

## Ćwiczenie nr B1

# DESTYLACJA – SPRAWDZENIE REGUŁY GIBBSA-KONOWAŁOWA

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie reguły Gibbsa-Konowalowa dla układu aceton - metanol.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Prawo Daltona.
2. Prawo Raoult.
3. Odchylenia od prawa Raoult.
4. Destylacja (prosta, frakcyjna, pod zmniejszonym ciśnieniem, z parą wodną).
5. Reguła Gibbsa-Konowalowa.
6. Współczynnik załamania światła.

### Literatura obowiązuja:

1. P.W. Atkins „Chemia fizyczna”, PWN, 2001.
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz „Chemia fizyczna”, tom 1, PWN, 2005.
3. S. Bursa „Chemia fizyczna”, PWN, 1979.
4. E. Szymański „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej”, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

### III. Część teoretyczna

Każda ciecz w określonej temperaturze posiada charakterystyczną prężność pary. Im wyższa temperatura, tym prężność pary ma większą wartość. Gdy prężność pary osiąga wartość równą ciśnieniu otoczenia, ciecz zaczyna wrzeć.

W przypadku mieszaniny kilku cieczy, według prawa Daltona, sumaryczna prężność pary nad cieczą stanowi sumę prężności par poszczególnych jej składników:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i,$$

gdzie:  $p$  – całkowita prężność pary nad mieszaniną;

$p_1, p_2, p_3, \dots$  – prężności par poszczególnych składników mieszaniny.

Mieszaniny (roztwory) dzielimy na idealne (doskonałe), w których cząsteczki składników mają zbliżone wymiary, wykazują podobny rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych oraz nie występują efekty cieplne mieszania oraz rzeczywiste, które powyższych właściwości nie posiadają.

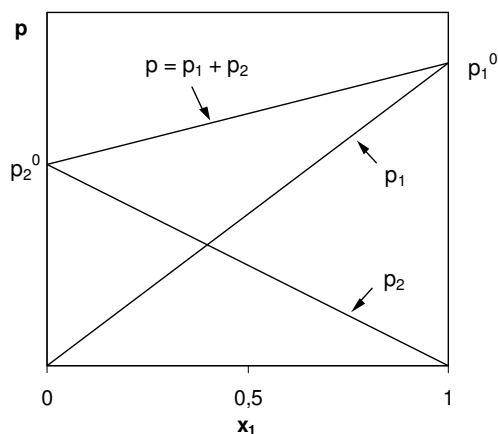
W przypadku roztworów doskonałych prężność pary składnika  $i$  ( $p_i$ ) w mieszaninie gazów nad roztworem zależy od jego ułamka molowego w cieczy oraz ciśnienia jego pary nasyconej – prawo Raoult'a:

$$p_i = x_i \cdot p_i^0,$$

gdzie:  $x_i$  – ułamek molowy cieczy w mieszaninie;

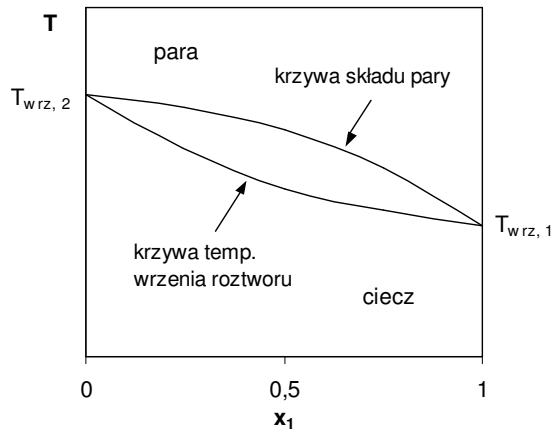
$p_i^0$  – prężność pary nasyconej nad czystą cieczą.

Powyższą zależność ilustruje Rys.1, ukazujący liniową zależność prężności pary każdego składnika od jego ułamka molowego w cieczy.



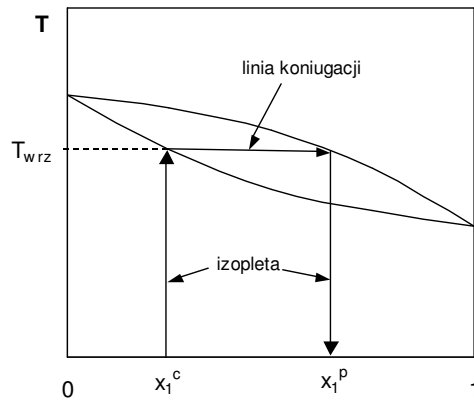
**Rys.1.** Wykres zależności prężności pary składników oraz sumarycznej prężności pary od ułamka molowego jednego ze składników roztworu idealnego (przy  $T = \text{constans}$ ).

Zależność temperatury wrzenia roztworu od ułamka molowego jednego ze składników roztworu prawie doskonałego przedstawiono na Rys.2. Można tu wyróżnić trzy obszary: obszar, w którym istnieje tylko ciecz; obszar, w którym istnieje tylko para i obszar pomiędzy krzywymi pary i cieczy, gdzie występuje zarówno para jak i ciecz.



**Rys.2.** Wykres fazowy zależności temperatury wrzenia roztworu od ułamka molowego jednego ze składników roztworu (prawie idealnego (przy  $p = \text{constans}$ )).

Sposób posługiwania się powyższym diagramem (rys.2) został przedstawiony na Rys.3.



**Rys.3.** Sposób wyznaczania składu pary nad roztworem.

Aby wyznaczyć skład pary nad roztworem o składzie opisanym ułamkiem  $x_1^c$  należy poprowadzić izoplecę (linię łączącą na wykresie punkty o jednakowym składzie) do przecięcia się z linią wrzenia roztworu. Następnie prowadzi się poziomą linię koniugacji (inaczej linię splotu) dla wyznaczonej w ten sposób wartości temperatury wrzenia. Punkt jej przecięcia się z górną krzywą na wykresie (Rys.3) podaje skład pary ( $x_1^p$ ).

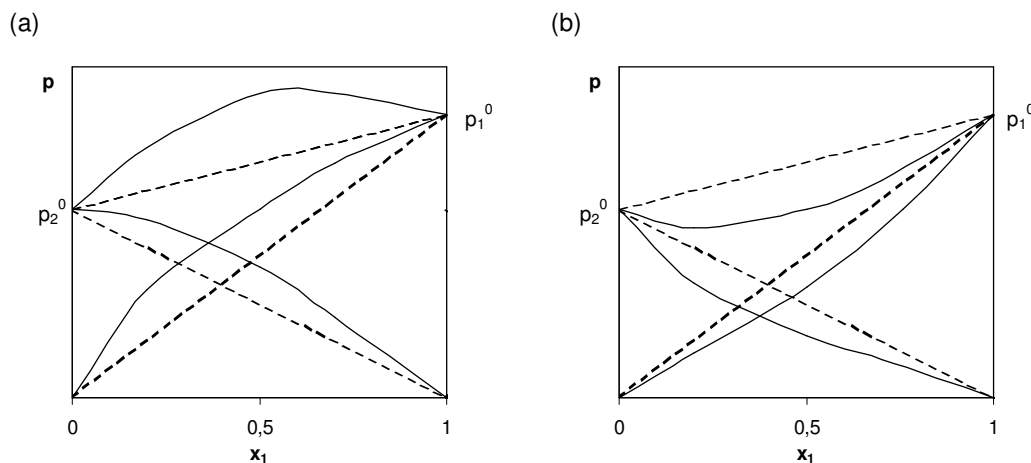
Jednak niewiele roztworów spełnia te warunki. W przypadku roztworów rzeczywistych występują odchylenia od prawa Raoult'a:

- ujemne – w mieszaninach, w których prężność pary nad roztworem jest niższa niż w przypadku roztworu doskonałego; co wynika z faktu, iż siły przyciągania między cząsteczkami różnych składników takiego roztworu są większe niż siły przyciągania między cząsteczkami tego samego typu;
- dodatnie – w mieszaninach, dla których siły przyciągania między cząsteczkami różnych składników są mniejsze od oddziaływań między cząsteczkami tego samego rodzaju; prężność pary nad roztworem ma wtedy wyższą wartość niż dla roztworu doskonałego.

W temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej i pod niskimi ciśnieniami ujemne odchylenia od prawa Raoult'a wykazują układy: chloroform-aceton, chloroform-dioksan, dwusiarczek węgla-*n*-heksadekan; natomiast odchylenia dodatnie występują w układach: dwusiarczek węgla-aceton, benzen-etanol, metanol-woda, *n*-heptan-benzen.

Wśród tych roztworów istnieją również i takie, dla których wykresy zależności  $p = f(x_1)$  oraz  $T = f(x_1)$  posiadają ekstremum (minimum lub maksimum) – skład pary nad roztworem jest w tym punkcie jednakowy ze składem roztworu. Mieszaniny takie to azeotropy.

Wykresy zależności ciśnienia od składu dla azeotrupu dodatniego i ujemnego zostały przedstawione jako linie ciągłe na Rys.4 i Rys.5. Linie przerywane ukazują prężności par dla roztworów doskonałych.



**Rys.4.** Wykres zależności prężności pary od składu dla azeotrupu dodatniego (a) i ujemnego (b).

Destylacją nazywamy proces przeprowadzenia cieczy w stan pary i następnie jej skroplenia. W procesie destylacji wykorzystywany jest fakt, iż para nad roztworem jest bogatsza, w stosunku do składu roztworu, o składnik bardziej lotny, natomiast ciecz jest bogatsza w składnik mniej lotny od pozostającej z nią w równowadze pary – prawo Gibbsa-Konowalowa.

W wyniku przeprowadzenia destylacji prostej nie można całkowicie rozdzielić składników destylowanej mieszaniny. Czyste składniki roztworu można uzyskać wielokrotnie powtarzając proces destylacji (destylacja frakcyjna). Substancje wysokowrzące, które w wysokiej temperaturze mogą także ulegać rozkładowi, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Ciecze wysokowrzące nie rozpuszczalne w wodzie i nie wchodzące z nią w reakcję można destylować techniką destylacji z parą wodną.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

#### 1. Aparatura:

- zestaw do destylacji: kolba z nasadką (w izolacji termicznej), termometr, chłodnica, termostat,
- pipety 25 cm<sup>3</sup> - 2 szt.,
- pipety 10 cm<sup>3</sup> - 2 szt.,
- cylindry miarowe 10 cm<sup>3</sup> ze szlifem i korkami – 4 szt.,
- lejek szklany,
- zlewka szklana 50 cm<sup>3</sup>,
- kolbki szklane 25 cm<sup>3</sup> z korkami – 5 szt.

#### 2. Odczynniki:

- aceton,
- metanol.

### B. Sporządzenie krzywej kalibracyjnej

Należy sporządzić serię roztworów mieszając ze sobą aceton i metanol w stosunkach objętościowych podanych w Tabeli 1. Następnie zmierzyć, przy użyciu refraktometru Abbego (znajdującego się przy *Ćwiczeniu nr 12a*), dla każdego z roztworów współczynnik załamania światła i wpisać jego wartość w ostatnią kolumnę Tabeli 1. Na jej podstawie sporządzić krzywą kalibracyjną ( $n = f(x_{\text{aceton}})$ ), wyliczając uprzednio ułamki molowe acetonu w poszczególnych roztworach.

Tabela 1

Nr kolbki	V <sub>aceton</sub> , cm <sup>3</sup>	V <sub>metanol</sub> , cm <sup>3</sup>	X <sub>aceton</sub>	n
1	1,5	3,5		
2	2,2	2,8		
3	2,7	2,3		
4	3,2	1,8		
5	3,6	1,4		

### C. Przeprowadzenie destylacji

Do kolby destylacyjnej odmierzyć **35 cm<sup>3</sup> metanolu i 15 cm<sup>3</sup> acetonu**. Poprosić osobę prowadzącą ćwiczenia o sprawdzenie zestawu do destylacji. (Należy pamiętać o odkręceniu wody przepływającej przez chłodnicę.)

Destylację rozpoczyna się od włączenia ogrzewania (termostatu – pokrętkiem w górnej jego części w pozycję H4) i podstawienia odbieralnika (cylinder miarowy 10 cm<sup>3</sup> ze szlifem). Po pewnym czasie ciecz w kolbie zaczyna wrzeć i jej pary docierają do chłodnicy, gdzie ulegają skropleniu. Należy zanotować początkową temperaturę wrzenia w chwili, kiedy pierwsze krople destylatu spadną do odbieralnika. Po zebraniu 10 cm<sup>3</sup> destylatu (frakcja I) zmienić odbieralnik (napełniony zamykając korkiem)

i zanotować temperaturę końcową dla tej frakcji - która będzie jednocześnie temperaturą początkową dla następnej frakcji destylatu. Procedurę tę należy powtórzyć dla pozostałych trzech frakcji. Po zebraniu czterech frakcji destylatu wyłączyć termostat, a w miejsce odbieralnika podstawić zlewkę, w celu zebrania odparowanych pozostałości roztworu z kolby.

Dla poszczególnych frakcji zebranych w cylindrach zmierzyć współczynniki załamania światła. Wyniki zapisać w Tabeli 2.

Tabela 2

Frakcja	t wrzenia, °C		średnia t wrzenia, °C	Objętość frakcji, cm <sup>3</sup>	n
	początkowa	końcowa			
I				10	
II				10	
III				10	
IV				10	

#### D. Opracowanie wyników

Tabela 3

Odczynnik	d, g/cm <sup>3</sup>	t wrzenia, °C	M, g/mol
aceton	0,79	56,4	58,08
metanol	0,79	64,7	32,04

Na podstawie krzywej kalibracyjnej (posługując się metodą najmniejszych kwadratów) oraz danych z Tabeli 2 i 3 wyliczyć ułamki molowe acetonu i metanolu w poszczególnych roztworach destylatu oraz w roztworach pozostających w kolbie na poszczególnych etapach destylacji (odpowiadających oddestylowaniu kolejnych frakcji destylatu). Wyniki zestawić w Tabeli 4.

Tabela 4

Etap	Średnia t wrzenia, °C	X <sub>aceton</sub> <sup>p</sup>	X <sub>aceton</sub> <sup>c</sup>	X <sub>metanol</sub> <sup>p</sup>	X <sub>metanol</sub> <sup>c</sup>
I					
II					
III					
IV					

Posługując się danymi zawartymi w Tabeli 4 narysować wykres zależności  $x_i^p = f(x_i^c)$  dla acetonu i metanolu.

Na podstawie otrzymanych wyników wyciągnąć wniosek dotyczący reguły Gibbsa-Konowalowa dla badanego układu.