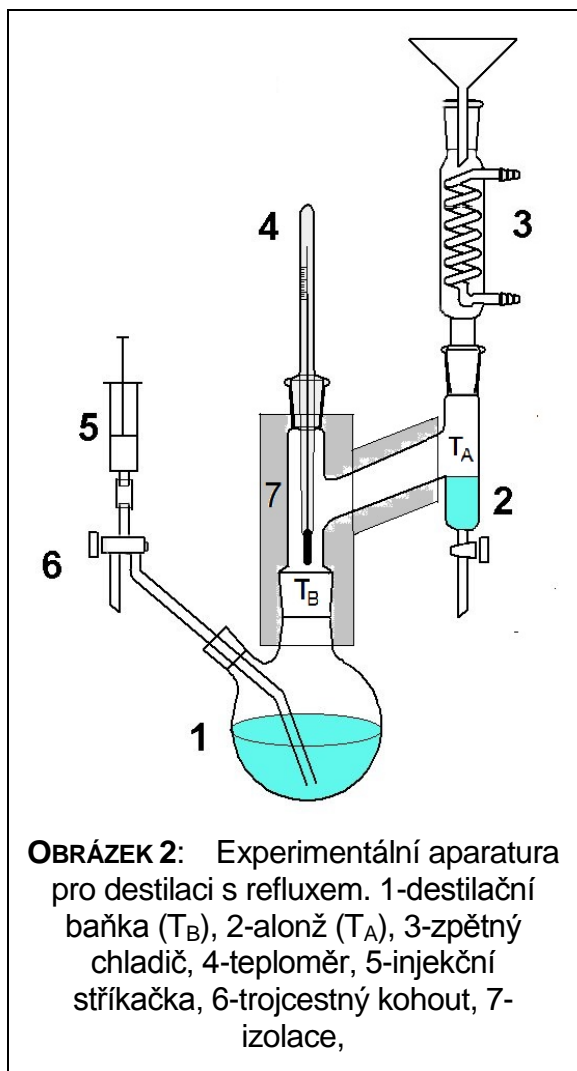
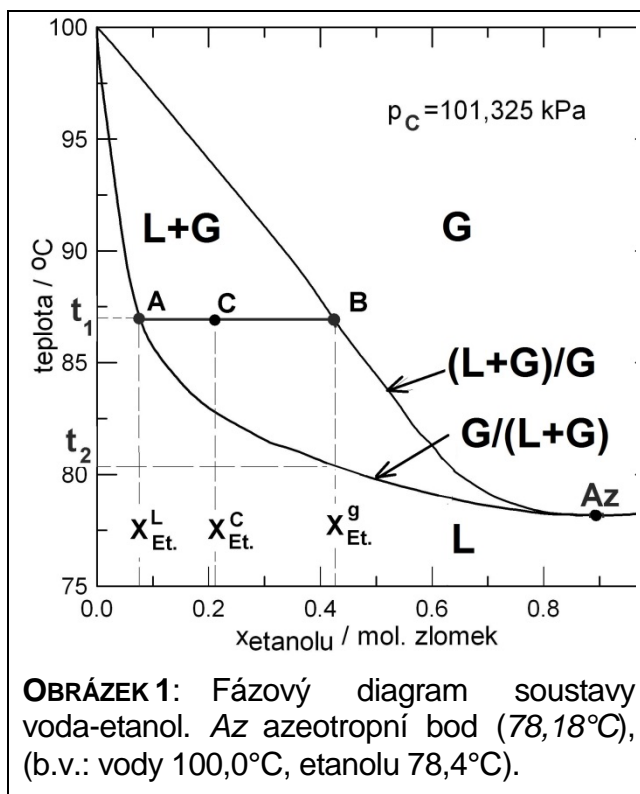


1.a. Určení složení plynné a kapalná fáze při destilaci binární směsi etanol-voda



Soustava *voda-etanol* je příkladem neideální binární soustavy (viz **OBRÁZEK 1**). Provedeme-li destilaci této směsi běžným způsobem, odchází z destilační baňky páry bohaté na těkavější složku - etanol. Tyto páry kondenzují v chladiči a stékají do předlohy. Tím se ochuzuje destilovaná směs o etanol a postupně se zvyšuje teplota varu. Složení destilované směsi se mění podle hranice fázové oblasti L/(L+G), složení par se mění podle hranice fázové oblasti (L+G)/G.

Jaké mají složení páry nad vroucí směsí o daném složení lze však zjistit, použijeme-li aparaturu, kterou uvádí **OBRÁZEK 2**. Toto uspořádání umožňuje návrat zkondenzovaných par do destilační baňky samospádem (tzv.



reflux). Po určité době je tak dosaženo dynamické rovnováhy, za které se nemění teplota par t_1 (**OBRÁZEK 1**) ani složení kapalná a plynná fáze. Obsah etanolu x_{Et}^L a x_{Et}^g je pak dán bodem A a B. Za refluxu je celková vsázka destilované směsi o celkovém složení x_{Et}^C rozdělena mezi kapalnou fází o složení x_{Et}^L na dně destilační baňky a plynnou fází o složení x_{Et}^g . Tyto páry se však prakticky všechny nachází v zkondenzovaném stavu v jímce pod zpětným chladičem. Množství etanolu i vody v parách je z hlediska látkové bilance zanedbatelné, důležitější je dobré zaizolování aparatury, tak aby teplota v baňce (T_B) a alonži (T_A) nebyla příliš odlišná.

K varu čistých kapalin i směsí dochází v okamžiku, kdy jejich teplota dosáhne hodnoty, za které se vnitřní tlak kapaliny vyrovná tlaku vnějšímu - obvykle laboratornímu. Vnitřní tlak kapaliny je totožný s celkovým rovnovážným tlakem nasycených par p_C nad kapalnou fází:

$$p_C = \sum_i p_i^g \quad (4.1.)$$

kde p_i^g jsou rovnovážné parciální tlaky složek, které kapalnou směs tvoří.

Parciální tlak složky i , která je v kapalně směsi majoritní (tj. $x_i^L \rightarrow 1$) lze vypočítat pomocí Raoultova zákona (RZ):

$$p_i^g = x_i^L \cdot p_i^0 \quad (4.2.)$$

kde p_i^0 je rovnovážný tlak par složky i nad čistou složkou i . Experimentálně měřené rovnovážné tlaky par nad čistými kapalinami jsou obvykle tabelovány (viz **TABULKA I**), nebo popsány vhodnými matematickými závislostmi. Pro etanol platí:

$$\ln p_{et}^0 = 23,57999 - \frac{3674,37}{(t + 226,5)} \quad (4.3.)$$

kde t je teplota ve $^{\circ}C$.

Naopak je-li složka i v kapalně směsi složkou minoritní ($x_i^L \rightarrow 0$) řídí se její rovnovážný tlak Henryho zákonem (HZ):

$$p_i^g = x_i^L \cdot H_i^{px} \quad (4.4.)$$

kde H_i^{px} je Henryho konstanta závislá na teplotě, tlaku a složení soustavy.

Za předpokladu, že plynná fáze vykazuje ideální chování (tedy platí: $p_i^g = p_C \cdot x_i^g$) a že platí RZ, lze vypočítat molární zlomek složky i v plynné fázi:

$$x_i^g = x_i^L \cdot \frac{p_i^0}{p_C} \quad (4.5.)$$

toto složení plynné fáze se tím více odchyluje od experimentu, čím méně jsou výše uvedené dva předpoklady splněny. Tedy čím více je chování směsi neideální.

Není-li obsah složky v kapalně směsi ani majoritní ani minoritní, pak obvykle RZ ani HZ zákon neplatí. Má-li parciální tlak složky p_i^g získaný s použitím RZ dle vztahu (4.2.) nižší hodnotu nežli experimentální parciální tlak, hovoříme o tzv. kladné odchylce od RZ pro složku i . V opačném případě o odchylce záporné od RZ. Je-li součet parciálních tlaků složek (viz vztah (4.1.)) získaných s použitím Raoultova zákona nižší nežli celkový experimentální tlak v destilační aparatuře, pak hovoříme o převaze kladných odchylek od RZ.


?

ÚKOL: Určete složení koexistující plynné a kapalně fáze binární směsí etanol-voda při ustálené teplotě refluxu. Experimentální výsledky porovnejte s fázovým diagramem. Zjistěte jakou odchylku od RZ destilovaná směs vykazuje.

✂


POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Destilační aparatura umožňující reflux (viz **OBRÁZEK 2**): varná baňka (500 ml), zpětný chladič, alonž, teploměr s rozsahem 75-100°C, topné hnízdo, skleněné kuličky, trojcestný kohout se stříkačkou (10ml), zkumavky (cca 12ks), stojan na zkumavky, injekční stříkačka (2ml) s jehlou, dělené pipety (5ml, 10ml). Destilovaná voda, laboratorní ethanol (95,6 wt. %, nejlépe bez denaturace).


Oscilační densitometr, sada kalibračních směsí *etanol–voda* o molárním zlomku etanolu: 0,05 (přepravíme smísením 848 obj. dílů vody + 152 obj. dílů laboratorního etanolu); 0,10 (objemový poměr: 723/276); 0,2 (534/466); 0,3 (396/605); 0,50 (207/793) a 0,70 (84/916).

 **POSTUP:** Sestavíme destilační aparaturu viz. **OBRÁZEK 2**. Do destilační baňky vložíme několik skleněných kuliček a přidáme 250-300 ml směsi *etanol-voda* (vhodná je koncentrace cca 50 wt% etanolu vroucí v rozmezí $(83\pm 3^\circ\text{C})$).

1. Pustíme přítok chladicí vody do zpětného chladiče. Zapneme zahřívání topného hnízda. Uvedeme směs do varu.
2. Necháme směs refluxovat. Máme-li teploměr i v prostoru alonže, sledujeme také jeho teplotu. Čekáme na ustálení teploty v prostoru baňky (T_B) i alonže (T_A).
3. Po ustálení si zapíšeme údaje o teplotě a odebereme z destilační baňky i alonže vzorek do zkumavky.
4. Odebereme z alonže tolik destilátu, aby se refluxovaná směs ochudila o etanol a při následném refluxu došlo k zvýšení teploty varu asi o 3°C . Pokračujeme dle bodu 2-3. Celkem odebereme 5-6 dvojic vzorků pokrývajících teplotní interval $80-98^\circ\text{C}$.
5. V mezičasech průběžně pracujeme na sestrojení kalibrační křivky oscilačního densitometru, můžeme analyzovat zchladlé vzorky. Zbytky odebraných vzorků i kalibračních roztoků ukládáme k recyklaci.
6. Po ukončení destilace vypneme topné hnízdo a uzavřeme přívod chladicí vody. Změříme si aktuální atmosférický tlak v laboratoři.

URČENÍ KALIBRAČNÍ ZÁVISLOSTI KONCENTRACE ETANOLU VE VODĚ. Z připravených kalibračních roztoků *etanol-voda* odebíráme vzorky injekční stříkačkou. Stříkačku nejprve kalibračním roztokem vypláchneme (použitý roztok odstříkneme do připravené kádinky, zbytky se při úloze recyklují) a roztok nastříkneme dle návodu do kyvety oscilačního densitometru. Změříme hustotu nejen kalibračních roztoků a všech vzorků, ale i destilované vody a laboratorního etanolu.

 Od aparatury neodcházíme a máme ji stále pod dohledem. Nejčastější příčinou požáru v laboratoři bývá právě destilace.

 **PROTOKOL: KALIBRAČNÍ TABULKA 1:** pro každý kalibrační vzorek: koncentrace v mol. zl. etanolu, hustota. **KALIBRAČNÍ GRAF 1:** Závislost hustoty směsi etanol-voda na mol. zl. etanolu. **TABULKA 2A:** pro každý odebraný vzorek z alonže (a) resp. baňky (b): označení vzorku (pořadové číslo odběru doplněné o symbol fáze G resp. L), hustota vzorku, koncentrace etanolu dle kalibračního grafu, teplota par v alonži (T_A) resp. v destilační baňce (T_B), průměr těchto teplot. **SPOLEČNÝ GRAF 2:** Experimentální fázový diagram (viz **OBRÁZEK 1**), pro osu y použijeme průměrné teploty. **DÁLE:** laboratorní tlak. **TABULKA 3:** pro čistý etanol, každý vzorek a čistou vodu: označení vzorku, hustota, obsah etanolu a vody (mol. zlomek), teplota varu (pro etanol a vodu uvedeme bod varu z tabulek, pro refluxovanou směs průměry teplot T_B a T_A), ideální tlak par čistého etanolu a vody (pro etanol viz vztah (4.3.), pro čistou vodu viz **TABULKA I**) za teploty v předešlém sloupci, vypočtený parciální tlak etanolu a vody dle RZ (vztah (4.2.)), součet vypočtených parciálních tlaků, rozdíl mezi tímto součtem a tlakem laboratorním, obsah etanolu v plynné fázi ideální (dle vztahu (4.5.)) a dle reálného experimentu. **GRAF 3:** Korelace mezi vypočteným a experimentálním obsahem etanolu v plynné fázi.

TABULKA I: Závislost napětí nasycených par vody (v kPa) na teplotě.

T°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,609	0,656	0,704	0,755	0,811	0,870	0,923	0,999	1,070	1,145
10	1,225	1,309	1,399	1,494	1,595	1,701	1,813	1,932	2,059	2,192
20	2,331	2,480	2,637	2,802	2,977	3,160	3,353	3,556	3,771	4,043
30	4,232	4,481	4,743	5,018	5,307	5,610	5,926	6,260	6,609	6,975
40	7,358	7,759	8,180	8,618	9,079	9,560	10,061	10,587	11,133	11,707
50	12,304	12,928	13,579	14,258	14,963	15,694	16,466	17,263	18,101	18,966
60	19,870	20,801	21,786	22,796	23,847	24,938	26,081	27,265	28,489	29,766
70	31,082	32,452	33,875	35,351	36,868	38,450	40,087	41,789	43,544	45,366
80	47,242	49,183	51,205	53,293	55,434	57,656	59,956	62,337	64,798	67,325
90	70,11	72,82	75,61	78,50	81,46	84,53	87,70	90,96	94,30	97,77
100	101,33	105,00	108,77	112,67	116,67	120,80	125,05	129,40	133,91	138,51