

## Ć w i c z e n i e 8

### DESTYLACJA - PRAWO RAOULTA - AKTYWNOŚĆ

#### Przybory i odczynniki:

kolba destylacyjna na 250 ml  
chłodnica Liebiga  
termometr 50-100°C lub 0-100°C  
łazy statywy z łapami  
erlenmajerki: dwie na 50 ml,  
dwie na 100 ml,  
dwie na 250 ml  
dwa piknometry z termometrami  
(lub zwyczajne piknometry  
+ termometr na 30°C  
menzurka na 100 ml  
pipeta na 10 ml  
kuchenka elektryczna (kryta)

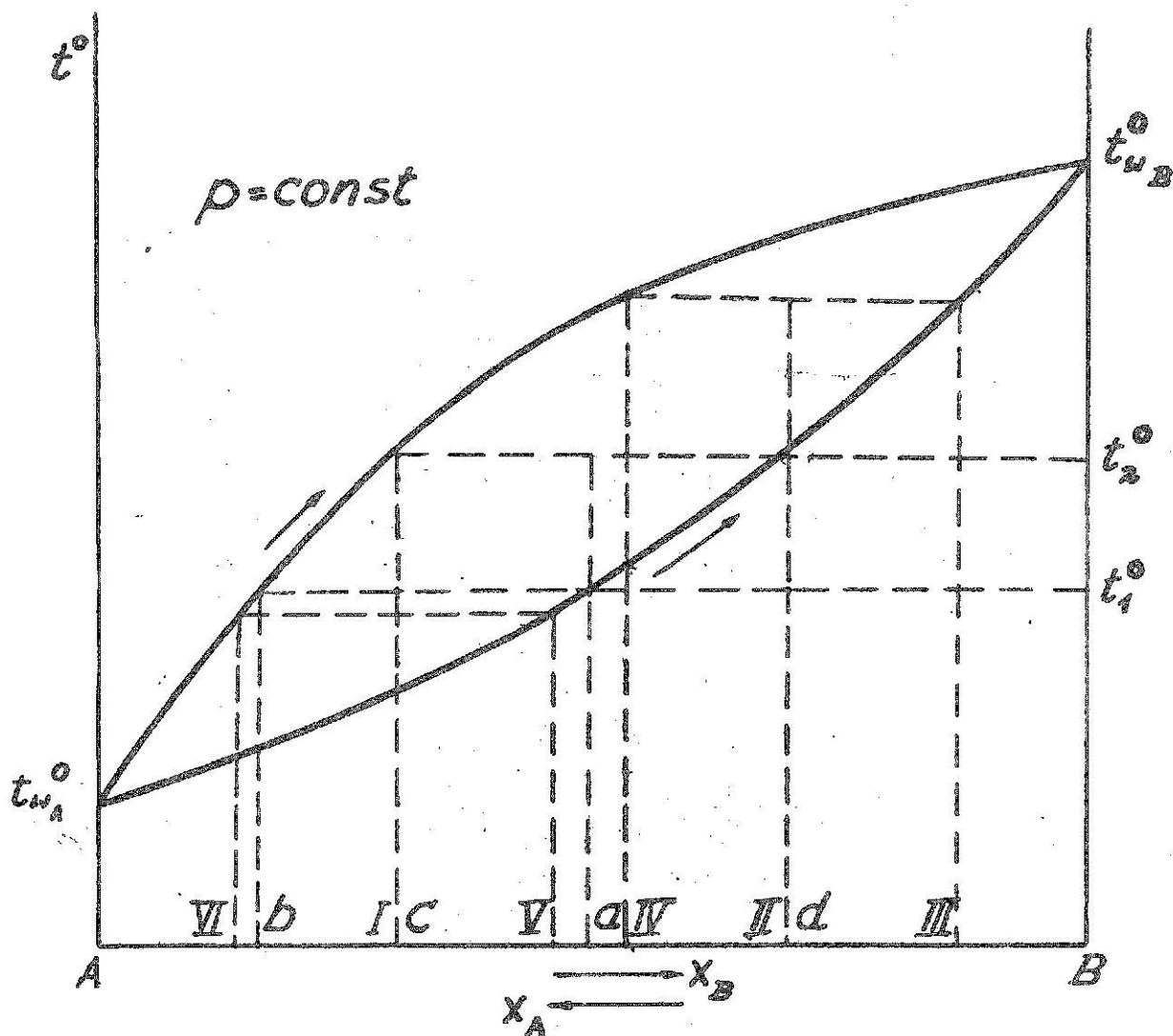
aceton  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

#### Wstęp

Destylacja jest procesem polegającym na przeprowadzeniu cieczy w fazę gazową (para) i skropleniu otrzymanej pary. Proces ten stosuje się:

a) do oddzielenia rozpuszczalnika od zawartych w nim substancji nielotnych;

b) do rozdzielenia dwu lub więcej cieczy tworzących roztwór. W tym ostatnim przypadku stosuje się tak zwaną destylację frakcjonowaną. Zasadę tego procesu można wytłumaczyć w najprostszym przypadku roztworu dwu cieczy posługując się wykresem pokazanym na rysunku 8.1. Na przykład ciecz o składzie  $a$  zaczyna wrzeć w  $t_1^0$ . Skład pary pozostającej w tej temperaturze w równowadze z wrzącą cieczą, określa punkt  $b$ . W miarę trwania procesu wrzenia zmienia się skład cieczy i pary (w kierunku zaznaczonym strzałkami), w związku z tym podnosi się



Rys. 8.1. Temperatura wrzenia jako funkcja składu

temperatura wrzenia. Skraplając tworzącą się w miarę trwania procesu parę i przerywając destylację na przykład w temperaturze  $t_2^\circ$  można uzyskać, zgodnie z regułą dźwigni ( $ac = ad$ ), połowę wyjściowej ilości cieczy pod postacią destylatu o składzie  $c$  (frakcja I) oraz drugą nie przedestylowaną część o składzie  $d$  (frakcja II). Podobnie dzieląc destylacyjnie każdą z tych frakcji na połowę uzyskuje się w sumie cztery frakcje - dwie o składzie zbliżonym do cieczy wyjściowej  $a$  (frakcje IV, V) jedną wzbogaconą w składnik A (frakcja VI) oraz jedną wzbogaconą w składnik B (frakcja III). Tak więc został zro-

biony pierwszy krok w kierunku rozdzielenia składników A i B. Łącząc frakcje IV i V oraz powtarzając wielokrotnie opisaną operację można rozdzielić całość roztworu wyjściowego na wzbogacone frakcje III oraz VI. Możliwy jest również pełny rozdział składników roztworu na drodze dalszej destylacji frakcjonowanej. W przypadku gdy ciecz tworzą azeotrop, możliwy jest rozdział jedynie na jeden ze składników i roztwór azeotropowy. W praktyce przemysłowej destylację frakcjonowaną prowadzi się w tak zwanych kolumnach destylacyjnych (rektyfikacyjnych), w których rozdział na fazy i łączenie odpowiednich faz następują automatycznie.

Prawo Raoult'a wskazuje na możliwość wyliczenia ciśnień cząstkowych ( $p_A, p_B$ ) poszczególnych składników w fazie gazowej pozostającej w równowadze, w określonej temperaturze, z roztworem o znanym składzie:

$$p_A = p_A^0 X_{A,r} \quad \text{oraz} \quad p_B = p_B^0 X_{B,r} \quad (1)$$

$p_A^0, p_B^0$  oznaczają prężności pary czystych składników A oraz B (w zadanej temperaturze);  $X_{A,r}$  oraz  $X_{B,r}$  są ułamekami molowymi substancji w roztworze. Ułamki molowe składników w fazie gazowej pozostającej w równowadze z cieczą wynoszą więc:

$$X_{A,g}'' = \frac{p_A^0 X_{A,r}}{p_A^0 X_{A,r} + p_B^0 X_{B,r}} \quad \text{oraz} \quad (2)$$

$$X_{B,g}'' = \frac{p_B^0 X_{B,r}}{p_A^0 X_{A,r} + p_B^0 X_{B,r}}$$

Gdy znana jest zależność prężności pary czystych składników układu ( $p_A^0, p_B^0$ ) od temperatury, można wyliczyć - posługując się prawem Raoult'a - skład, jaki powinien mieć roztwór wrzący - pod znanym ciśnieniem P - w przyjętej temperaturze:

$$P = p_A + p_B = p_A^0 X_{A,r} + p_B^0 X_{B,r} \quad (3)$$

wiedząc, że  $X_{B,r} = 1 - X_{A,r}$ , otrzymuje się:

$$X_{A,r} = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (4)$$

Skład pary pozostającej w równowadze z cieczą można wyliczyć z równania (2).

Układy stosujące się do prawa Raoult'a nazywa się roztworami doskonałymi.

Roztwory, w których obserwuje się odstępstwa od podanych wyżej równań, nazywa się rzeczywistymi. Chcąc stosować funkcje termodynamiczne w przypadku roztworów rzeczywistych należy pomnożyć, występujące w odpowiednich równaniach ułamki molowe przez empirycznie wyznaczane poprawki, zwane współczynnikami aktywności  $\gamma^*$ . Iloczyny te nazywa się aktywnościami. Aktywność w danej temperaturze jest z definicji określona stosunkiem rzeczywistej prężności pary danego składnika nad roztworem  $p_A^*$  do jego prężności w stanie standardowym  $p_A^{std}$ :

$$a_A = \frac{p_A^*}{p_A^{std}} \quad (5)$$

Często przyjmuje się jako stan standardowy czysty składnik<sup>\*\*</sup>. Równanie (5) przyjmuje wówczas postać:

$$a_A = \frac{p_A^*}{p_A^0} \quad (6)$$

\*  $\gamma$  jest funkcją stężenia i temperatury.

\*\* Przyjęcie czystej substancji jako stanu standardowego jest wygodne w przypadku roztworów stężonych ( $X_{A,r} \rightarrow 1$ ,  $p_A^* \rightarrow p_A^0 X_{A,r}$ ,  $\gamma_A \rightarrow 1$ ,  $a_A \rightarrow X_{A,r}$ ). Sytuację taką spotyka się często w układach metalurgicznych (stopy metali, żużle itp.). W przypadku roztworów rozcieńczonych (często roztwory wodne) wygodniej jest przyjąć jako stan standardowy roztwór silnie rozcieńczony (w zakresie stosowalności prawa Henry'ego). Wówczas gdy  $X_{A,r} \rightarrow 0$ ,  $p_A^* \rightarrow k X_{A,r}$ ;  $\gamma_A \rightarrow 1$ ,  $a_A \rightarrow X_{A,r}$ . Raz jeszcze należy jednak podkreślić, że wybór stanu standardowego jest dowolny i powinien być dokonany z punktu widzenia wygody dalszych przeliczeń termodynamicznych.

Współczynnik aktywności jest określony w tym przypadku stosunkiem rzeczywistego ciśnienia cząstkowego składnika nad roztworem do ciśnienia wyliczonego na podstawie równania Raoult'a:

$$\gamma_A = \frac{p_A^*}{p_A} = \frac{p_A^*}{p_A^0 X_{A,r}} \quad (7)$$

Porównując wartość  $p_A^*$  z równań (6) i (7) otrzymuje się:

$$a_A = \gamma_A X_{A,r}. \quad (8)$$

Tak więc znając na przykład dla układu podwójnego A - B zależność prężności pary składników od składu roztworu (dla  $t^0 = \text{const.}$ ) oraz znając  $p_A^0, p_B^0$  w tej temperaturze można wyznaczyć zależność  $a_A = f(X_{A,r})$ ;  $a_B = f(X_{B,r})$ .

Podobnie znając wykres równowagi wrzenia ciecz-para ( $p = p_A + p_B = \text{const}$ ) oraz znając  $p_A^0, p_B^0 = f(t^0)$ , można wyznaczyć  $a_A = f(X_{A,r}, t^0)$  oraz analogiczną funkcję dla składnika B.

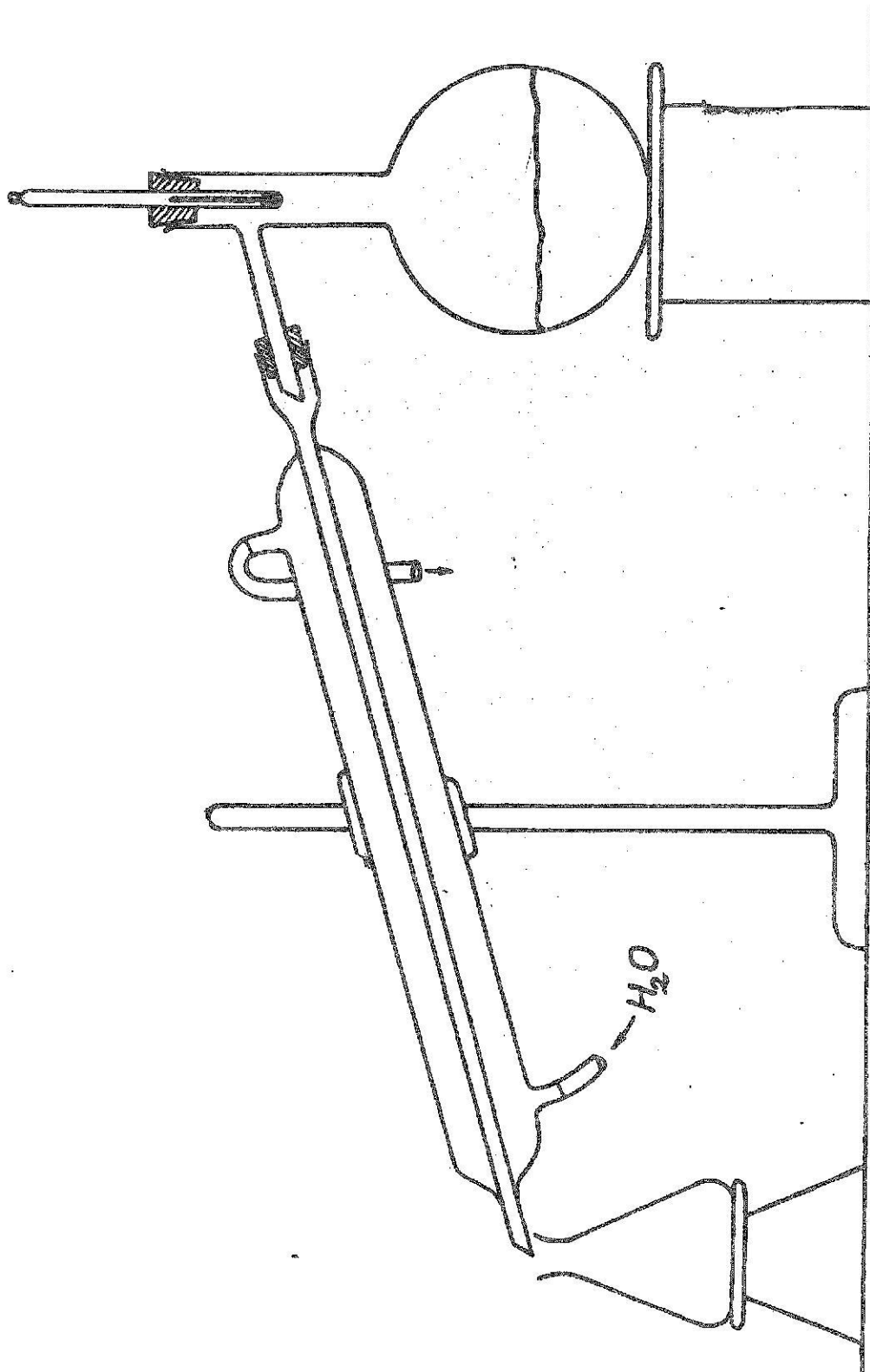
### Cel ćwiczenia

1. Doświadczalne zapoznanie się z zasadą rozdziału mieszaniny dwu cieczy na drodze destylacji frakcjonowanej. Wykreślenie, na podstawie załączonych danych literaturowych, krzywych równowagi wrzenia ( $P = 1 \text{ atm}$ ) w układzie woda-aceton. Dyskusja uzyskanych wyników w nawiązaniu do tych krzywych.

2. Wyliczenie, na podstawie danych literaturowych, współczynników aktywności wody i acetonu w roztworach wrzących pod ciśnieniem 1 atmosfery oraz wykreślenie odpowiednich funkcji obrazujących zależność aktywności i współczynników aktywności od składu i temperatury wrzącego roztworu.

### Wykonanie ćwiczenia

W erlenmajerce na 250 ml miesza się aceton z wodą w ilościach takich, aby otrzymać około 150 ml 70% roztworu (procent wagowy). Ciecze



Rys. 8.2. Zestaw destylacyjny

odmierza się menzurką (objętość dodawanego acetonu należy obliczyć przyjmując zaokrągloną wartość  $d_a = 0,80 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ ). Należy pobrać próbkę do oznaczenia piknometrycznego\* po czym resztę roztworu zważyć na wadze aptekarskiej z dokładnością do 0,1 g (różnica masy erlenmajerki z roztworem i po wylaniu roztworu). Roztwór przelewa się do kolby destylacyjnej i po zestawieniu aparatury według rysunku 8.2 (pamiętać o włączeniu wody chłodzącej!) rozpoczyna się destylację. Należy zanotować temperatury, w których rozpoczyna się i kończy (przerwywa się) wrzenie. Ogrzewa się kolbę na krytej kuchence elektrycznej unikając gwałtownego wrzenia.

Po przedestylowaniu do erlenmajerki na 100 ml około 80 ml (frakcja I patrz rys. 8.1) notuje się temperaturę i równocześnie zmienia się odbieralnik (podstawiając suchą erlenmajerkę na 50 ml). Oznacza się całkowity ciężar (z dokładnością do 0,1 g) oraz piknometrycznie ciężar właściwy frakcji I (po oznaczeniu roztwór z piknometru należy połączyć z resztą frakcji I). Dane te oraz znajomość początkowej masy i stężenia roztworu pozwalają wyliczyć masę i skład nie przedestylowanej części (frakcja II).

Frakcję II poddaje się dalszej destylacji. Po zebraniu się w odbieralniku około 30 ml roztworu (frakcja IV) notuje się temperaturę i przerywa destylację (usunięcie grzałki). Odbieralnik usuwa się dopiero wówczas, gdy z chłodnicy nie spływa już ciecz (co najmniej 10 minut po zakończeniu ogrzewania). Nie przedestylowana ciecz stanowi frakcję III. Oznacza się całkowite ciężary III i IV oraz piknometrycznie ich ciężary właściwe.

Do kolby destylacyjnej wlewa się obecnie frakcję I, oddestylowuje do odbieralnika na 50 ml około 40 ml roztworu (zapis temperatury), otrzymując w ten sposób frakcje V i VI. Oznacza się ich masę całkowitą oraz piknometrycznie ciężary właściwe.

W efekcie przeprowadzonych operacji otrzymuje się rozdział wyjściowego roztworu na cztery frakcje (III, IV, V, VI) o równych w przybliżeniu masach. Frakcje III i VI są wzbogacone odpowiednio w wodę i aceton; frakcje IV i V posiadają składy zbliżone do wyjściowego.

---

\* Porównując piknometrycznie oznaczony ciężar właściwy roztworu ze sporządzonym na podstawie tabeli 8.1 wykressem można określić stężenie badanego roztworu.

## Piknometryczne oznaczenie ciężaru właściwego roztworu

Waży się pusty i suchy\* piknometr (wraz z zatyczką) oraz piknometr napełniony wodą destylowaną. Różnica tych dwu mas pozwala wyznaczyć objętość piknometru (cechowanie). Wążąc następnie piknometr napełniony badaną cieczą można z tych danych wyznaczyć jej ciężar właściwy. Temperatura cieczy w piknometrze podczas cechowania i pomiaru powinna wynosić 25°C (ze względu na możliwość korzystania z danych tabeli 8.I). Piknometr napełniony badaną cieczą należy więc doprowadzić do

T a b e l a 8.I

Ciężary właściwe roztworów acetonu w wodzie w temperaturze 25°C<sup>a</sup>

% wagowy acetonu	$d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	% wagowy acetonu	$d$ [g/cm <sup>3</sup> ]
0	0,997	55	0,904
5	0,990	60	0,893
10	0,983	65	0,881
15	0,976	70	0,869
20	0,969	75	0,856
25	0,961	80	0,843
30	0,954	85	0,830
35	0,945	90	0,816
40	0,937	95	0,802
45	0,927	100	0,786
50	0,916		

<sup>a</sup>J.D'Ans, E.Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin 1943.

\*W przypadku gdyby piknometr był wilgotny, należy go przemyć kilkoma ml spirytusu metylowego (trucizna!), po czym wysuszyć ogrzewając dłonią. Niedopuszczalne jest suszenie piknometru nad palnikiem!



$t^{\circ} = -25^{\circ}\text{C}$  (w zlewce z wodą ogrzaną do tej temperatury). Należy przy tym zwracać uwagę, aby w tej temperaturze ciecz w piknometrze wypełniała go dokładnie po brzeg otworu w zatyczce.

Wyniki pomiarów należy notować według schematu podanego w tabeli 8.II.

T a b e l a 8.II

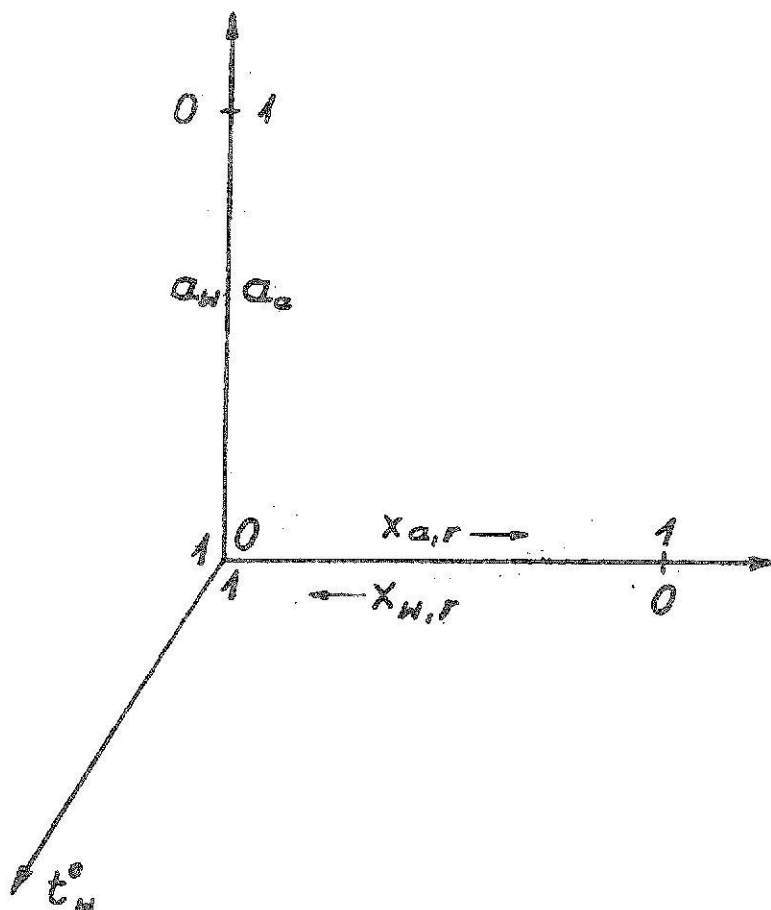
Wyniki destylacji frakcjonowanej w układzie woda-aceton

Nr frakcji	Masa frakcji m [g]	Ciężar właściwy d [g/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie acetonu		Temperatura przerwania procesu destylacji [ <sup>o</sup> ]	Uwagi - zaznaczyć, czy wielkości m oraz d są wyliczone czy oznaczone bezpośrednio
			% wagowy	% molowy $X_a \cdot 100$		
ciecz wyjściowa						
I						
II						
III						
IV						
V						
VI						
IV+V						

### Opracowanie wyników

Na podstawie danych tabeli 8.II należy sporządzić wykres obrazujący zależność temperatury początku wrzenia oraz składu pary pozostającej w równowadze z cieczą podczas wrzenia - od składu roztworu. Na tym samym wykresie należy nanieść dla porównania odpowiednie dane tabeli 8.III. Konieczne jest przeliczenie podanych w tej tablicy pro-

centów wagowych na procenty molowe\*. Przeprowadzając dyskusję wyników należy pamiętać, że uzyskane wyniki nie mogą się ściśle pokrywać z krzywą otrzymaną z danych literaturowych, gdyż - w związku z tym, że powstająca w czasie wrzenia para była skraplana w sposób ciągły - skład destylatu różni się od równowagowego składu pary odpowiadającego temperaturze, w której kończono odbieranie danej frakcji.



Rys. 8.3. Układ współrzędnych, w którym można przedstawić zależności funkcjonalne pomiędzy składem, aktywnościami i temperatura w dwuskładnikowym układzie cieczy

\*Ze względu na dużą ilość operacji wskazane jest wykonanie przeliczeń na suwaku logarytmicznym.

Dane tabelaryczne potrzebne do obliczenia aktywności i współczynników aktywności wody oraz acetonu w roztworach o różnych stężeniach

Stężenie acetonu i wody wrzącej cieczy $\alpha$		$t^{\circ}$ wrzenia roztworu [ $^{\circ}$ C]	Rzeczywiste stężenie acetonu i wody w parze		Rzultowskie stężenie acetonu w parze % molowy $X_a'' \cdot 100$	$p_w^{\circ}$ [mm Hg]	$p_a^{\circ}$ [mm Hg]		
% wagowy acetonu	% molowy $X_a \cdot 100$		% wagowy acetonu $X_a' \cdot 100$	% molowy w parze $X_w' \cdot 100$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,0	0,0		100,0	0				760	
1,5			95,0	35				634	2460
4,0			90,0	58				528	2140
7,0			85,0	70				434	1840
10,0			80,0	78				355	1585
15,0			75,0	84				289	1350
23,0			70,0	88				234	1150
30,0			68,0	90				214	1095
40,0			65,0	92				188	1023
50,0			63,0	93				171	935
60,0			62,0	93,5				164	892
70,0			60,5	94,0				153	871
77,0			60,0	94,5				149	852
80,0			59,5	95,0				146	833
90,0			58,0	97,0				136	812
100,0			56,3	100,0				126	760

$\alpha$ J.D'Ans, E.Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Berlin 1943.

c.d. Tabela 8.III

<p>Rzeczywista prężność aceto- nu w parze wrzącego roztwo- ru <math>p_a^* = 760 \cdot X_a'</math> [mm Hg]</p>	<p>Raoultowska prężność ace- tonu w parze wrzącego roztworu <math>p_a = X_a \cdot p_a^*</math> [mm Hg]</p>	<p><math>\gamma_a = \frac{p_a^*}{p_a} = \frac{X_a'}{X_a}</math> <math>= \frac{760}{p_a} \cdot X_a'</math></p>	<p><math>a_a = X_a \cdot \gamma_a = \frac{p_a^*}{p_a} \cdot X_a = \frac{760}{p_a} \cdot X_a'</math></p>	<p><math>\gamma_w = \frac{p_w^*}{p_w} = \frac{X_w'}{X_w}</math> <math>= \frac{760}{p_w} \cdot X_w'</math></p>	<p><math>a_w = X_w \cdot \gamma_w = \frac{p_w^*}{p_w} \cdot X_w = \frac{760}{p_w} \cdot X_w'</math></p>
<p>11</p>	<p>12</p>	<p>13</p>	<p>14</p>	<p>15</p>	<p>16</p>

Posługując się prawem Raoulta i podanymi w tabeli 8.III zależnościami  $p_w^0$  oraz  $p_a^0$  od temperatury, należy obliczyć składy wrzących w poszczególnych temperaturach roztworów oraz składy pary dla przypadku, gdyby badany układ był roztworem doskonałym. Obliczone wartości należy zanotować w tabeli 8.III oraz nanieść na wykresie, o którym była mowa wyżej. Położenie krzywych obrazujących rzeczywiste składy roztworu i pozostającej w równowadze pary oraz składy Raoultowskie pozwalają zorientować się jakościowo w stopniu odstępstwa roztworu badanego od doskonałego.

Posługując się danymi w tabeli 8.III należy wyliczyć współczynniki aktywności oraz aktywności acetonu i wody we wrzących pod ciśnieniem atmosferycznym roztworach. Wyliczone wielkości są funkcjami zarówno składu, jak i temperatury. Należy je więc nanieść na wykres w układzie współrzędnych obrazującym zależność od obydwu tych zmiennych (rys. 8.3).

### Praktyczne znaczenie destylacji

Destylacja jest procesem szeroko stosowanym zarówno w przemyśle, jak i w technice laboratoryjnej. Z ważniejszych praktycznie zastosowań należy wymienić:

- otrzymywanie wody destylowanej. Proces ten był początkowo stosowany dla celów laboratoryjnych lub dla produkcji specjalnej (np. przemysł farmaceutyczny). Obecnie, w miarę wzrostu światowego deficytu wody oraz spadku cen energii, aktualna staje się sprawa odsalania na tej drodze wody morskiej dla potrzeb przemysłowych;
- destylację ropy naftowej, prowadzącą do otrzymania frakcji o różnej lotności (odbieranych w zadanych zakresach temperatur) wzbogaconych w pewne grupy związków;
- rafinację cynku na drodze destylacji frakcjonowanej. Oczyszcza się go w ten sposób od domieszek takich, jak Pb, Cu, Fe czy nawet Cd posiadający temperaturę wrzenia bardzo zbliżoną do temperatury wrzenia cynku. Metoda ta pozwala uzyskać cynk o czystości pięć dziesiątek (99,999%) lub nawet czystszy.

Należy tu również wspomnieć o stosowaniu destylacji w metalurgii Zn, Mg, Ca, Ba. Metale te można otrzymywać przez kondensację z fazy