

Fázové rovnováhy – dvousložkové soustavy kapalina-kapalina

A) Neomezeně mísitelné kapaliny

Za situace, kdy se v dvousložkové soustavě vyskytuje jediná kapalná fáze (neomezená mísitelnost obou kapalin), pak podle Gibbsova fázového zákona pro max. počet stupňů volnosti takové soustavy vychází

$$v = s + 2 - f = 2 + 2 - 1 = 3 \quad (1)$$

a tedy potřebujeme tři proměnné (teplotu, tlak a koncentraci jedné ze složek), abychom tuto soustavu plně popsali. Z tohoto důvodu se pro konstrukci fázového diagramu jedna z proměnných volí za konstantní, aby mohl být fázový diagram zobrazen ve dvourozměrném prostoru. Z praktických důvodů je nejvhodnější volba buď konstantní teploty nebo konstantního tlaku. V případě volby konstantní teploty se tlak par nad kapalnou směsí dá za předpokladu ideálního chování popsat Daltonovým zákonem

$$p_{\text{celk}} = p_1 + p_2 \quad (2)$$

Za parciální tlaky par obou kapalin lze dosadit z Raoultova zákona

$$p_{\text{celk}} = x_1 \cdot p_1^0 + x_2 \cdot p_2^0 \quad (3)$$

kde x_1 a x_2 jsou molární zlomky obou kapalin v kapalně směsi a p_1^0 a p_2^0 jsou tlaky nasycených par obou čistých složek za dané teploty.

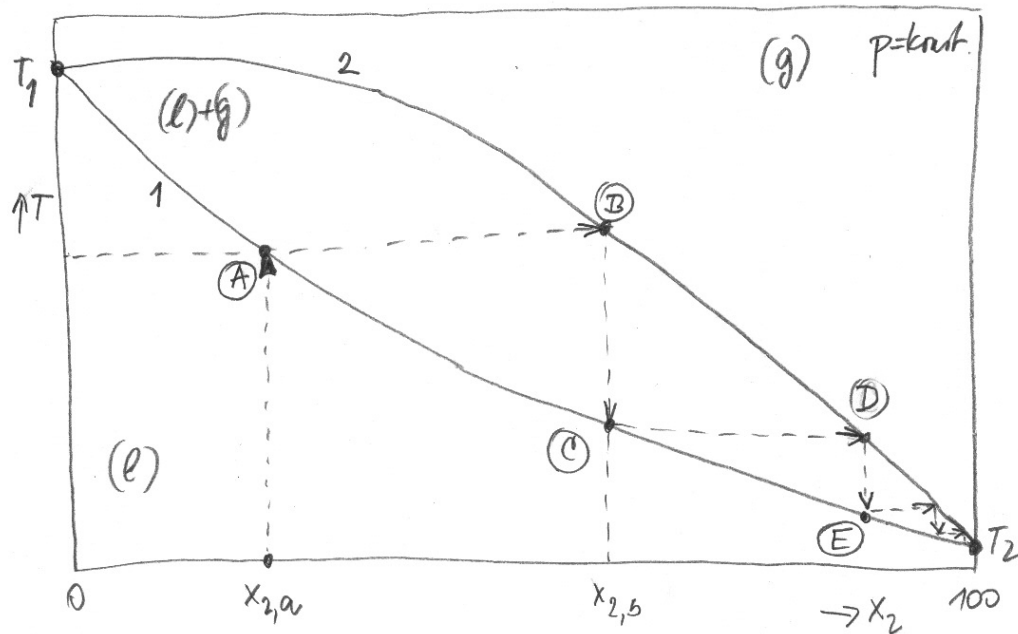
Protože kapalina vře ve chvíli, kdy se tlak nasycených par vyrovná tlaku okolnímu, lze z rovnice tři vyvodit, že směs dvou kapalin bude vřít při teplotě nižší než je teplota výševroucí (méně těkavé) kapaliny ve směsi. S rostoucí koncentrací níževroucí (těkavější) kapaliny se pak teplota varu bude blížit teplotě varu čisté níževroucí kapaliny. I když celkový tlak nasycených par nad kapalnou směsí je podle rovnice (3) závislý na složení kapalně fáze, složení plynné fáze je od složení kapalně fáze odlišné

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot p_1^0}{p} \quad \text{a} \quad y_2 = \frac{x_2 \cdot p_2^0}{p} \quad (4)$$

kde y_1 a y_2 jsou molární zlomky obou látek v plynné fázi. Z principu daného různou schopností obou kapalin přecházet za dané teploty do plynné fáze (vypařování) vyplývá, že plynná fáze bude oproti kapalně fázi obohacena o těkavější složku kapalně směsi. Tohoto efektu se využívá při dělení směsí takových kapalin metodou zvanou destilace. Princip destilace ozřejmuje následující fázový diagram (Obr. 1), který je konstruován jako izobarický (při konstantním tlaku).

Plocha fázového digramu je dvěma křivkami 1 a 2 rozdělena do tří oblastí lišící se fázovým složením – oblast (1) je oblastí výskytu jediné kapalně fáze (neomezená mísitelnost), oblast

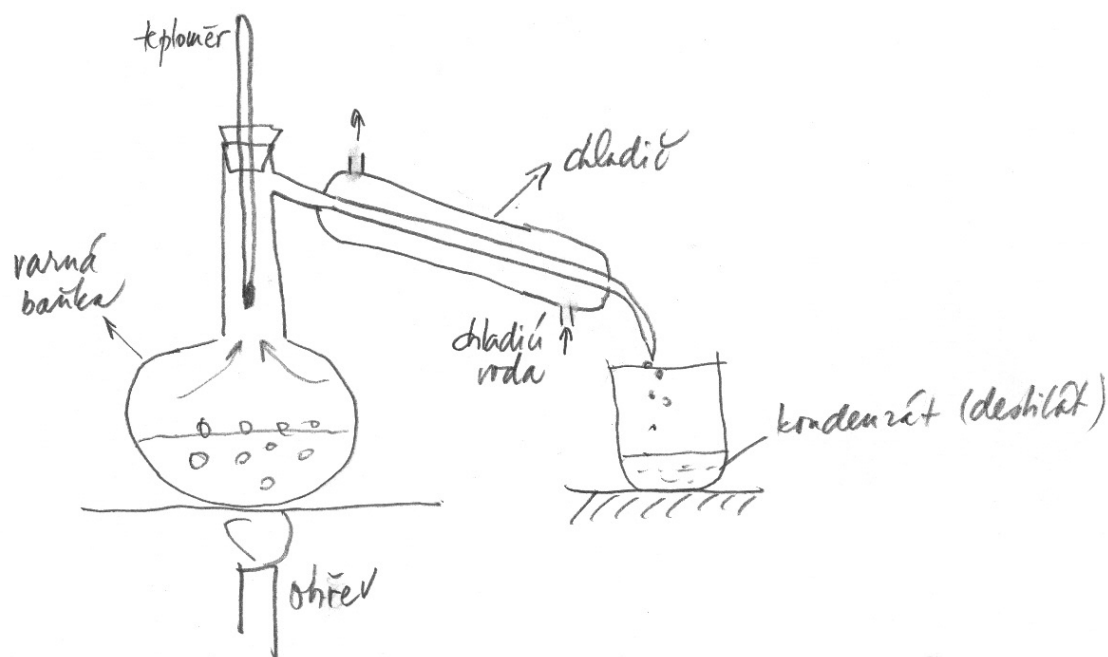
(g) je pak oblast výskytu plynné fáze (páry obou kapalin) a oblast (l)+(g) je pak oblastí koexistence obou uvedených fází. Z logiky postupné změny skupenských stavů při změně teploty křivka 1 odděluje oblast kapalnou fázi od oblasti, kde se již vyskytuje i plynná fáze prezentuje závislost teplotě varu kapalnou směsí na jejím složení (křivka teplot varu) a naopak křivka 2, nad níž se vyskytuje pouze plynná fáze, popisuje opačný přechod plyn→kapalina (křivka teplot kondenzace – resp. rosného bodu) v závislosti na složení plynné fáze. Teploty T_1 a T_2 na diagramu pak představují teploty varu čistých složek 1 a 2 při daném tlaku p .



Obr. 1: Izobarický fázový diagram dvousložkové soustavy dvou neomezeně mísitelných kapalin s vyznačením principu destilace.

Popis průběhu destilace:

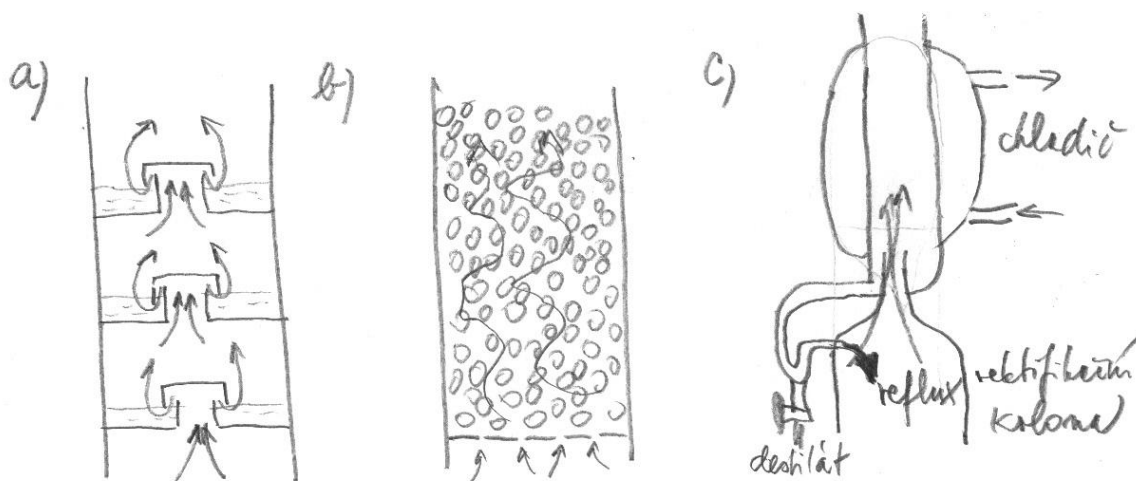
Kapalná směs o složení $x_{2,a}$ je zahřívána, až její teplota dosáhne teploty varu (bod A). Složení par vřící kapalnou směsí ale při této teplotě odpovídá bodu B, tedy páry jsou obohaceny o níževroucí (těkavější) složku. Páry odvádíme od vřící směsi do chladiče (viz schéma destilačního zařízení na Obr. 2), kde páry kondenzují a jsou jímány do nádoby. Získaný kondenzát má jiné složení než původní směs k destilaci – koncentrace těkavější složky 2 $x_{2,b}$ je v kondenzátu (destilátu) vyšší oproti původní směsi (bod C): $x_{2,b} > x_{2,a}$. S kondenzátem můžeme destilační krok zopakovat (bod D) a získat ještě více obohacený destilát o níževroucí složku 2 (bod E). V destilačním zbytku bude naopak vyšší koncentrace výševroucí (ménětěkavé) složky oproti původní směsi před destilací. Mnohonásobným opakováním jednoduchých destilací tak můžeme dostat v konečném destilátu prakticky čistou složku 2.



Obr. 2: Schéma jednoduchého destilačního zařízení pro jednorázovou destilaci.

Celý postup mnohonásobného opakování jednoduché destilace lze zjednodušit a více destilačních kroků lze provést současně v jediném zařízení – rektifikační kolona. Rektifikace (opakovaná destilace v jediném zařízení) je velmi efektivní způsob dělení směsi dvou neomezeně mísitelných kapalin, využívaná např. při oddělování jednotlivých uhlovodíkových frakcí (benzín, petrolej, nafta apod.) ze surové ropy. Rektifikační kolona může být dvojího typu – buď je striktně rozdělena na jednotlivá patra (kloboučková kolona) a na každém patře probíhá jedna oddělená destilace, nebo je kontinuálně vyplněna vhodným inertním materiálem (keramické kroužky, spirálky, kuličky, úlomky, kovové hobliny apod.) – náplňová kolona. V náplňové koloně nelze jednoznačně definovat oblast, ve které probíhá jednoduchá destilace jako v případě patrové kolony. Proto se destilační účinnost takové kolony definuje veličinou PTP (počet teoretických pater), která vyjadřuje počet jednoduchých destilací nutných na dosažení stejného výsledku rozdělení kapalné směsi. Obvykle se veličina PTP vztahuje na 1 m výšky kolony. Účinnost rozdělení kapalné směsi rektifikací lze dále zvýšit tak, že se část destilátu z horní části kolony vrací zpět ve formě zpětného toku – reflux (viz Obr. 3). Čím je reflux vyšší, tím je rozdělení kapalné směsi na koloně lepší, ale samozřejmě rektifikace probíhá pomaleji. Ideálního rozdělení lze dosáhnout při totálním refluxu (veškerý destilát se vrací zpět do kolony), ale z praktického hlediska takové provedení nemá význam, protože nezískáme žádný destilát. Proto je třeba zvolit kompromis mezi reflexem a odběrem destilátu,

aby výsledek splňoval požadavky nejen na dobré rozdělení kapalné směsi ale i na dostatečnou produkci destilátu.

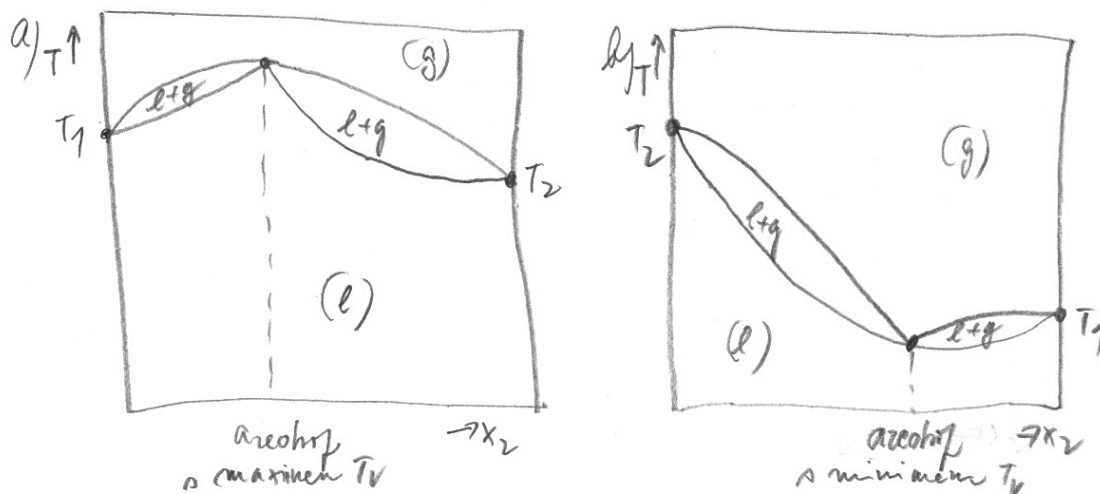


Obr. 3: Schéma rektifikačních zařízení: (a) patrová (kloboučková) kolona; (b) náplňová kolona; (c) rektifikační nástavec zabezpečující reflex (c).

Odchyly od ideálního chování – azeotropy

Předchozí text byl věnován situaci, kdy se směs neomezeně mísitelných kapalin chová prakticky ideálně. V praxi se ovšem objevují mnohdy velmi výrazné odchyly od tohoto ideálního chování, z nichž nejdůležitější je tvorba tzv. azeotropických směsí. Azeotropická směs je definována jako směs dvou neomezeně mísitelných kapalin, u níž je složení plynné fáze totožné s kapalnou fází, s níž jsou páry v rovnováze. Na rozdíl od „ideálně“ se chovajících směsí v tomto případě může azeotropická směs mít vyšší teplotu varu než výševroucí složka směsi (azeotrop s maximem teploty varu) nebo naopak nižší teplotu varu než níževroucí složka kapalné směsi (azeotrop s minimem teploty varu). Příslušné fázové diagramy jsou uvedeny na Obr. 4. Základní praktický problém tvorby azeotropických směsí spočívá ve faktu, že z azeotropické směsi nelze oddělit jednotlivé složky destilací (ani rektifikací). V takovém případě lze oddělit vždy jen složku, která je v nadbytku orptoi složení azeotropické směsi. V případě azeotropu s maximem teploty varu najdeme složku v nadbytku v destilátu, v případě azeotropu s minimem teploty varu v destilačním zbytku. Tvorba azeotropů je důležitá zejména v případě silných anorganických kyselin – u HCl je to např. při koncentraci HCl 20,2%, u HNO₃ u koncentrace 68,4% a u H₂SO₄ 96%. Rovněž etanol tvoří azeotrop s vodou, takže destilací lze připravit maximálně 96% alkohol. 100%ní alkohol lze připravit z tohoto azeotropu vysušením (např. bezvodým CaCl₂) nebo musíme ke směsi před

destilací přidat další složku, čímž se změny poměry při destilaci (vznik jiného azeotropu třetí složky s vodou).

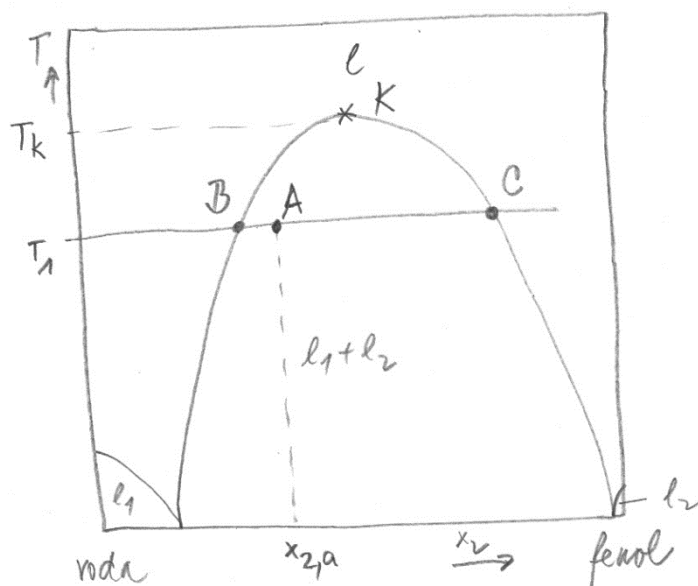


Obr. 4: Izobarické fázové diagramy kapalných směsí tvořících azeotrop s maximem teploty varu (a) a s minimem teploty varu (b).

B) Omezeně mísitelné kapaliny

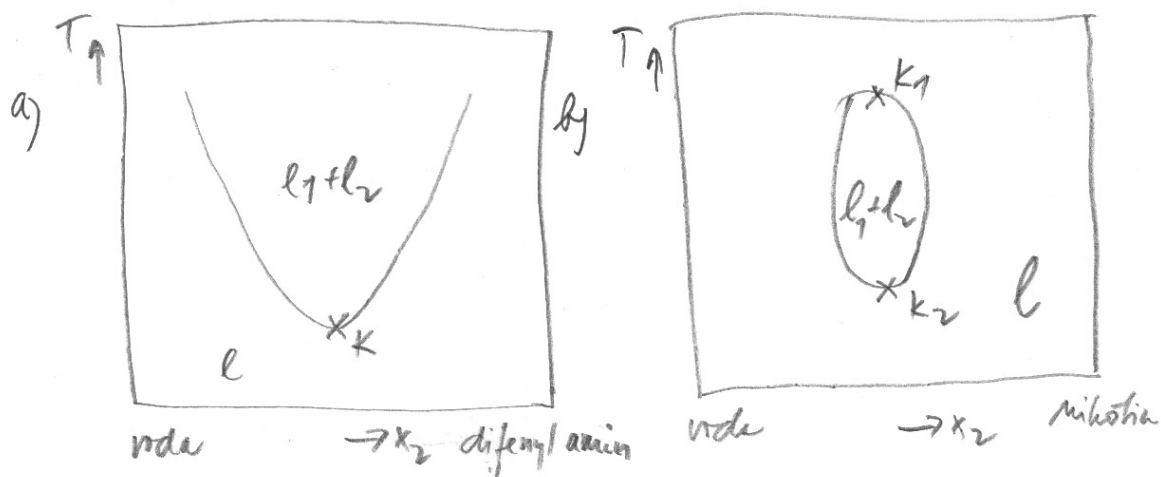
U soustavy omezeně mísitelných kapalin se při teplotě nižší, než je tzv. kritická rozpouštěcí teplota, objevují v kapalně fázi dvě nemísitelné fáze – roztok složky 1 ve složce 2 a naopak. Pro vystižení této situace je nejvhodnější izobarický fázový diagram bez přítomnosti plynné fáze (Obr. 5). Křivka na diagramu má maximum právě v kritické teplotě, která současně tuto křivku dělí na dvě části – vlevo je to křivka rozpustnosti složky 2 (fenol) ve složce 1 (voda) – roztok (l_1), vpravo pak křivka rozpustnosti složky 1 (voda) ve složce 2 (fenol) – roztok (l_2). Nad křivkou existuje jediná kapalná fáze, protože nad touto teplotou jsou obě kapaliny neomezeně mísitelné. Pod křivkou je pak oblast koexistence tzv. konjugovaných roztoků (l_1) a (l_2), tak jak byly popsány o několik řádek výše. Oba nasycené roztoky jedné složky ve druhé jsou nemísitelné a vytváří tak heterogenní systém. V malých oblastech nalevo a napravo diagramu existuje pod křivkou jediná fáze – nenasyčené roztoky jedné složky v nadbytku druhé. Protože obě složky musí být pod kritickou teplotou přítomny jen v konjugovaných roztocích (mimo zmíněné malé oblasti na okraji diagramu), je poměrné množství těchto konjugovaných roztoků jednoznačně určeno tzv. pákovým pravidlem. Pokud pro danou teplotu namalujeme rovnoběžku s osou x, pak průsečíky této rovnoběžky s křivkou (body B a

C) udávají koncentraci složek v jednotlivých konjugovaných roztocích a poměr délky úseček AB a AC pak zastoupení roztoků (l_1) a (l_2) v heterogenní soustavě: $n_{11}/n_{12}=AC/AB$.



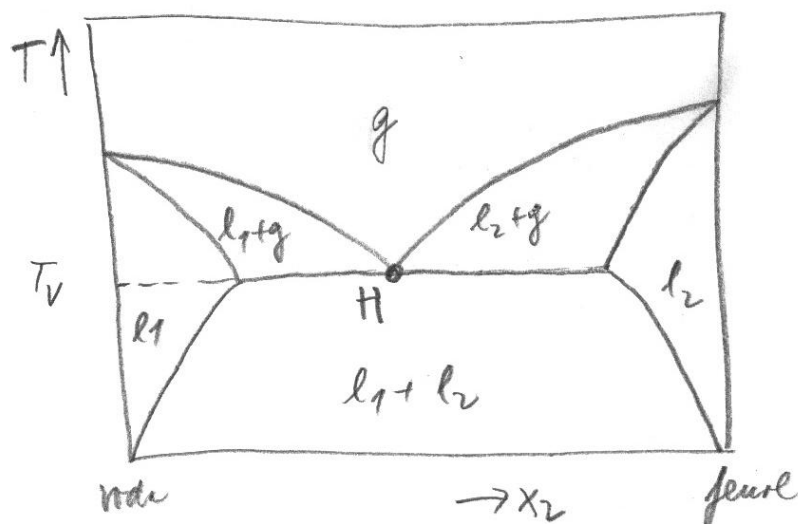
Obr. 5: Izobarický fázový diagram soustavy dvou omezeně mísitelných kapalin s horní kritickou rozpouštěcí teplotou.

Mimo případ horní kritické rozpouštěcí teploty (nad ní jsou obě složky neomezeně mísitelné) lze v praxi najít případy i soustav s dolní kritickou rozpouštěcí teplotou nebo dokonce systémy, které vykazují omezenou rozpustnost jen v omezené oblasti ohraničené dolní a horní kritickou rozpouštěcí teplotou (Obr. 6).



Obr. 6: Izobarické fázové diagramy soustavy dvou omezeně mísitelných kapalin s dolní kritickou rozpouštěcí teplotou (a) a horní i dolní kritickou rozpouštěcí teplotou (b).

V případě, kdy je do úvah o fázové rovnováze přidána i plynná fáze, fázový diagram se výrazně změní (Obr. 7). Zajímavé na této situaci, je že konjugované roztoky vřou stále při stejné teplotě, nezávislé na zastoupení obou konjugovaných roztoků. Při určité koncentraci dokonce dochází k situaci obdobné situaci homogenních azeotropních roztoků v případě neomezeně mísitelných kapalin. Aby se oba stavy od sebe odlišily, dostal tento systém název heterogenní azeotrop – bod H ve fázovém diagramu.

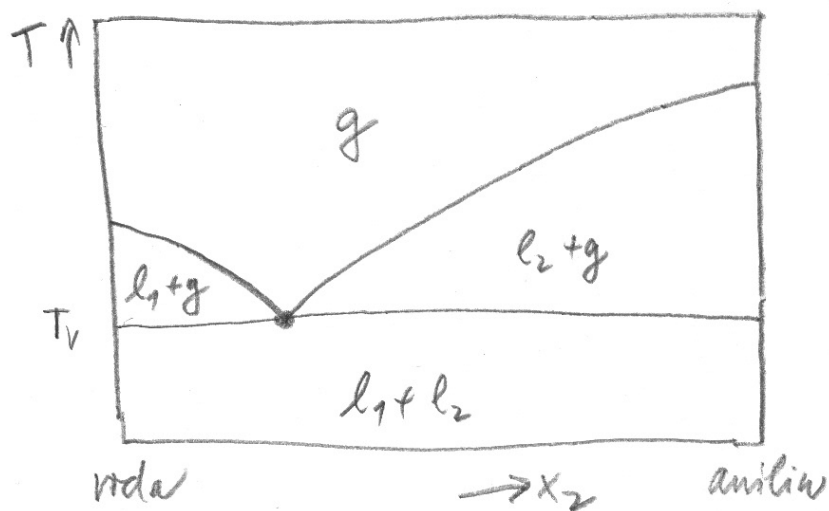


Obr. 7: Izobarický fázový digram soustavy dvou omezeně mísitelných kapalin v rovnováze s plynnou fází. Bod H – složení a teplota varu heterogenního azeotropu.

C) Nemísitelné kapaliny

Poslední situaci soustavy dvou kapalin představuje systém, kdy jsou obě kapaliny zcela nemísitelné (to je ovšem hypotetická situace, protože úplná nemísitelnost prakticky neexistuje). Fázový diagram se díky tomu, že v kapalně fázi vedle sebe koexistují čisté kapalně složky, výrazně zjednoduší oproti fázovému diagramu omezeně rozpustných kapalin na Obr. 7. Oblast nemísitelnosti je teď rozšířena v celém rozsahu koncentrací a fázový diagram tak v případě rovnováhy kapalně a plynné fáze obsahuje pouze čtyři oblasti (Obr. 8). Nejdůležitější však je fakt, že oblast existence kapalně a plynné fáze je oddělena pro všechny koncentrace rovnoběžkou s osou x odpovídající teplotě nižší než je teplota varu té níževroucí složky v soustavě. Tato skutečnost je využívána v praxi při tzv. destilaci s vodní parou.

Organické látky nemísitelné s vodou jsou destilovány z heterogenní směsi s vodou při teplotě, než je teplota varu vody. V destilátu se pak obě složky díky nemísitelnosti rozdělí opět na dvě kapalně fáze, z nichž snadno získáme přečištěnou organickou látku například v děličce prostým odpuštěním vodné fáze. Destilace s vodní parou je tak velmi šetrnou metodou přečišťování organických látek v chemické laboratoři i průmyslu.



Obr. 8: Izobarický fázový diagram dvou nemísitelných kapalin.