

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.

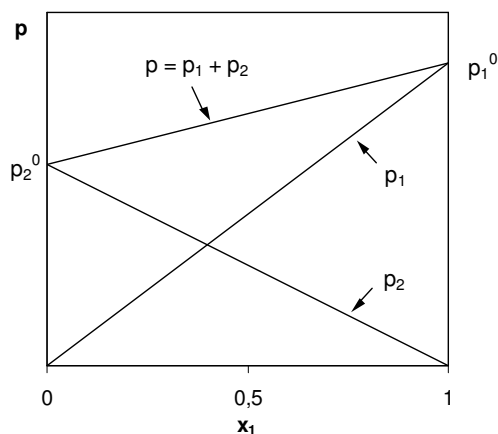
W przypadku roztworów doskonałych prężność pary składnika i (p_i) w mieszaninie gazów nad roztworem zależy od jego ułamka molowego w cieczy oraz ciśnienia jego pary nasyconej – prawo Raoula:

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

gdzie: x_i – ułamek molowy cieczy w mieszaninie;

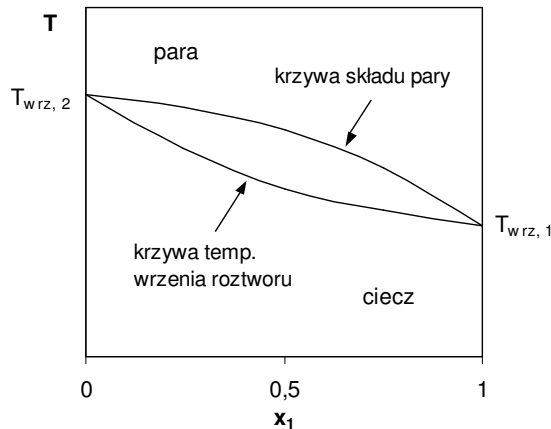
p_i^0 – prężność pary nasyconej nad czystą cieczą.

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



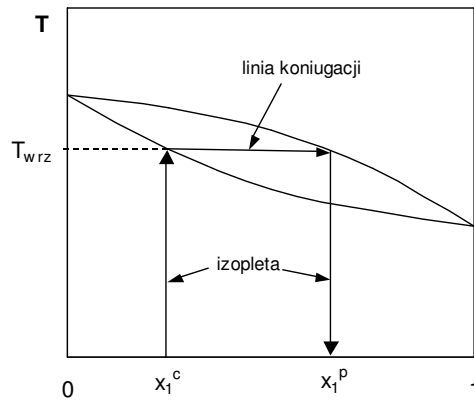
Rys.1. Wykres zależności prężności pary składników oraz sumarycznej prężności pary od ułamka molowego jednego ze składników roztworu idealnego (przy $T = \text{constans}$).

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).

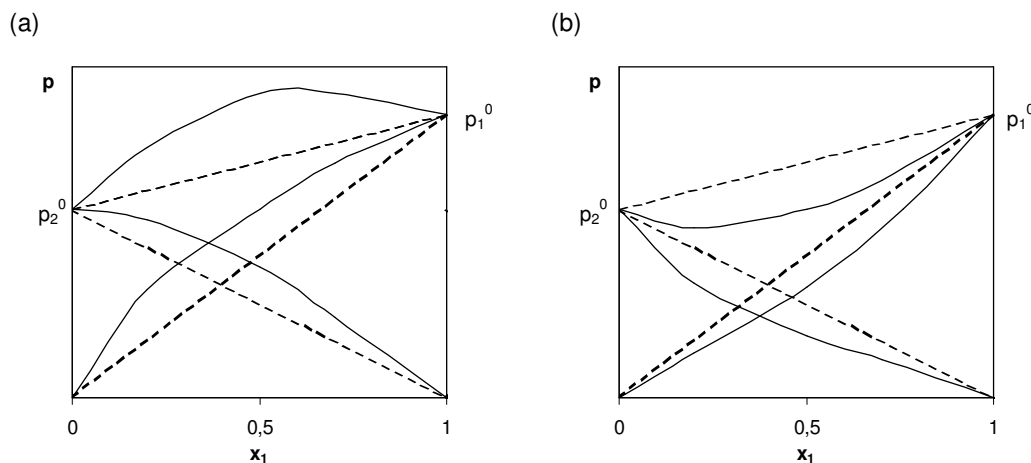
Jednak niewiele roztworów spełnia te warunki. W przypadku roztworów rzeczywistych występują odchylenia od prawa Raoult'a:

- 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 cm³ - 2 szt.,
- pipety 10 cm³ - 2 szt.,
- cylindry miarowe 10 cm³ ze szlifem i korkami – 4 szt.,
- lejek szklany,
- zlewka szklana 50 cm³,
- kolbki szklane 25 cm³ 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 _{aceton} , cm ³	V _{metanol} , cm ³	X _{aceton}	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 cm³ metanolu i 15 cm³ 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 cm³ 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 cm³ 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 ³	n
	początkowa	końcowa			
I				10	
II				10	
III				10	
IV				10	

D. Opracowanie wyników

Tabela 3

Odczynnik	d, g/cm ³	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 _{aceton} ^p	X _{aceton} ^c	X _{metanol} ^p	X _{metanol} ^c
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.