiędzy fazę ciekłą i gazową. Im większa liczba półek teoretycznych, tym większa efektywność rozdziału. Z Rys. 2 wynika, że kolumna destylacyjna pracująca w takich warunkach posiada cztery półki teoretyczne dla otrzymania destylatu o składzie „b”. Ilość półek teoretycznych zależy oczywiście od rodzaju rozdzielanej mieszaniny.



Rys. 6. Wykres temperatury wrzenia dla układu etanol– benzen pod ciśnieniem 0.987 atmosfery.

Odrębny problem stanowi destylacja substancji o ograniczonej mieszalności. W takim przypadku powstają dwie fazy, stanowiące roztwory nasycone substancji „1" w „2" oraz substancji „2" w „1". Każda z nich posiada określoną prężność pary nasyconej (tym samym prężność pary nad roztworem – prawo Daltona), która nie zależy od stosunku wagowego (ilościowego) obu faz. Zjawisko to wykorzystuje się w procesie *destylacji z para wodną*. Temperatura wrzenia takiej mieszaniny jest niższa od temperatur wrzenia poszczególnych składników, co umożliwia oddestylowanie nawet związków o stosunkowo dużych masach molowych, które mogłyby ulegać rozkładowi we właściwych sobie temperaturach wrzenia. Przepuszczając przez mieszaninę parę wodną otrzymuje się destylat, który rozdziela się na dwie fazy, proporcjonalnie do temperatur wrzenia (prężności par) obu składników. Pozwala to na wstępne oczyszczanie wielu substancji organicznych, które po osuszeniu można otrzymać w postaci czystej.

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
   - zestaw do destylacji: kolba, deflegmator, chłodnica, odbieralnik, łaźnia olejowa,
   - termometr,
   - pipety 5 cm^3,
   - biureta 50 cm^3,
   - cylindry miarowe 50 cm^3,
   - kolby stożkowe ze szlifem i korkami o poj. 100 cm^3,
   - lejek szklany.
2. Odczynniki:
   - kwas octowy lodowaty (100%),
   - roztwór NaOH 1 M,
   - roztwór fenoloftaleiny.

B. Wykonanie ćwiczenia

Należy sporządzić 50 cm^3 roztworu kwasu octowego o stężeniu ok. 30%. Do cylindra miarowego o pojemności 50 cm^3 wlewamy 15 cm^3 kwasu octowego i uzupełniamy wodą do objętości 50 cm^3. Roztwór ten przenosimy do kolby destylacyjnej, a następnie ogrzewamy kolbę aż do wrzenia i do osiągnięcia stanu równowagi. Destylat zbieramy do odbieralnika.

Kiedy objętość destylatu wynosi kilka mililitrów, należy pobrać próbki o objętości 2 cm^3 z kolby destylacyjnej (przez boczny tubus) oraz z odbieralnika i przenieść je do kolbek stożkowych, zamykając kolbki korkami dla uniknięcia parowania cieczy, a równocześnie odczytać temperaturę.

Po kilku minutach (ochłodzeniu próbek) miareczkujemy zawartość kolbek 1 M roztworem NaOH w obecności fenoloftaleiny.

Następnie, dodajemy do kolby destylacyjnej 25 cm^3 czystego kwasu octowego i ponownie ogrzewamy do wrzenia.

Po ustaleniu się stanu równowagi pobieramy próbki o objętości 2 cm^3 z kolby destylacyjnej oraz z odbieralnika, które po ochłodzeniu podobnie miareczkujemy.

Czynności te wykonujemy aż do osiągnięcia stężenia kwasu octowego w kolbie destylacyjnej ok. 90%, tj. 7 – 8 razy, notując temperaturę wrzenia.

Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę, czynności te należy wykonywać **po konsultacji** z osobą prowadzącą ćwiczenia.

Otrzymane wyniki zapisujemy w Tabeli 1.

Tabela 1.

V_{NaoH} dla próbki z kolby	V_{NaoH} dla próbki z odbieralnika	C (%) CH_3COOH w cieczy	C(%) CH_3COOH w parze	Temperatura

C. Opracowanie wyników

Dla każdej próbki należy obliczyć zawartość procentową kwasu octowego. W obliczeniach można się posługiwać uproszczonym równaniem:

$$C(\%)\ CH_3COOH = 3 \cdot V_{NaOH}\ [cm^3] \qquad (3)$$

Równanie to uwzględnia stężenie roztworu NaOH, masę molową kwasu octowego i wszystkie przeliczniki jednostek. Gęstość wszystkich roztworów przyjmujemy tu za równą 1 g/cm^3. Nie powoduje to znaczących błędów w obliczeniach, ponieważ gęstość czystego kwasu wynosi 1.06 g/cm^3.

Na podstawie obliczonych wartości należy sporządzić wykres zależności temperatury wrzenia od składu pary oraz cieczy (dwie krzywe) analogicznie do Rys. 2.