

Zwykle destylację z parą wodną stosuje się do usuwania z cieczy organicznych nielotnych zanieczyszczeń, które po destylacji zostają w kotle. Ciecz destylowana musi mieć małą rozpuszczalność w wodzie, aby opary po skondensowaniu i ochłodzeniu rozdzieliły się na dwie fazy.

1.2. Równowaga ciecz-para w układzie dwuskładnikowym

Termodynamicznym warunkiem równowagi fazowej jest równość potencjałów chemicznych każdego dowolnego składnika "i", znajdującego się w różnych fazach. Ponieważ potencjał chemiczny każdego składnika w każdej fazie jest funkcją temperatury, ciśnienia i jego ułamka molowego w tej fazie, to dla dwuskładnikowego roztworu ciekłego i pary nasyconej nad tym roztworem mamy następujące równania równowagi

$$\mu_A^c(p, T, x_A) = \mu_A^g(p, T, y_A), \quad (1.15)$$

$$\mu_B^c(p, T, x_B) = \mu_B^g(p, T, y_B), \quad (1.16)$$

gdzie: x_A i x_B - ułamki molowe obu składników w cieczy,

y_A i y_B - ułamki molowe w fazie gazowej.

Najprostszy przypadek równowagi ciecz-para dotyczy układu, w którym fazy: ciekła i gazowa są roztworami doskonałymi.

Przez doskonałość fazy ciekłej rozumiemy:

- 1) brak efektu cieplnego podczas mieszania składników,
- 2) spełnianie reguły Amagata, zgodnie z którą objętość cieczy po zmieszaniu równa się sumie objętości składników przed zmieszaniem.

Matematycznie doskonałość fazy ciekłej definiujemy zmianą energii Gibbsa procesu tworzenia dwuskładnikowego roztworu doskonałego

$$\Delta G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (1.17)$$

Znamy niewiele roztworów, które można by z dostatecznym dobrym przybliżeniem zaliczyć do roztworów doskonałych. Zbli-

żają się do nich roztwory dwóch cieczy niepolarnych o podobnej budowie, np. roztwory izomerycznych węglowodorów lub skroplonych gazów szlachotnych.

Doskonałość fazy gazowej definiuje się przez:

- 1) spełnianie równania stanu gazu doskonałego,
- 2) niezależność entalpii od ciśnienia.

Układ dwufazowy z doskonałym roztworem ciekłym i doskonałym roztworem gazowym spełnia prawo Raoult'a, opisujące równowagę parowania roztworu doskonałego.

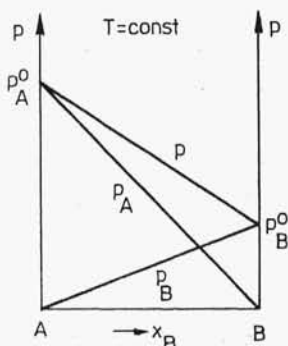
Prawo Raoult'a dla roztworu dwuskładnikowego można przedstawić zależnościami

$$p_A = p_A^0 x_A, \quad p_B = p_B^0 x_B. \quad (1.18)$$

Wynika z nich, że w parze znajdującej się nad roztworem, prężność cząstkowa pary każdego składnika tego roztworu jest wprost proporcjonalna do jego ułamka molowego w cieczy, a stałą proporcjonalności jest prężność pary nasyconej danego czystego składnika w temperaturze istnienia roztworu.

W stanie równowagi nad ciekłym roztworem, utworzonym z lotnych składników, istnieje para nasycona zawierająca te same co on składniki. W przypadku gdy nad roztworem dwuskładnikowym panuje ciśnienie p , to zgodnie z prawem Daltona jest ono równe sumie ciśnień cząstkowych składników pary

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A), \\ p &= p_B^0 + x_A (p_A^0 - p_B^0). \end{aligned} \quad (1.19)$$



Rys. 1.5

Jeżeli oba składniki spełniają prawo Raoult'a, to zarówno prężności cząstkowe, jak i prężność całkowita są liniowymi funkcjami ułamka molowego każdego składnika, co pokazuje rys. 1.5.

Ułamki molowe składników w fazie gazowej y_A i y_B są proporcjonalne do prężności cząstkowych p_A i p_B składników

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^0 x_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^0 x_B}{p}. \quad (1.20)$$

Na podstawie przedstawionych wyżej zależności można sporządzić wykres zależności składu fazy gazowej od składu fazy ciekłej. Jeśli założymy, że

$$p_A^0 > p > p_B^0, \quad (1.21)$$

to z tej podstawowej nierówności wynika, że

$$p_A^0 > p, \text{ czyli } \frac{p_A^0}{p} > 1 \text{ oraz } p_B^0 < p, \text{ czyli } \frac{p_B^0}{p} < 1,$$

a ponieważ $y_A = x_A \frac{p_A^0}{p}$ i $y_B = x_B \frac{p_B^0}{p}$, to

$$y_A > x_A \text{ i } y_B < x_B. \quad (1.22)$$

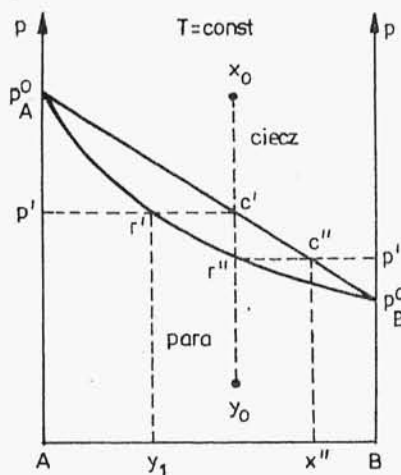
Ułamek molowy składnika bardziej lotnego jest większy w parze nasyconej niż w cieczy i przeciwnie - ułamek molowy składnika mniej lotnego jest mniejszy w parze nasyconej niż w cieczy (I prawo Gibbsa-Konowalowa).

Zależność składu fazy gazowej od składu ciekłej mieszaniny dwuskładnikowej przedstawia rys.1.6. Linia górna jest linią składów cieczy wrzących. Jest to linia prosta, przedstawiona równaniem (1.19) i nazywa się ją izotermą wrzenia. Natomiast linia dolna jest linią składów pary i nazywa się ją izotermą rosy.

Wyznaczając z równań (1.20) x_A i x_B i uwzględniając, że suma ułamków molowych składników spełnia warunek $x_A + x_B = 1$, otrzymuje się równanie nieliniowe

$$\frac{1}{p} = \frac{y_A}{p_A^0} + \frac{y_B}{p_B^0}. \quad (1.23)$$

Jeżeli nad układem ciekłym o składzie x_0 będzie się obniżać ciśnienie, to w punkcie c' pod ciśnieniem p' pojawi się



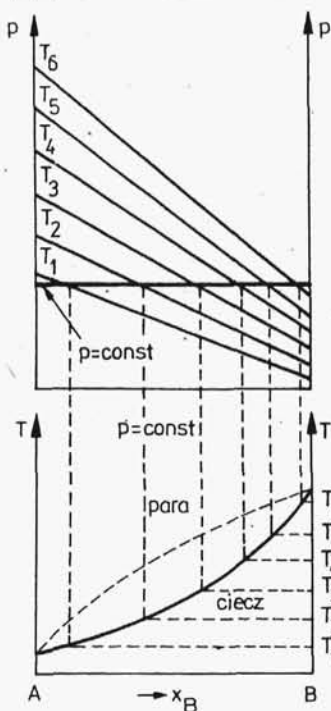
Rys.1.6.



pierwszy pęcherzyk pary nasyconej o składzie y_1 . W miarę dalszego obniżania ciśnienia, ilość cieczy będzie maleć, a ilość pary rosnąć. Skład cieczy będzie zdążał do punktu c'' , a skład pary nasyconej do punktu r'' . Dla dowolnego ciśnienia p , spełniającego nierówność $p'' < p < p'$, stosunek mas obu faz znajduje się stosując regułę dźwigni (punkt 1.3).

Teraz rozważmy przejście odwrotne - z fazy parowej do ciekłej. W wyniku sprężenia układu gazowego o składzie pary y_0 , w punkcie r'' pojawi się pierwsza kropelka cieczy o składzie x'' . Podczas dalszego sprężania układu ilość pary maleje, a jej skład zbliża się do punktu r' , natomiast ilość cieczy rośnie, a jej skład zbliża się do punktu c' . Gdy ciśnienie osiągnie wartość p' , ginie ostatni pęcherzyk pary nasyconej i układ tworzy fazę ciekłą o składzie równym składowi wyjściowemu pary.

Dotychczasowe rozważania dotyczyły zależności ciśnienia pary od składu w warunkach izotermicznych. Z praktycznego



Rys.1.7

punktu widzenia, bardziej użyteczne są zależności temperatury wrzenia od składu, pod stałym ciśnieniem. Przebieg izobar wrzenia różni się od przebiegu izoterm. Dla układu doskonałego przebieg izobary wrzenia nie jest liniową funkcją składu, ponieważ izotermy wrzenia nie są równoległe. Wynika to z tego, że prężności pary nasyconej czystych składników są logarytmiczną funkcją temperatury i ciepła parowania, które jest dla każdej substancji inne.

Metodę graficzną wyznaczania izobary wrzenia na podstawie izoterm wrzenia przedstawia rys.1.7.

Matematyczna postać zależności między składem a temperaturą wrzenia mieszaniny dwóch cieczy jest skomplikowana i ścisłe wzory można otrzymać tylko w postaci uwikłanej.

Roztworów ściśle spełniających prawo Raoult'a jest niewiele. Należą do nich roztwory, których składniki mają cząsteczki o zbliżonej wielkości, wykazujące podobne oddziaływania międzycząsteczkowe. Z dobrym przybliżeniem spełniają prawo Raoult'a np.: n-heksan i n-heptan w temperaturze 303 K, chlorek i bromek n-butyłu w temp. 323 K, benzen i toluen w temp. 293 K.

Prawo Raoult'a zostało wyprowadzone dla roztworów doskonałych. Należy jednak pamiętać, że spotykane w niektórych podręcznikach stwierdzenie, iż prawo Raoult'a stanowi kryterium doskonałości roztworu, nie jest słuszne. Roztwory rzeczywiste spełniające prawo Raoult'a nie są roztworami doskonałymi według przedstawionej wcześniej definicji (wzór (1.17)). Ta pozorną sprzeczność wynika z małej dokładności metod wyznaczania prężności pary nasyconej w stosunku do metod kalorymetrycznych, pozwalających określić entalpię mieszania i metod densymetrycznych, umożliwiających wyznaczenie zmiany objętości podczas mieszania. Dla spełniającego prawo Raoult'a układu benzen-toluen molowa entalpia mieszania wynosi w temp. 293 K - 66 J, a przyrost objętości - 0,15%.

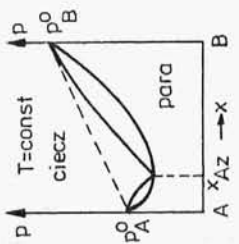
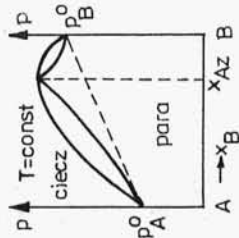
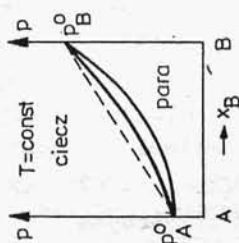
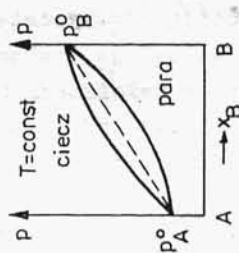
Dla większości roztworów rzeczywistych całkowite ciśnienie pary nasyconej nie jest liniową funkcją składu. Ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników mogą być większe lub mniejsze, od przewidzianych prawem Raoult'a. Układy, których izoterma wrzenia nie ma ekstremum, a zatem prężność pary każdej mieszaniny mieści się pomiędzy prężnościami par czystych składników, nazywamy zeotropami, zaś układy wykazujące ekstremum prężności pary nasyconej nazywamy azeotropami.

Odchylenia od prawa Raoult'a są przedstawione na rys.1.9. Przerywane linie proste, to linie cieczy dla roztworu doskonałego, natomiast linie ciągłe oznaczają rzeczywiste krzywe wrzenia i rosy. Dolne rysunki przedstawiają izobary wrzenia. Mają one podobny charakter jak krzywe zależności ciśnienia pary nasyconej od składu. Różnica polega jedynie na tym, że dużym prężnościom pary nasyconej odpowiadają niskie temperatury wrzenia. Na wykresie temperatura-skład, linia cieczy, zwana linią wrzenia, leży zawsze pod linią pary (krzywą kondensacji). Należy również zauważyć, że ekstrema temperatur wrzenia przypadają dla tego samego składu roztworu, co ekstrema

ZEOTROPIA

dotatnia

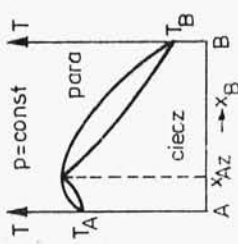
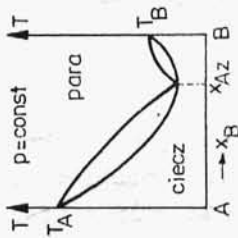
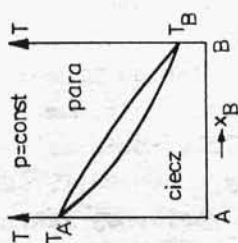
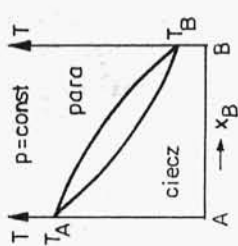
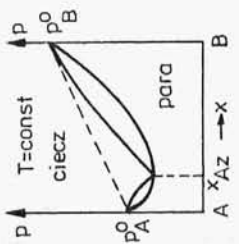
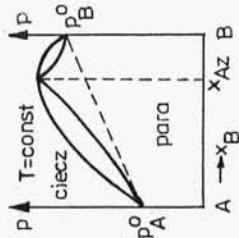
ujemna



AZEOTROPIA

dotatnia

ujemna



Rys. 1.8

prężności par na wykresach izoterm, jeżeli wrzenie odbywa się pod ciśnieniem równym prężności pary azeotropu ($p = \text{const} = p_{Az}$).

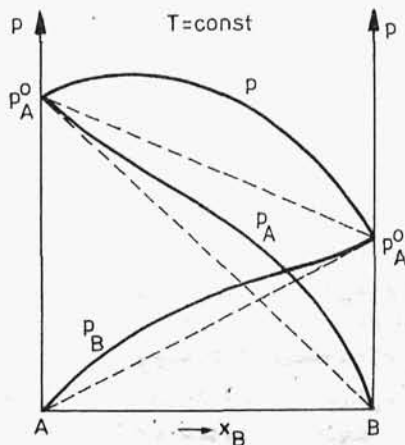
Przyczynę odchylen od prawa Raoult'a można wyjaśnić rozpatrując oddziaływania międzycząsteczkowe. Tą nazwą określamy zarówno słabsze oddziaływania typu van der Waalsa jak i oddziaływania mocniejsze, np. oddziaływania poprzez wiązania wodorowe (punkt 1.26.8).

Wyrażmy oddziaływania międzycząsteczkowe w czystej cieczy A przez A-A, w czystej cieczy B przez B-B, zaś w roztworze otrzymanym przez zmieszanie obu cieczy przez A-B.

Jeżeli oddziaływania A-A, B-B i A-B są sobie równe, to ciśnienie pary nasyconej nad tym roztworem spełnia prawo Raoult'a.

Jeżeli oddziaływania między cząsteczkami A i B są słabsze od oddziaływań między cząsteczkami jednego rodzaju, to po zmieszaniu cieczy odległości między różnymi cząsteczkami w roztworze będą większe. Wzrośnie energia potencjalna układu cząsteczek A-B. Wzrost energii potencjalnej odbywa się kosztem energii otoczenia, czyli podczas mieszania cieczy A i B następuje obniżenie temperatury roztworu.

Wzrost odległości między cząsteczkami sprawia, że mieszanina A+B ma większą objętość niż suma objętości czystych składników. Ze względu na słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe ułatwiony jest proces parowania i ciśnienie pary nasyconej nad roztworem jest większe od przewidzianego prawem Raoult'a. Ten przypadek odchylen nazywamy zeotropią dodatnią (lub azeotropią dodatnią, gdy występuje ekstremum prężności pary nasyconej). Przykładem roztworu wykazującego dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a jest układ azeotropowy: disiarczek węgla "A"-propanon (aceton) "B", przedsta-



Rys.1.9

wiony na rys.1.9. Linie przerywane odpowiadają zmianom prężności pary zgodnym z prawem Raoulta, a linie ciągłe - wyznaczonym doświadczalnie. Wykres przebiegu zarówno cząstkowych prężności par, jak i prężności sumarycznej odbiega wyraźnie od linii prostej. Nie znamy ogólnych praw określających cząstkowe prężności pary w układach niedoskonałych. Znamy natomiast zależność między prężnościami par składników układu niedoskonałego. Zależność tę podaje równanie Gibbsa, Duhema i Margulesa

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B} \right)_T. \quad (1.24)$$

W przypadku gdy jeden ze składników jest w dużym nadmiarze, np. $x_A \rightarrow 1$, wtedy zostaje spełnione prawo Raoulta i mamy

$$\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A} = \frac{d \ln(p_A^0 x_A)}{d \ln x_A} = 1. \quad (1.25)$$

Wynika z tego, że również prawa strona równania Gibbsa, Duhema i Margulesa jest równa jedności

$$\frac{d \ln p_B}{d \ln x_B} = 1. \quad (1.26)$$

Całkując to równanie otrzymuje się

$$\ln p_B = \int d \ln x_B = \ln x_B + \ln H, \quad (1.27)$$

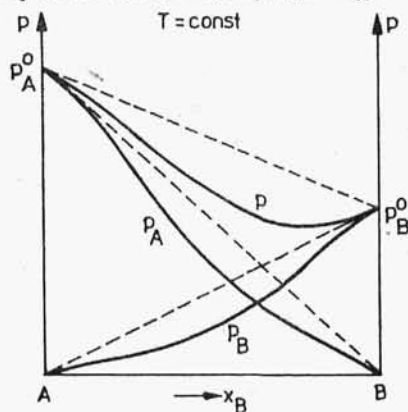
gdzie $\ln H$ jest stałą całkowania, skąd

$$p_B = x_B H. \quad (1.28)$$

Wynik ten wskazuje, że jeżeli jeden ze składników spełnia prawo Raoulta, to drugi spełnia prawo Henry'ego, przy czym $H \neq p_B^0$. Inaczej, jeżeli linia cząstkowej prężności pary jednego składnika pokrywa się z linią obrazującą prawo Raoulta, to linia prężności pary drugiego składnika ma stałe nachylenie, różne od nachylenia linii dla prawa Raoulta.

Jeżeli oddziaływania między cząsteczkami A i B są silniejsze niż oddziaływania A-A i B-B, to w roztworze A+B odległości

między cząsteczkami są mniejsze niż w czystych cieczach. Na skutek tego następuje zmniejszenie energii potencjalnej cząsteczek. Nadmiar energii jest oddawany do otoczenia (roztwór się ogrzewa podczas mieszania A z B). Objętość roztworu jest mniejsza od sumy objętości składników. Silniejsze związanie cząsteczek w roztworze utrudnia parowanie, więc ciśnienie pary nasyconej jest niższe od przewidzianego prawem Raoult'a. Ten przypadek odchylenia nazywamy zeotropią ujemną (lub azeotropią ujemną, gdy występuje minimum na krzywej prężności pary). Przykładem roztworu wykazującego ujemne odchylenie od prawa Raoult'a jest układ aceton "A"-trichlorometan (chloroform) "B", przedstawiony na rys.1.10.



Rys.1.10

Znane są liczne układy, które nie podlegają podanym prawidłowościom, np. układ benzen-chloroform daje ujemne odchylenie od prawa Raoult'a, a jednocześnie stwierdza się przyrost objętości po zmieszaniu czystych składników. Takie właściwości wynikają z faktu, że cząsteczki benzenu są płaskie i w czystym benzenie upakowanie ich jest duże. Cząsteczki chloroformu są w przybliżeniu kuliste i w czystym chloroformie są również gęsto upakowane. Natomiast w roztworze upakowanie cząsteczek płaskich i kulistych jest luźniejsze z przyczyn czysto geometrycznych.

Również w układzie etanol-woda entalpia mieszania jest ujemna i stwierdza się wyraźny ubytek objętości po zmieszaniu (kontrakcja objętości), a jednocześnie występuje dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a. Temperatura wrzenia azeotropu etanol-woda jest zaledwie o 0,15 stopnia niższa od temperatury wrzenia etanolu.

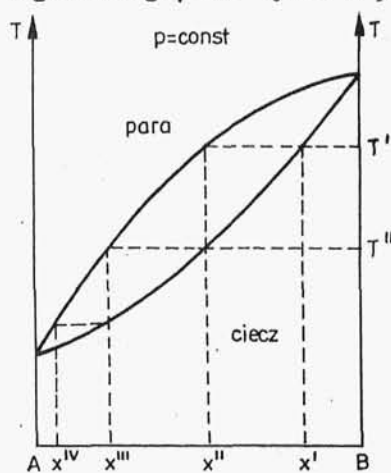
Przyczynę tego należy szukać m.in. w budowie warstwy powierzchniowej, w której zachodzi proces parowania. Cząsteczki obu składników występują w warstwie powierzchniowej w innym stosunku niż we wnętrzu cieczy, a jednocześnie biegunowe cząsteczki wody i alkoholu na powierzchni ustawiają się w sposób

uporządkowany, ułatwiając wyparowywanie. Istnieje również możliwość dużej zmiany wielkości cząsteczki wody przy przechodzeniu z cieczy do gazu.



ponieważ woda ciekła posiada przestrzenną siatkę wiązań wodorowych i jest bardzo silnie zasocjowana.

Znany fakt, że para nasycona jest bogatsza w składnik bardziej lotny (I prawo Gibbsa-Konowalowa), umożliwia zastosowanie procesu destylacji do rozdzielania składników. Niestety, jednorazowe odparowanie części cieczy i skroplenie otrzymanej pary nie doprowadza jeszcze do zupełnego rozdzielenia składników. Można to osiągnąć przez wielokrotne powtarzanie tego zabiegu, ale tylko w przypadku układów zeotropowych.



Rys.1.11

ma skład x^{II}. Jeżeli ponownie doprowadzimy ją do wrzenia (ogrzewając do temperatury T^{II}) i częściowo odparujemy, kondensat będzie miał skład x^{III}, a więc nastąpi dalsze wzbogacenie w składnik bardziej lotny. Kolejne destylacje i kondensacje doprowadzą w zasadzie do prawie zupełnego rozdzielenia składników. Przez destylację nie można jednak rozdzielić na składniki mieszaniny azeotropowej.

Destylacja mieszaniny azeotropowej doprowadza do uzyskania jednego czystego składnika oraz azeotrupu. Roztwór o składzie

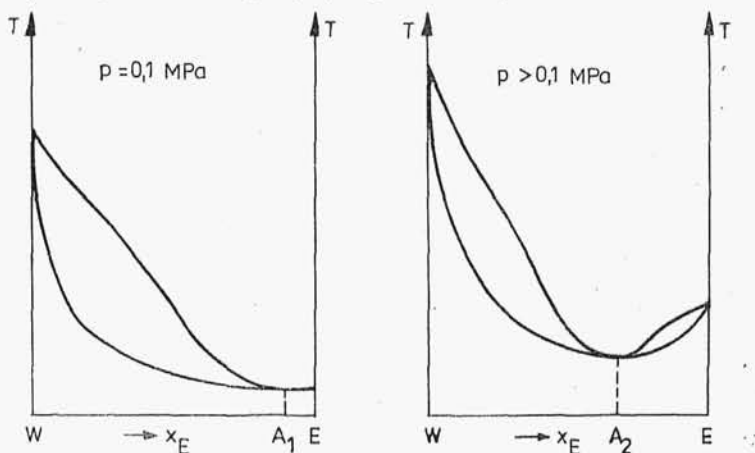
Rozważmy destylację mieszaniny zeotropowej, której diagram fazowy z rys.1.8 jest w powiększeniu przedstawiony na rys.1.11. Destylację prowadzi się ogrzewając roztwór pod stałym ciśnieniem. Załóżmy, że roztwór wyjściowy ma skład x^I. Gdy jego temperatura osiągnie T^I, prężność pary nasyconej zrówna się z ciśnieniem zewnętrznym i nastąpi wrzenie. Wytwarzająca się para zawiera więcej składnika A i ciecz powstała po jej skondensowaniu

azeotropowym wrze w stałej temperaturze bez zmiany składu, a więc zachowuje się tak jak układ jednoskładnikowy lub czysty związek. Związkiem chemicznym jednak azeotrop nie jest, ponieważ jego skład zależy od ciśnienia, pod jakim odbywa się wrzenie. Ten fakt wykorzystuje się w technice do rozdzielania mieszanin azeotropowych. Zagadnienie rozdzielania mieszanin azeotropowych najdogodniej można rozpatrzeć na przykładach otrzymywania bezwodnego etanolu.

Przemysłowy proces fermentacyjny dostarcza wodny roztwór zawierający ok. 10% etanolu. Rektyfikacja pod ciśnieniem 0,1 MPa daje azeotrop etanol-woda, zawierający 4,43% wag. wody (10,57% mol.), zwany rektyfikatem, który wrze w temperaturze 351,3 K (78,15°C). Jest to azeotrop dodatni - temperatura wrzenia etanolu pod tym ciśnieniem wynosi 351,45 K (78,30°C), zaś wody 373,15 K (100°C).

Można z niego usunąć wodę kilkoma sposobami:

1. Usunięcie wody przez zmianę ciśnienia zewnętrznego, pod którym przebiega rektyfikacja. Obniżenie ciśnienia do 6650 Pa (50 mm Hg) powoduje przejście układu azeotropowego w zeotropowy, który można rozdzielić przez rektyfikację. Wzrost ciśnienia w przypadku azeotropów dodatnich prowadzi do przesunięcia punktu azeotropowego w kierunku składnika, który posiada większą wartość współczynnika dp/dT . O wartości tego współczynnika decyduje, zgodnie z prawem Clausiusa-Cla-



Rys.1.12

peyrona (równanie (1.7)), głównie ciepło parowania, wobec tego przesunięcie składu następuje w kierunku składnika mającego większe molowe ciepło parowania. W przypadku układu etanol-woda, ze wzrostem ciśnienia punkt azeotropowy przesuwa się w kierunku wody, ponieważ molowe ciepła parowania wody i etanolu wynoszą odpowiednio 40660 J i 38740 J. Jest to przedstawione na rys.1.12.

Jeżeli azeotrop otrzymany przez rektyfikację pod ciśnieniem 0,1 MPa poddać ponownej rektyfikacji pod zwiększonym ciśnieniem, to uzyska się bezwodny etanol i azeotrop o składzie A_2 .

2. Usunięcie wody przez dodanie trzeciego składnika, który z pozostałymi składnikami tworzy azeotrop trójskładnikowy. Do azeotropu woda-etanol dodaje się pewną ilość benzenu. W czasie rektyfikacji takiego roztworu oddestylowuje w temp. 338,01 K (64,86°C) azeotrop trójskładnikowy o składzie 7,7% wag. wody, 18,3% wag. etanolu i 74% wag. benzenu, "zabierając" całą wodę zawartą w układzie. Pozostały dwuskładnikowy roztwór benzen-etanol podczas rektyfikacji daje azeotrop benzen-etanol o temperaturze wrzenia 341,39 K (68,24°C), zawierający 44,8% molowych etanolu, który dodaje się do kolejnych porcji azeotropu woda-etanol zamiast czystego benzenu. Pozostałość w kotle stanowi bezwodny etanol.

3. Usunięcie wody jest możliwe także za pomocą jednej z następujących metod:

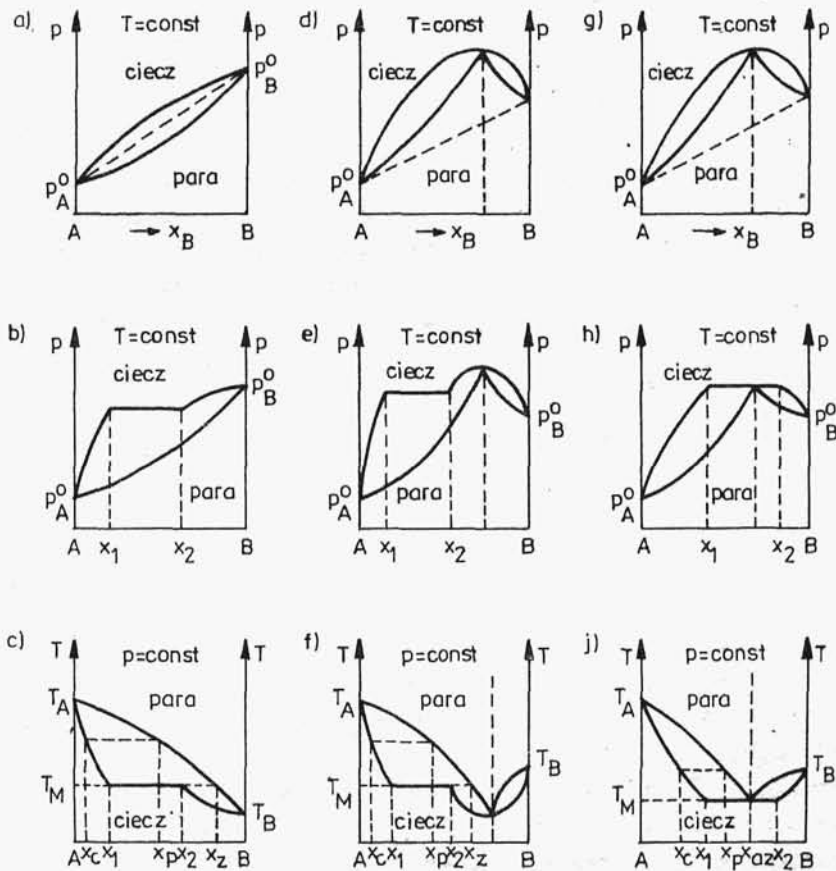
- a) przez krystalizację wody (z zamrożonego rektyfikatu),
- b) przez chemiczne związanie wody np. za pomocą CaO; bezwodny etanol oddziela się od powstałego wodorotlenku wapniowego w wyniku destylacji,
- c) przez adsorpcję wody na sitach molekularnych.

Sita molekularne są to zeolity syntetyczne, np. produkowany w Polsce zeolit sodowy typu 4A o przybliżonym wzorze $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Sorbent ten ma kanały o średnicy krytycznej 0,42 nm, więc adsorbuje on wodę ($d_{kr} = 0,27 \text{ nm}$), a nie adsorbuje etanolu ($d_{kr} = 0,47 \text{ nm}$), którego cząsteczki nie mieszczą się w porach sorbentu.

Te same czynniki, które powodują wystąpienie dodatnich odchyśleń od prawa Raoult'a, mogą spowodować w przypadku gra-

nicznym niecałkowitą mieszalność w układzie dwóch cieczy (punkt 1.3). Występuje wtedy tzw. luka mieszalności, w zakresie której współistnieją ze sobą dwie fazy: nasycony roztwór składnika A w B i nasycony roztwór składnika B w A.

Omawiając proces destylacji warto wspomnieć także o destylacji takich układów. W zakresie luki mieszalności układ jest trójfazowy (dwie fazy ciekłe i para nasycona), a więc ma tylko jeden stopień swobody. Zatem zgodnie z regułą faz, w zadanej stałej temperaturze nie ma już żadnego stopnia swobody, czyli prężność pary i składy obu faz są ściśle ustalone. Natomiast pod zadany stałym ciśnieniem nie może zmieniać się temperatura wrzenia, a także nie ulegają zmianie składy obu faz.



Rys. 1.13

Istnieją trzy typy krzywych równowagi ciecz-para dla układów o ograniczonej mieszalności, przedstawione na rys.1.13. Dotyczą one występowania luki mieszalności w układach: zeotropowym i azeotropowym. Luka mieszalności jest obszarem współistnienia dwóch faz ciekłych o składzie określonym punktami x_1 i x_2 . Te dwie fazy ciekłe pozostają w równowadze z parą nasyconą, którą charakteryzują punkty x_z na rys.1.13c,f oraz x_{az} - na rys.1.13j. Roztwór, którego średni skład znajduje się w obszarze stężeń ograniczonym punktami x_1 i x_2 , wrze w stałej temperaturze T_M .

Wykresy fazowe przedstawione na rys.1.13 ilustrują następujące przypadki równowag:

1. Luka mieszalności występuje w przypadku zeotropu (rys.1.13b,c). Do takich układów, zwanych heterozeotropami, należy np. izopentan-nitrobenzen, woda-nikotyna.

2. Luka mieszalności występuje w przypadku azeotropu. Rozróżnia się tutaj dwa przypadki:

a) punkt azeotropowy występuje poza luką mieszalności (rys.1.13e,f). Układy tego typu, będące połączeniem heterozeotropii z homoazeotropią, występują rzadko. Tworzy je np. woda z fenolem lub z butanonem (metyloetyloketonem),

b) punkt azeotropowy znajduje się w luce mieszalności (rys.1.13h,j). Układy te, zwane heteroazeotropami, są bardzo pospolite. Jako przykład roztworów tego typu mogą służyć woda i anilina, woda i octan etylu, woda i butanol-2.

Rozdzielenie dwuskładnikowych układów heterofazowych jest bardziej skomplikowane niż w przypadku homoazeotropii i homoazeotropii.

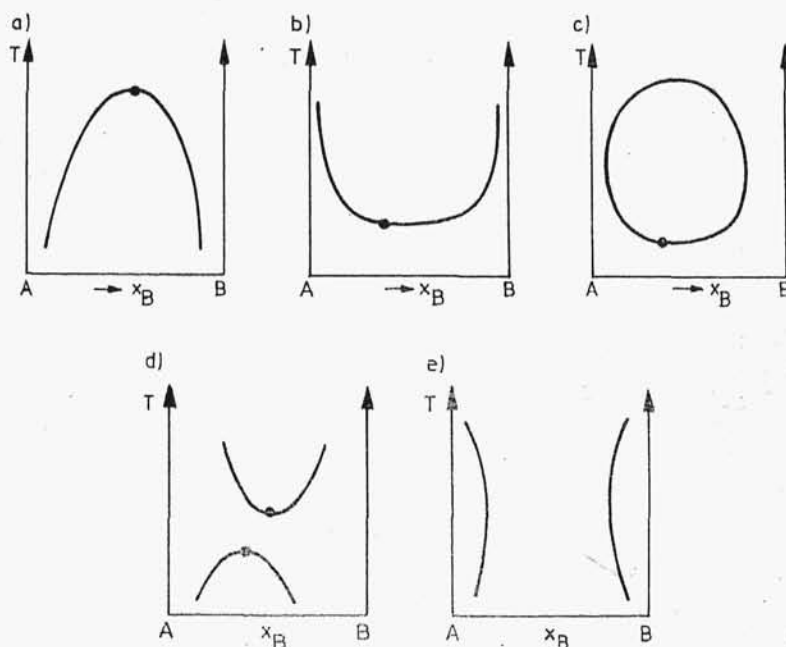
Destylując ciecz o składzie x_c , bogatszą w składnik A od roztworu o składzie x_1 , otrzymuje się parę o składzie x_p , która po skropleniu da układ dwufazowy (rys.1.13c,f,j). Roztwór heterozeotropowy, którego średni skład leży w luce mieszalności, ogrzany do temperatury T_M wrze tworząc parę o składzie x_z (rys.1.13c,f).

Ponieważ para zawiera więcej składnika B, destylowany roztwór wzbogaca się w składnik A. Wrzenie przebiega w stałej temperaturze aż do momentu, gdy zniknie faza o składzie x_2 .

Podobnie zachowuje się heteroazeotrop, którego średni skład leży w łuzie mieszalności. Roztwór taki ogrzany do temperatury T_m wrze tworząc parę o składzie x_{az} (rys.1.13j). Wrzenie również przebiega w stałej temperaturze aż do momentu, gdy na skutek ciągłego usuwania pary zniknie jedna z faz ciekłych (x_1 lub x_2 , w zależności od składu roztworu wyjściowego).

1.3. Równowaga ciecz-ciecz w układzie dwuskładnikowym

Ciecze A i B mieszają się ze sobą w każdym stosunku wtedy, gdy oddziaływania A-A, B-B i A-B są takie same lub różnią się niewiele. Istnieją jednak przypadki ciekłych mieszanin dwuskładnikowych, w których oddziaływania między składnikami A-B są dużo mniejsze od oddziaływań A-A i B-B. Wtedy ciekłe składniki nie są całkowicie mieszalne, lecz tworzą w pewnym zakre-



Rys.1.14