

Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу

Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу

■ Бінарний рідкий розчин, леткі компоненти якого необмежено розчинні один в одному і не утворюють азеотропну суміш, називають **системами 1-го типу**.

■ Для побудови їх діаграм стану на один графік наносять дві залежності: залежність тиску насиченої пари від складу розчину і залежність тиску насиченої пари від складу пари (рис. А) або залежність температури кипіння розчину від складу розчину і залежність температури кипіння розчину від складу рівноважної пари (рис. Б).

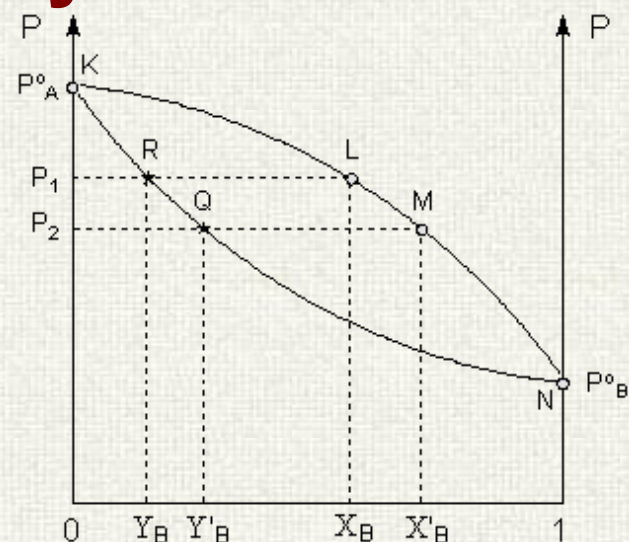


рис. А

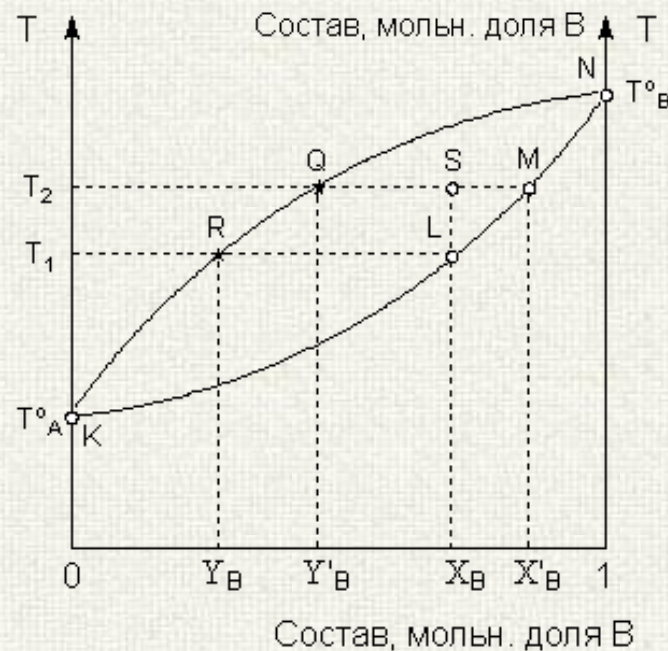


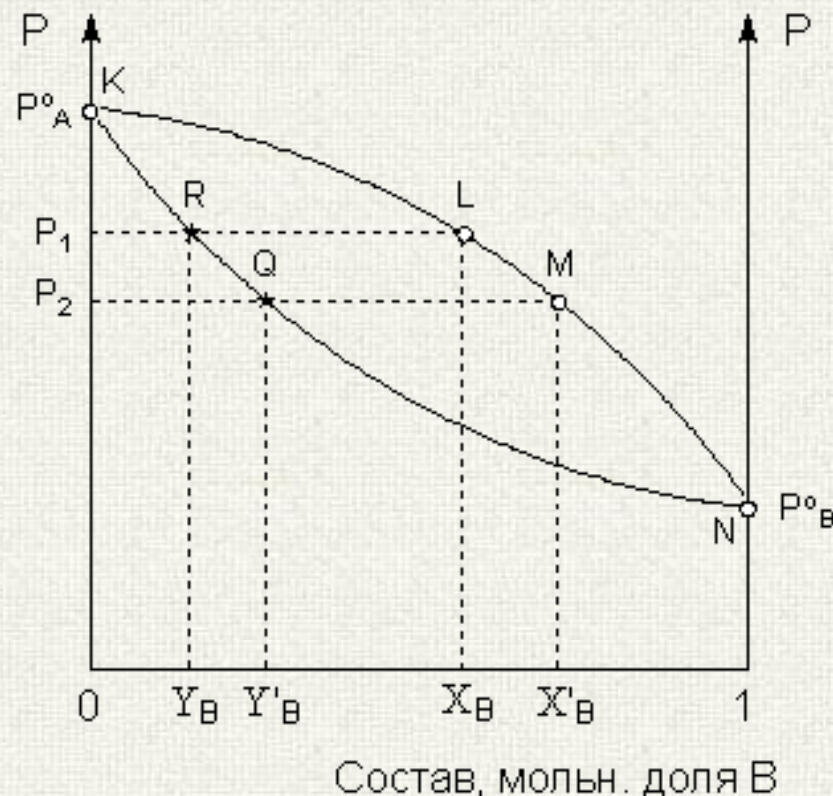
рис. Б

Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу ($T = \text{const}$)

- На діаграмі стану крива KLMN - це залежність тиску насиченої пари від складу розчину; над кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі.

- Крива KRQN є залежністю тиску насиченої пари від складу пари; під кривою - область, що відповідає газоподібній фазі, а між кривими – *область гетерогенності системи*.

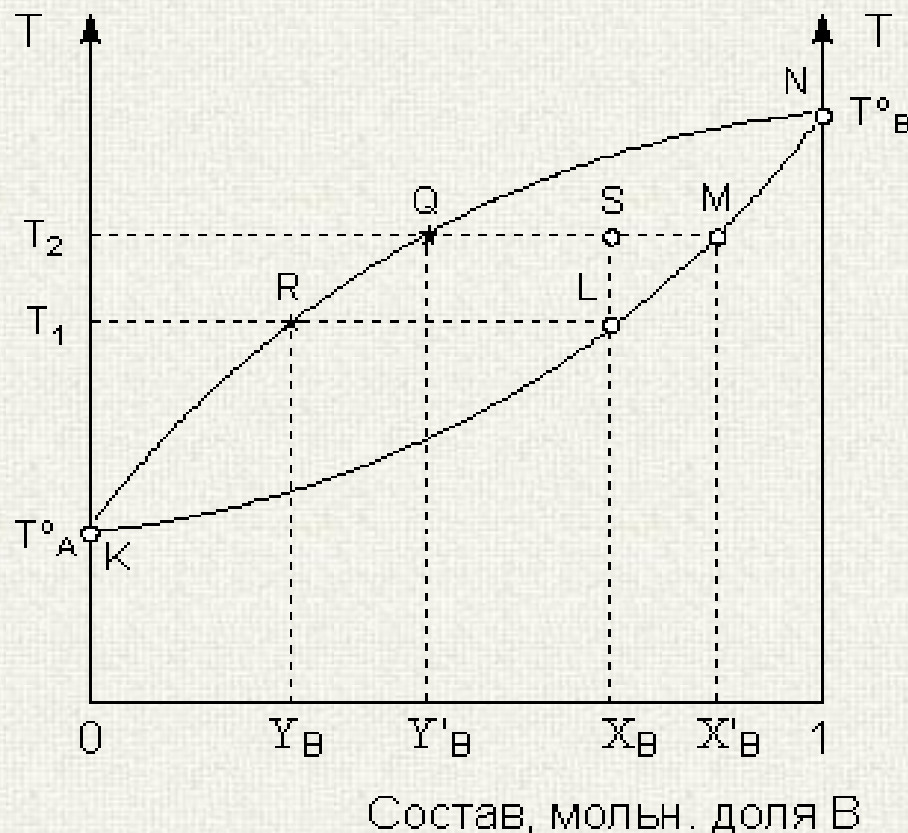
- Розчину складу X_B відповідає рівноважна пара складу Y_B (точки L і R), тиск якої дорівнює P_1 , а розчину складу X'_B – рівноважна пара складу Y'_B (точки M і Q), тиск якої P_2 . Таким чином, підвищення концентрації компонента B призводить до зменшення загального тиску пари, і у відповідності з 1-м законом Коновалова рівноважна пара містить більше компонента A, ніж розчин.



Діаграма стану системи 1-го типу в координатах тиск – склад ($T = \text{const}$)

Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу ($P = \text{const}$)

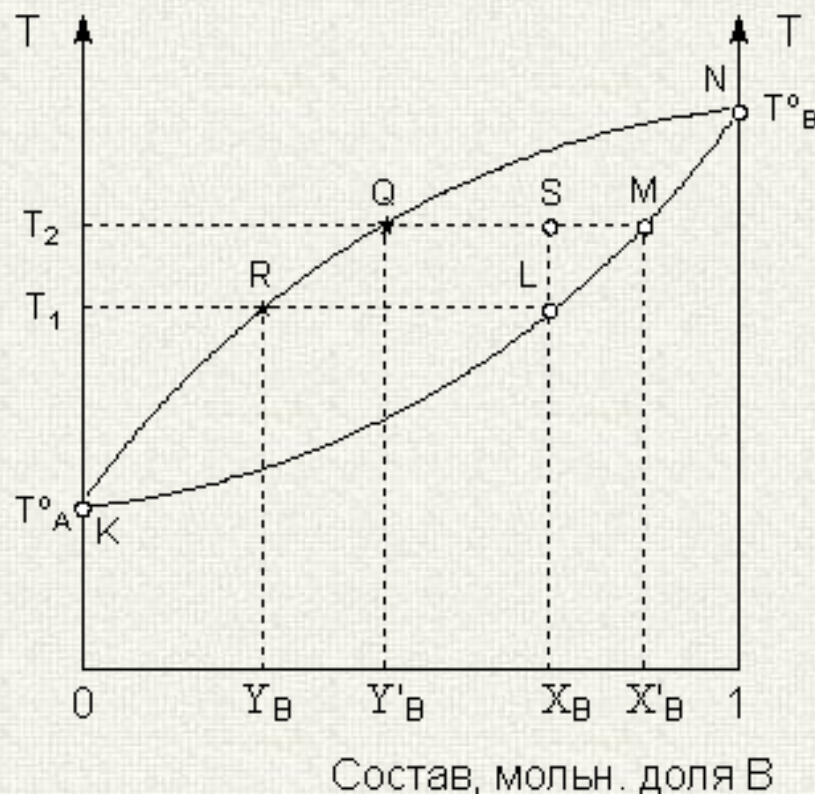
- Для процесу перегонки рідин при сталому тиску крива KLMN являє собою залежність температури кипіння від складу розчину; під кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі.
- Крива KRQN - залежність температури кипіння розчину від складу пари; над кривою знаходиться область, яка відповідає газоподібній фазі. Область між кривими – також **область гетерогенності системи.**



Діаграма стану системи
1-го типу в координатах
температура – склад ($P = \text{const}$)

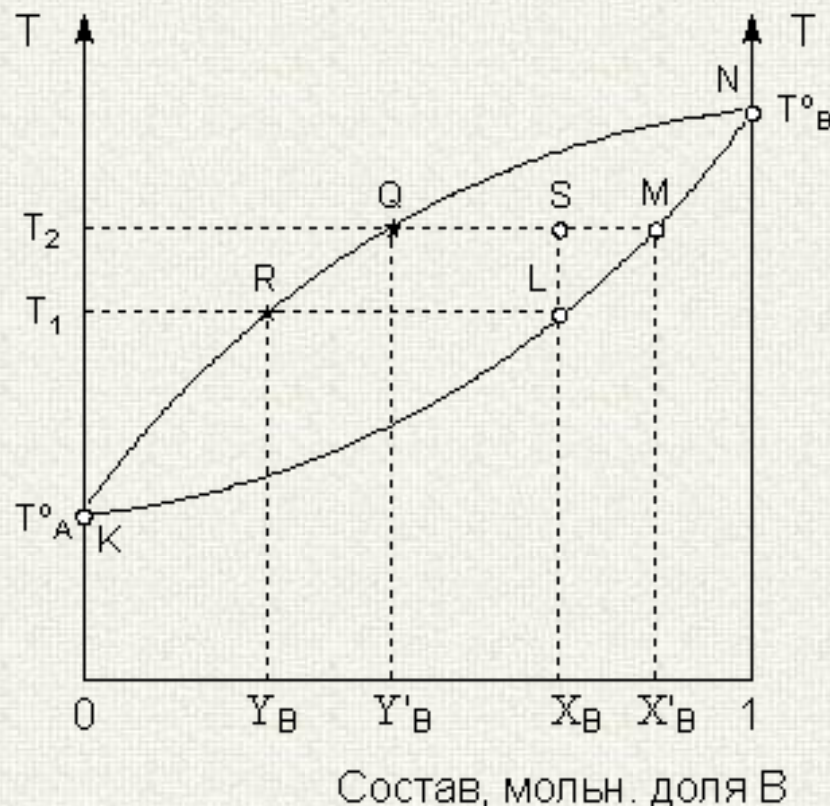
Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу ($P = \text{const}$)

- Розчин складу X_B має температуру кипіння T_1 (точка L), а пара, що з ним у рівновазі, – склад Y_B (точка R), тобто збагачена компонентом А, додавання якого до розчину знижує температуру кипіння розчину. Діаграма стану дозволяє не тільки визначити склад рівноважних фаз, а й їх відносні кількості.
- Для системи загального складу X_B при температурі T_2 (точка S) рідка рівноважна фаза (точка M) буде мати склад X'_B , а рівноважна пара – склад Y'_B (точка Q).



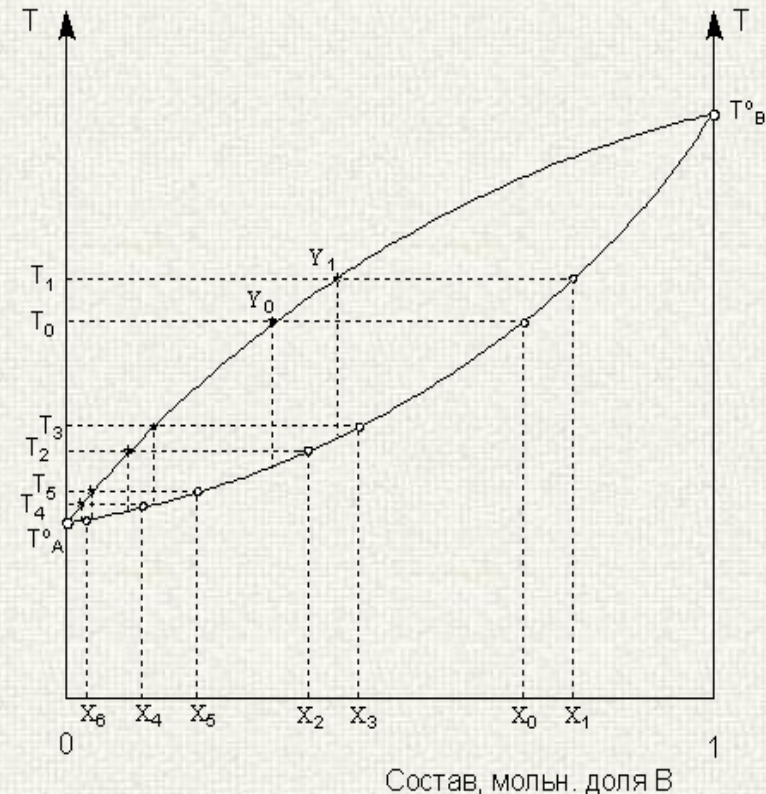
Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу ($P = \text{const}$)

- Відносні кількості фаз визначимо за правилом важеля: кількість рідкої фази буде відноситись до кількості пари, як довжина відрізка $|QS|$ до довжини відрізка $|SM|$. Таким чином, діаграма дозволяє встановити склад фракції, що відганяється з розчину складу X_B в інтервалі температур від T_1 до T_2 – склад фракції буде знаходитись між Y_B и Y'_B , тобто відігнана фракція буде збагачена компонентом А у порівнянні з вихідним розчином.



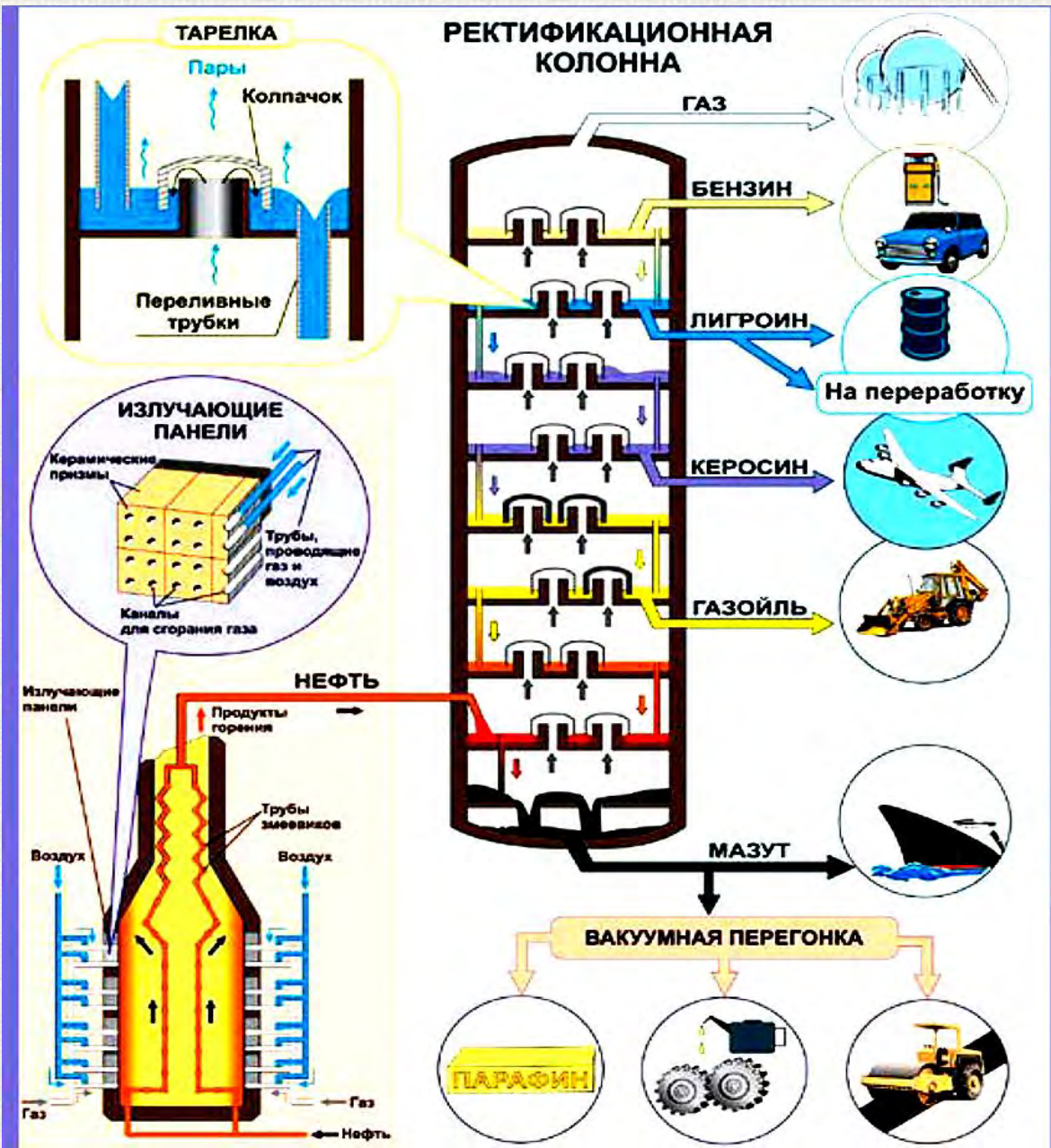
Ректифікація суміші летких рідин

- При перегонці розчину склад розчину безперервно змінюється і якщо сконденсовану пару піддати повторній перегонці, одержим фракцію, ще більш збагачену компонентом А. При багаторазовому повторенні таких операцій можна одержати пару чистого компонента А. Розділення компонентів рідкого розчину, що має різні температури кипіння, за рахунок багаторазового повторення циклів випаровування – конденсація називають **ректифікацією**.
- Кількість необхідних для повного розділення компонентів розчину циклів випаровування – конденсація (**число теоретичних тарілок ректифікаційної колони**) зумовлена природою компонентів та ступенем чистоти ректифікату і може бути розрахована за допомогою діаграм стану системи.

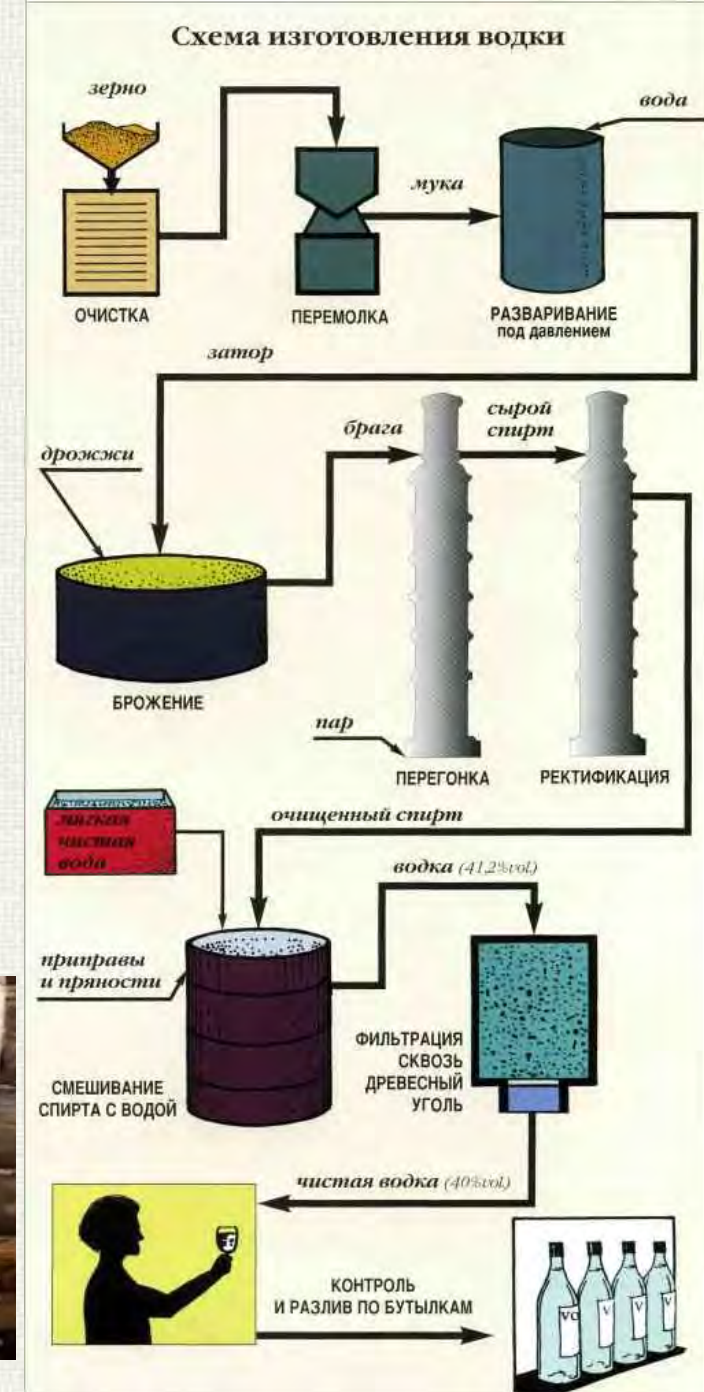


Ректифікація суміші
летких рідин

Прегонка нафти : схема тарілки



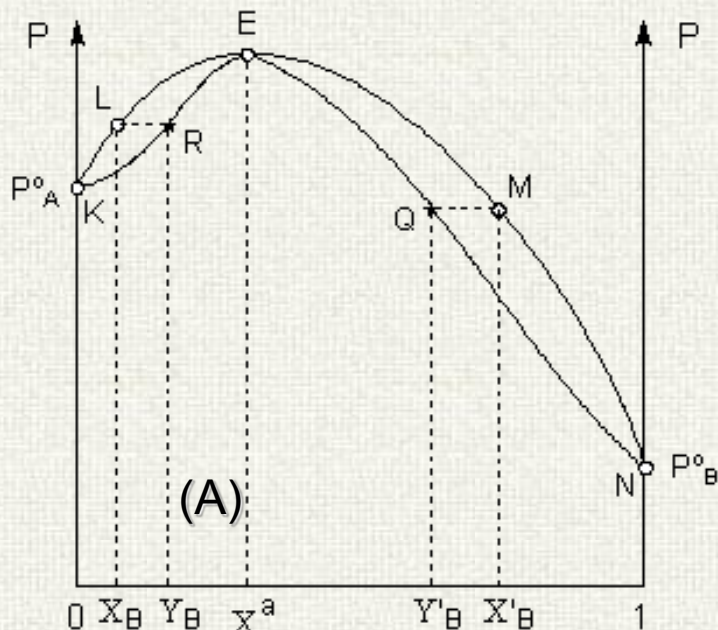
Ректифікація.....



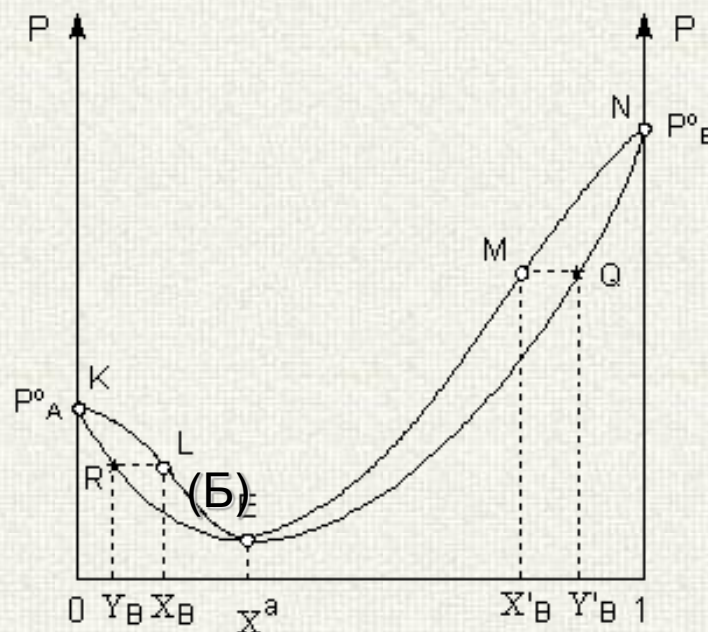
Перегонка подвійних рідких розчинів 2-го типу

Перегонка подвійних рідких розчинів 2-го типу

Якщо залежність загального тиску насиченої пари суміші летких компонентів або температура кипіння має екстремум - то такі суміші носять назву *сумішей 2-го типу*.



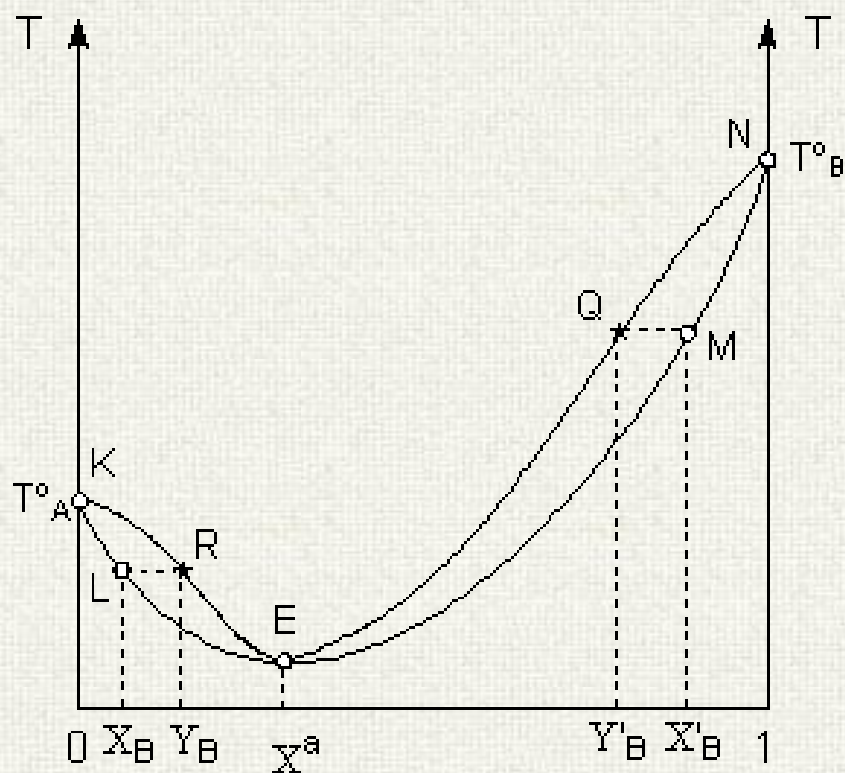
(A) Состав, мольн. доля В



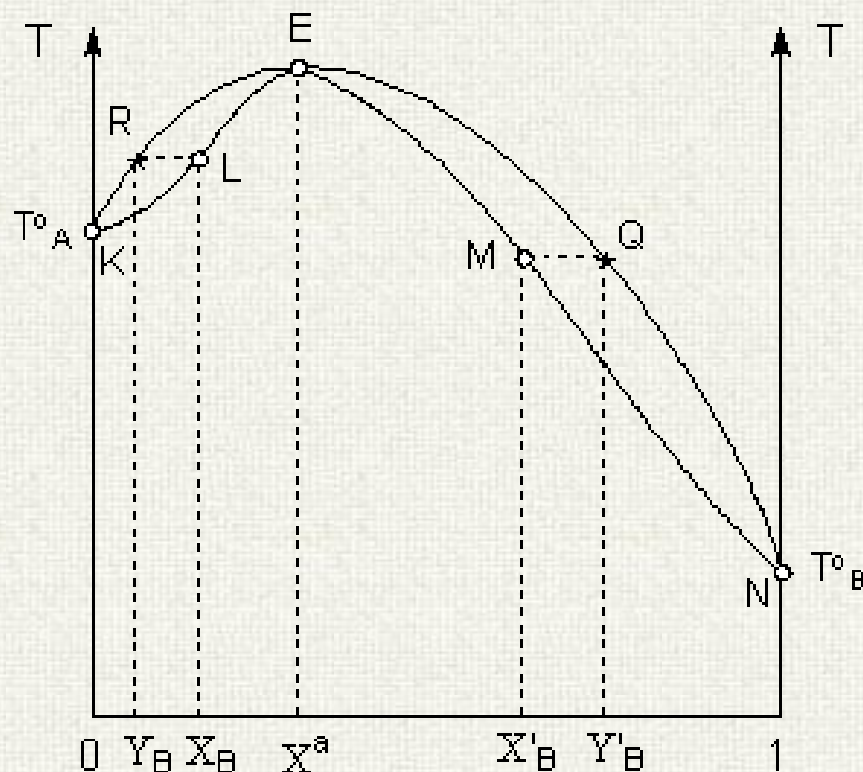
(Б) Состав, мольн. доля В

Діаграми стану розчин – пара для летких сумішей 2-го типу в координатах тиск насиченої пари – склад для систем з максимумом (А) і мінімумом (Б) загального тиску.

Перегонка подвійних рідких розчинів 2-го типу



(А) Состав, мольн. доля В



(Б) Состав, мольн. доля В

Діаграми стану розчин – пара для летких сумішей 2-го типу в координатах температура кипіння – склад для систем з мінімумом (А) і максимумом (Б) температури кипіння.

Перегонка подвійних рідких розчинів 2-го типу

- Температура кипіння азеотропів при сталому тиску незмінна і склад розчину при перегонці не змінюється (як у індивідуальних речовин). Діаграму стану системи 2-го типу можна розглядати як сукупність діаграм стану двох систем 1-го типу, в кожній з яких у ролі одного з компонентів є азеотропна суміш. Аналіз діаграм стану таких систем аналогічний до систем 1-го типу, але повне розділення перегонкою неможливе.
- При фракційній перегонці системи з мінімумом температури кипіння (рис.А) склад дистиллята поступово наближається до азеотропного. Залишок при цьому збагачується тим компонентом, який у вихідному розчині був у надлишку у порівнянні зі складом азеотропної суміші – компонентом А в області концентрацій лівіше азеотропної точки і компонентом В при концентраціях правіше азеотропу. В системах з максимумом температури кипіння, навпаки, дистиллат збагачується компонентом, який був у надлишку порівняно з азеотропним розчином, а склад кубового залишку приближається до азеотропу.
- Однак ототожнення азеотропної суміші з індивідуальною речовиною є умовним. При зміні зовнішнього тиску відбувається зсув екстремума на залежності температури кипіння від складу, тому склад азеотропних розчинів для рідких сумішей даних компонентів при різних тисках різняться. Так, для системи етанол – вода мольна частка етанолу в азеотропі складає 0.895 при $P=760$ мм рт. ст., і 0.996 – при 100 мм рт.ст.

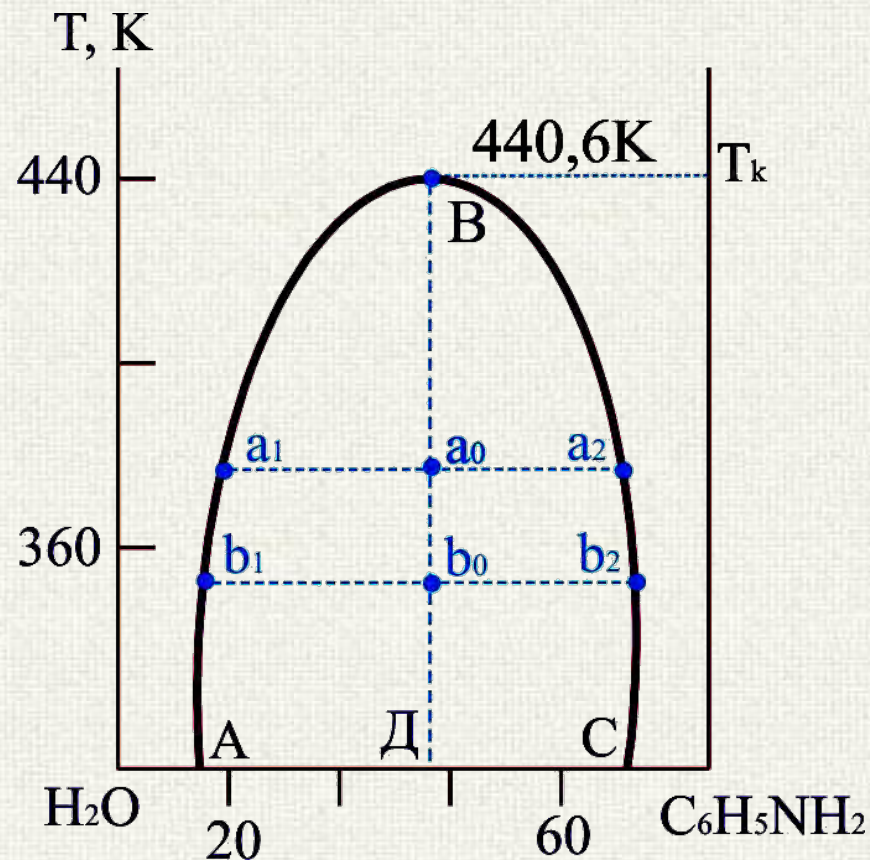
Системи з обмеженою розчинністю в рідкій фазі

Система з обмеженою розчинністю в рідкій фазі

Багато рідин змішуються в будь-яких пропорціях. Це суміші з водою етанолу, ацетону, оцтової кислоти, суміші бензолу з толуолом, гексаном тощо. У інших випадках рідини розчиняються лише частково, утворюючи два насичені розчини: розчин першої рідини у другій та розчин другої рідини у першій.

Діаграма стану системи «анілін – вода», компоненти якої мають обмежену взаємну розчинність. Крива АВ показує залежність складу водного шару від температури, крива ВС – залежність складу анілінового шару від температури. Критичну температуру розчинення на кривій розшарування визначають користуючись **правилом прямолінійного діаметра Алексєєва**.

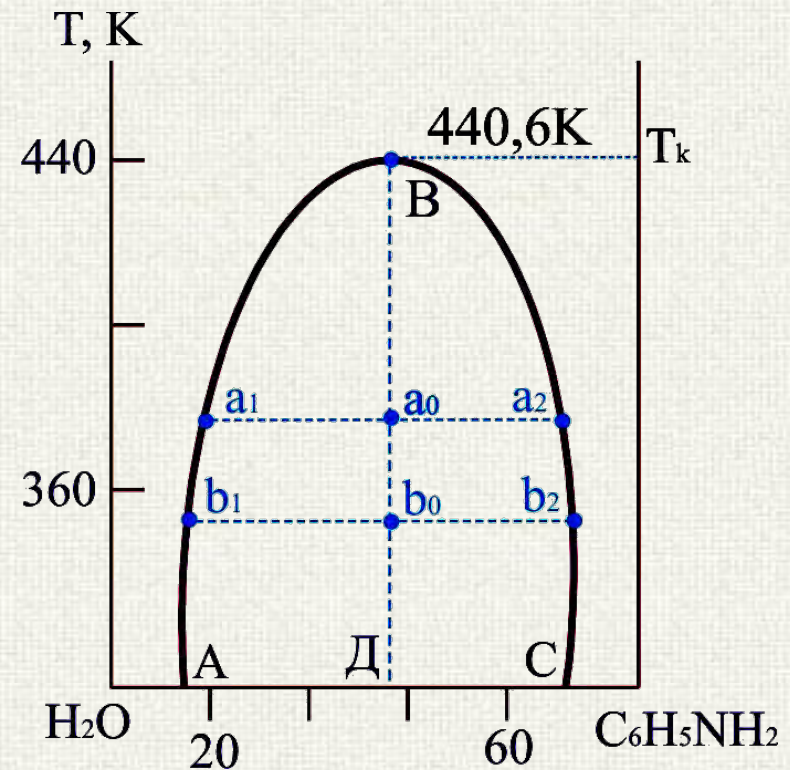
Згідно з цим правилом середини ліній (коннод), що поєднують фігуративні точки сполучених розчинів (a_1 і a_2 , b_1 і b_2), лежать на прямій лінії (ВД), що проходить через верхню або нижню критичну точку розчину.



Діаграма стану системи «вода-анілін» з верхньою критичною температурою розшарування

Система з обмеженою розчинністю в рідкій фазі

- З підвищенням температури збільшується взаємна розчинність води та аніліну й обидва шари набувають однакового вигляду за складом. Криві зливаються в точці В. Температура, вище якої обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях, називається **верхньою критичною температурою розчинення**. За межами кривої АВС міститься область однофазних систем (розчинів), усередині кривої – область розшарування. Наприклад, у точці а0 система складається із двох шарів: водного шару складу а1 і анілінового шару складу а2. Усередині кривої $\Phi = 2$, $C = 1$, поза кривою – $\Phi = 1$, $C = 2$. Якщо крива, яка обмежує область розшарування, проходить через мінімум, то температура Тк називається **нижньою критичною температурою розчинення**.



Діаграма стану системи «вода-анілін» з верхньою критичною температурою розшарування

Діаграма стану системи «вода-нікотин»

- Існують і такі системи,
- для яких спостерігається і верхня, і нижня критичні температури розчинення

