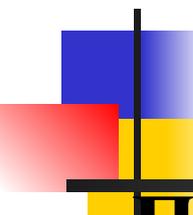


# **Физико-химические основы получения лекарственных препаратов**



**Лекция: Законы Коновалова, Вревского.  
Перегонка неограниченно смешивающихся  
жидкостей. Азеотропные смеси.**

Пасека Александра Евгеньевна

# ЖИДКИЕ СМЕСИ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

## ■ Смеси, отклоняющиеся от закона Рауля

■ Для идеальной смеси двух жидкостей общее давление пара линейно зависит от молярной доли компонентов:

$$P_0 = P_1^0 + X_2(P_1^0 - P_2^0). \quad \blacksquare \quad (4)$$

■ для реальных растворов зависимость часто отклоняется от линейной.

■ положительные отклонения, когда общее давление пара  $P_0$  больше того, что ожидается по формуле (4)

■ отрицательные отклонения –  $P_0$  меньше ожидаемого значения.



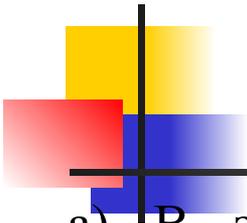
■ Рис. 5 Отклонения от закона Рауля

# Смеси, отклоняющиеся от закона Рауля

Табл. 1 Отклонения от закона Рауля

	Идеальные смеси	Смеси с положительным отклонением	Смеси с отрицательным отклонением
Примеры	Бензол – толуол, гексан – гептан, метанол этанол	Сероуглерод- ацетон, вода-пиридин, ацетон-бензол, бензол-тетрахлорид углерода и др.	эфир - хлороформ, хлороформ - ацетон, хлороформ - бензол,
Термодинамические параметры	$E_{12} = (E_{11} + E_{22})/2$	$E_{12} < (E_{11} + E_{22})/2$	$E_{12} > (E_{11} + E_{22})/2$
	$\Delta H_{\text{раств}} = 0$ $\Delta H_{\text{исп},i}^{\text{р-р}} = \Delta H_{\text{исп},i}^{\text{ч}}$	$\Delta H_{\text{раств}} > 0$ $\Delta H_{\text{исп},i}^{\text{р-р}} < \Delta H_{\text{исп},i}^{\text{ч}}$	$\Delta H_{\text{раств}} < 0$ $\Delta H_{\text{исп},i}^{\text{р-р}} > \Delta H_{\text{исп},i}^{\text{ч}}$
	$P_i = P_i^{\text{ид}}$	$P_i > P_i^{\text{ид}}$	$P_i < P_i^{\text{ид}}$

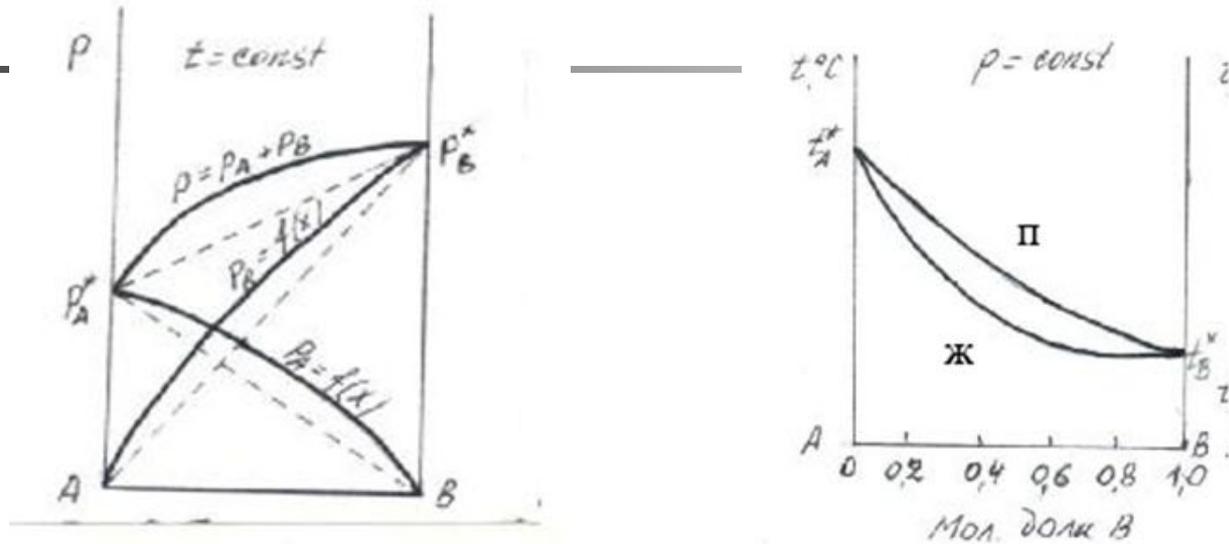
# Смеси с положительным отклонением от закона Рауля



- а) В этих смесях энергия взаимодействия между молекулами разных компонентов ( $E_{12}$ ) меньше, чем, в среднем, между одинаковыми молекулами.
- Следовательно, при образовании таких смесей энергия межмолекулярных взаимодействий, приходящаяся на одну частицу, уменьшается и молекулы становятся более подвижными.
- б) В силу этого образование смесей идет с поглощением теплоты (при условии постоянства температуры):  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$
- в) Испаряются молекулы из смеси в таком случае легче, чем из чистых жидкостей: теплота испарения снижается -  $\Delta H_{\text{исп},i}^{\text{р-р}} < \Delta H_{\text{исп},i}^{\text{ч}}$ .
- г) В результате парциальное давление пара компонента  $p_i$  выше, чем в случае идеальной смеси  $p_i^{\text{ид}}$ .

# Смеси с положительным отклонением от закона Рауля

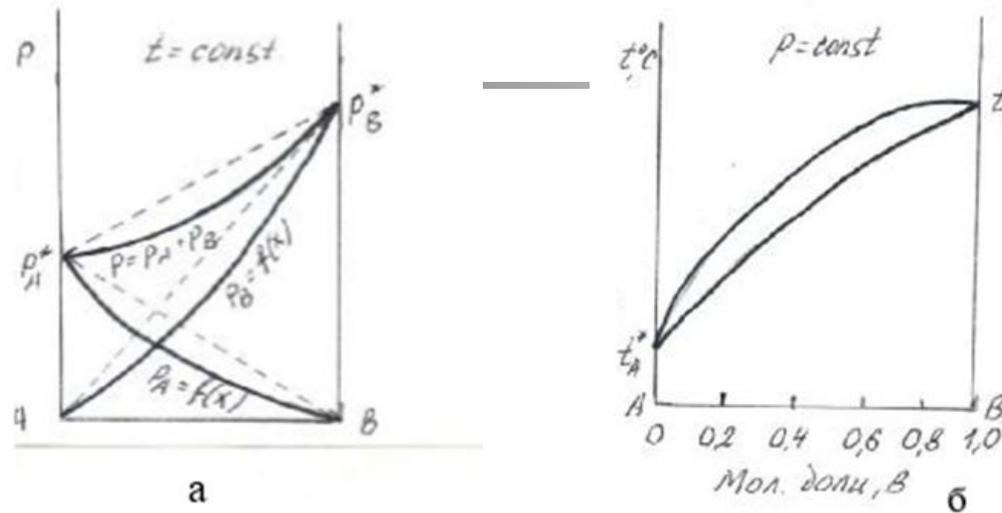
Рис. 6 Диаграммы давления и кипения при положительном отклонении



- Температура кипения смеси при любом её составе (кроме крайних случаев) оказывается ниже, чем для идеальной смеси. Поэтому обе кривые на диаграмме рис. 6, б (ж, зависимость  $T_K$  от  $X_2$ , и п, связь с  $T_K$ ) как бы прогнуты вниз.
- На диаграммах давления линия ж всегда идет выше, чем линия п, а на диаграммах кипения — ниже.

# Смеси с отрицательным отклонением от закона Рауля

Рис. 7 Диаграммы давления и кипения при отрицательном отклонении



Значительно реже встречаются отрицательные отклонения от закона Рауля

когда связи А...В оказываются сильнее, чем связи А...А и В...В. Вследствие этого молекулы сильнее удерживаются в жидкой фазе и давление пара оказываются пониженным, как каждого компонента, так и общего давления.

При наличии того или иного отклонения от идеальности диаграммы строят только по экспериментальным данным.

# Неограниченно растворимые жидкости, не подчиняющиеся закону Рауля, с положительными или отрицательными отклонениями и с максимумом или минимумом на кривой зависимости насыщенного пара от состава раствора

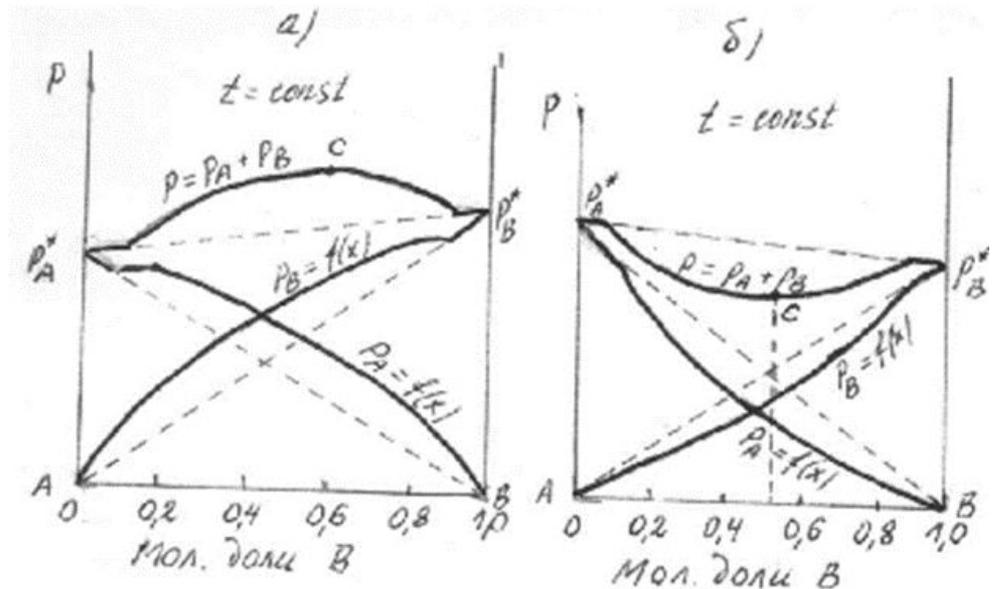
## Азеотропы.

В реальных растворах пропорциональности между давлением пара и составом раствора соблюдаются лишь при малых (теоретически бесконечно малых) концентрациях компонентов.

Для некоторых систем отклонения от закона Рауля могут быть так велики, что на кривой зависимости общего давления от состава системы появляются точки (см. рис. 8 а), в которых давление пара больше, чем давление паров чистого более летучего компонента (при положительных отклонениях), или меньше, чем давление пара чистого менее летучего компонента (при отрицательных отклонениях, см. рис. 8 б).

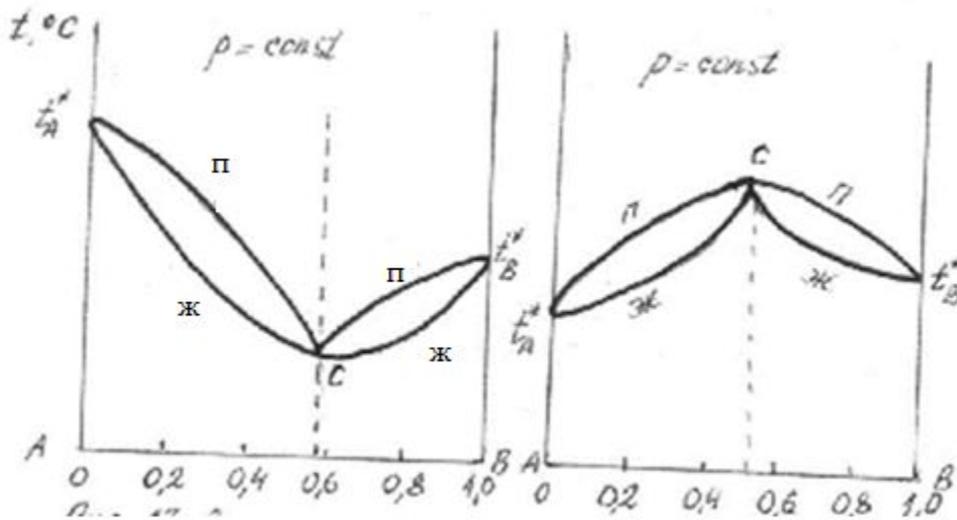
# Азеотропы

Рис. 8 Зависимость давления насыщенного пара от состава раствора: а) для систем с максимумом давления; б) для систем с минимумом давления



- Это означает, что - до указанной точки компонент 2 — более летучий ( $X_2' > X_2$ )
- - после нее — менее летучий, а его содержание в паре становится меньше, чем в жидкости ( $X_2' < X_2$ ).

# Азеотропы



- Рис. 9. Зависимость температуры кипения от состава раствора: а) для систем с максимумом на кривой давления пара; б) для систем с минимумом на кривой давления пара.
- В самой же азеотропной точке летучесть обоих компонентов совершенно одинакова — состав пара совпадает с составом жидкой фазы

# Азеотропы

- Свойства азеотропных растворов обобщены **вторым законом Коновалова Д.П.**
- В точках экстремума давление пара (или температуры кипения), составы обеих фаз совпадают (жидкости и пара). Максимуму на диаграмме «давление пара – состав» отвечает минимум на диаграмме «температура кипения – состав», а минимуму на диаграмме «давление пара – состав» отвечает максимум на диаграмме «температура кипения – состав».

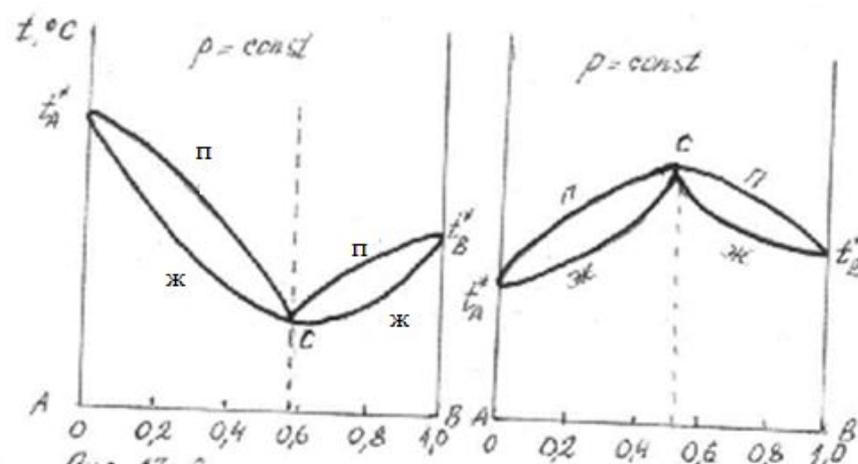
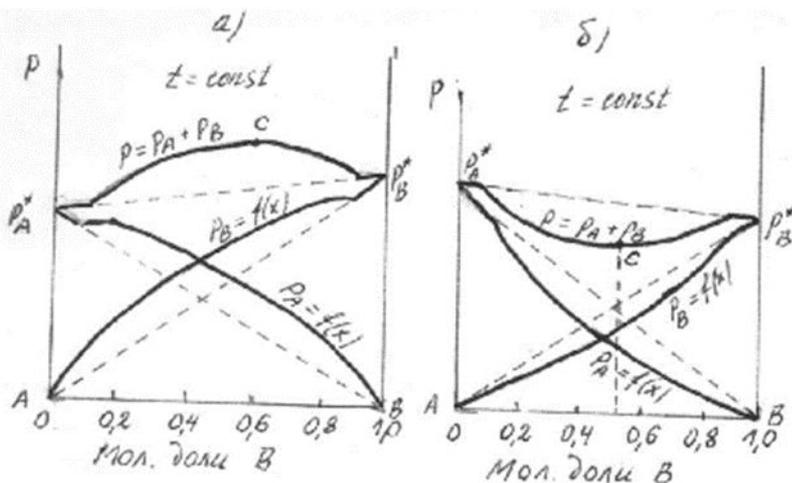
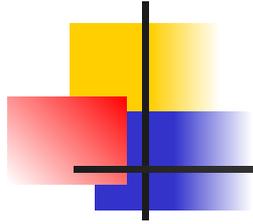


Рис. 8

Рис. 9

# Азеотропы



- Азеотропный раствор кипит при постоянной температуре (при условии постоянства внешнего давления) без изменения своего состава.
- Однако при изменении внешнего давления меняется не только его температура кипения, но и состав.
- Это указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением. Чаще всего встречаются системы с минимальной температурой кипения азеотропных смесей.
- Классический пример азеотропной смеси с положительным отклонением — смесь  $\text{H}_2\text{O}$ -спирт. Азеотропная точка системы такова: т. к.  $78,13^\circ\text{C}$ , массовая доля этанола  $95,57\%$ .
- Примеры азеотропных смесей с отрицательным отклонением — водные растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ .

# Разделение жидкостей — перегонка и ректификация

- Метод разделения хорошо растворимых друг в друге жидкостей на отдельные компоненты основан на том, что, если жидкости различаются по летучести, то при кипении пар обогащен более летучим компонентом.

- Способность смеси к разделению характеризуется так называемым коэффициентом разделения  $\alpha$ , показывающим, во сколько раз отношение компонентов в газовой фазе отличается от такового в жидкой фазе:

$$\alpha = \left( \frac{x'_2}{x'_1} \right) : \left( \frac{x_2}{x_1} \right)$$

- Используя формулу (7) из лекции 2 получаем:

$$\alpha = \frac{1}{\zeta_1} = \frac{P_2^0}{P_1^0}.$$

- В идеальном случае коэффициент разделения не зависит от состава смеси и определяется только отношением давлений насыщенного пара над чистыми жидкостями.
- Чем сильнее различаются давления, тем лучше разделяются жидкости.
- В случае неидеальных смесей коэффициент разделения зависит и от состава смеси, т. е. меняется по ходу изменения состава.

# Простая перегонка

Известны три модификации данного метода — *простая перегонка, фракционная перегонка и ректификация.*

**Простая перегонка.** Исходная смесь доводится до кипения, образующийся при этом пар отводят из системы и конденсируют. В полученном конденсате содержание более летучего компонента системы выше, чем в исходном растворе.

Пусть жидкость исходного состава  $Y_1$  закипает при температуре  $T_1$  (рис. 10) и образуется пар состава  $X_1$ . Этот пар отводят и конденсируют. При дальнейшем нагревании в паре повышается содержание вещества В, а в растворе его количество уменьшается.

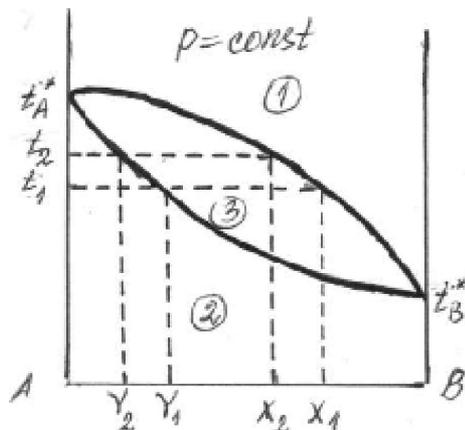


Рис. 10 Диаграмма кипения идеального бинарного раствора

# Простая перегонка

- Это приводит к изменению состава жидкости до  $Y_2$  и повышению температуры кипения до  $T_2$ . При температуре  $T_2$  последние порции отобранного и сконденсированного пара имеют состав  $X_2$ . Общий состав раствора, полученного в результате конденсации паров, имеет среднее значение между  $X_1$  и  $X_2$ . Как видно из диаграммы, полученный конденсат по сравнению с исходным раствором существенно обогащен компонентом В.

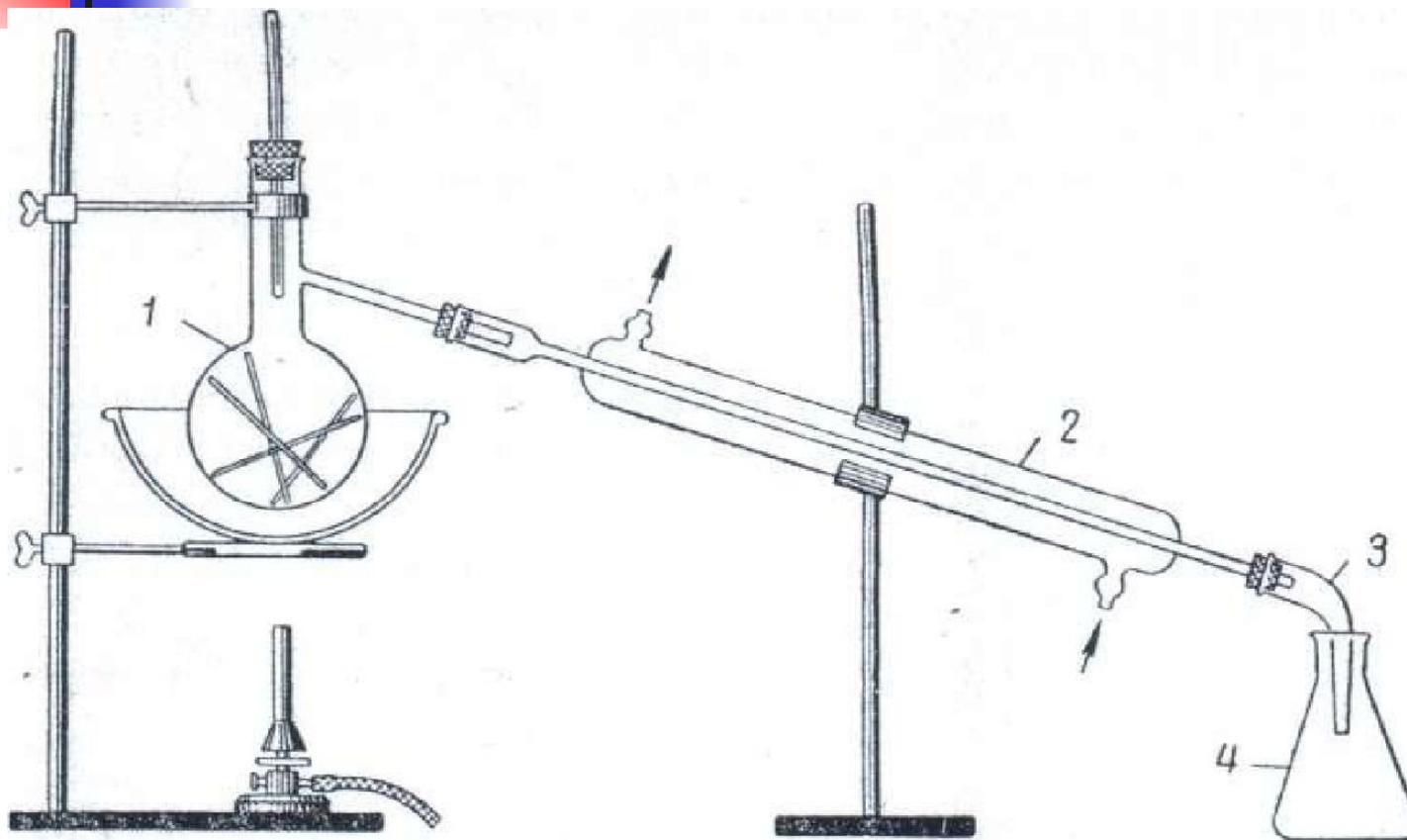
- Если продолжать нагревание жидкости, то ее последние порции при  $T \rightarrow T_A^*$  будут представлять почти чистый компонент А. Выделить практически чистый компонент В в процессе простой перегонки невозможно.

- Простая перегонка применяется, если не требуется полностью разделить раствор на чистые компоненты. Она возможна, когда температуры компонентов сильно различаются.

- Таким образом, путем простой (однократной) перегонки и конденсации удастся получить небольшое количество каждого компонента в практически чистом виде.

# Простая перегонка

Рис. 11 Перегонка в лабораторных условиях



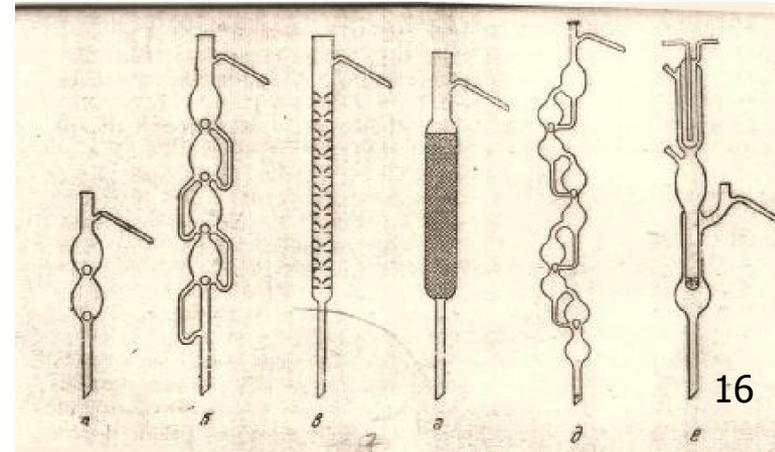
# Фракционная перегонка

- Но основная масса компонентов все же остается в жидкой смеси, образующейся при конденсации. Для увеличения выхода чистых веществ следует повторить указанную процедуру несколько раз и объединить чистые фракции. Такая более сложная модификация метода называется *фракционная перегонка*.

## ■ Ректификация.

- Третья разновидность метода – ректификация – представляет собой непрерывную фракционную перегонку, осуществляемую в лабораториях с помощью дефлегматоров (рис. 12), а в промышленности в специальных аппаратах – ректификационных колонках (рис.13).

- Рис. 12 Дефлегматоры: а, б – шариковые;
- в – елочный; г – с насадкой;
- д – Арбузова; е – Гана.



# Ректификация

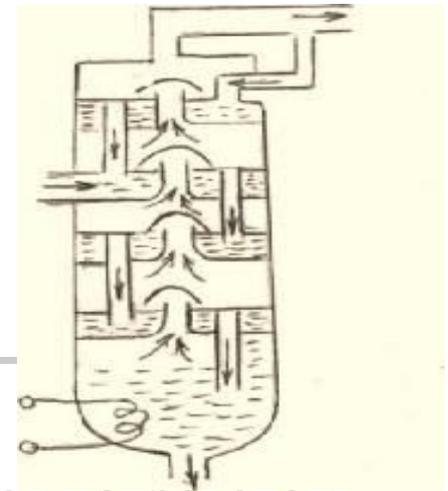


Рис. 13 Ректификационная колонна (схема)

- Колонка содержит систему «тарелок»; внизу находится нагреватель.
- Поступающая в колонку жидкость попадает на одну из верхних «тарелок» и быстро доводится до кипения. Уже здесь часть её испаряется, а часть (обогащённая компонентом 1) из-за вытеснения новыми порциями жидкости перетекает на нижележащую «тарелку». Таким образом, жидкая фаза постепенно перемещается вниз, всё более обогащаясь компонентом 1.
- Пар же, поднимаясь с каждой «тарелки», затем неоднократно конденсируется на вышележащих «тарелках», оставляя здесь менее летучий компонент 1.
- В итоге, выходящий из колонки пар представлен почти только веществом 2, а вещество 1 остаётся в жидком состоянии.

# Разделение азеотропных смесей

- а) Если смесь — азеотропная, то методом перегонки можно получить в чистом виде только один компонент. Рассмотрим азеотропную смесь с положительным отклонением, т. е. на диаграмме кипения имеется локальный минимум (см. рис. 9. б).
- б) На стадии испарения состав жидкой фазы меняется так, что изображающая точка на диаграмме движется от азеотропной точки. Это позволяет получить менее летучий компонент в чистом виде.
- в) А при охлаждении пара изображающая точка уже движется по направлению к азеотропной точке. Например, пусть  $X_2' < X_{2.аз}$ . При этом составе более летучим является компонент 2. Следовательно, при конденсации пара содержание вещества 2 в нем увеличивается, и пар по составу постепенно приближается к азеотропному.
- В этом же состоянии летучесть компонентов одинакова, что исключает дальнейшее разделение.
- г) Поэтому методом ректификации спирт очищают лишь до  $96^\circ$ .

# Разделение азеотропных смесей

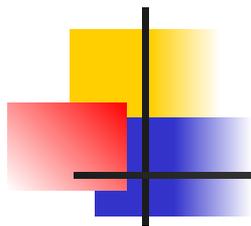
- Дальнейшая очистка азеотропной смеси возможна 3 методами:
- *Химическое связывание одного из компонентов.* Например, воду в водном растворе спирта связывают водоотнимающими веществами ( $\text{CaCl}_2$ ).
- *Разделение азеотропной смеси путём добавления третьего компонента.* Абсолютный спирт можно получить перегонкой азеотропной смеси с добавкой бензола. Образующаяся двухфазная система кипит при температуре  $64,9^\circ\text{C}$  и  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па. После отгонки бензольного слоя остаётся абсолютный спирт.
- *Последовательная ректификация на двух колонках с различным давлением.* Для разделения азеотропной смеси нужны две ректификационные колонны, работающие при разных давлениях

# Законы Вревского

- **Первый закон.** При данном составе жидкой фазы равновесная с ней газовая фаза с увеличением температуры (давления) обогащается тем компонентом, для которого больше парциальная мольная теплота испарения. Приблизённо вместо парциальной мольной теплоты испарения данного компонента можно использовать теплоту испарения чистого вещества.
- **Второй закон.**
  - В азеотропной смеси с максимумом на изотерме зависимости общего давления от состава (минимумом на изобаре температур кипения) при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с большей парциальной мольной теплотой испарения. В азеотропной смеси с минимумом общего давления (максимумом температуры кипения) при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с меньшей парциальной мольной теплотой испарения. Этот закон особенно важен при разработке процессов азеотропной ректификации
- **Третий закон.**
  - При изменении температуры в системах, для которых на кривой зависимости общего давления от состава имеется максимум (на кривой температур кипения — минимум), состав пара, находящегося в равновесии с раствором постоянного состава, и состав азеотропной смеси изменяются в одном направлении; если же кривая общего давления имеет минимум (кривая температур кипения — максимум), то при изменении температуры состав пара, находящегося в равновесии с раствором постоянного состава, и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях

# Список литературы

1. Физическая химия: учебник / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР - Медиа, 2013. – 608 с. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970423905.html>
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. -487 с.
3. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия: учеб. для студентов мед. вузов / Н.Н. Мушкамбаров. – М.: - ГЭОТАРМЕД, 2001. -384 с.
4. Мушкамбаров Н.Н., Физическая и коллоидная химия: учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями) [Электронный ресурс] учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями). / Мушкамбаров Н.Н. - 4-е изд., стер. - М. : ФЛИНТА, 2015. - 455 с.: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN97859976522954.html>



---

Спасибо за внимание!