

Równowaga ciecż–para

Lotność (fugatywność) f_i – funkcja zastępcza dla stężenia w roztworach rzeczywistych, zależna od parametrów stanu i stężenia. Dla gazów:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i p} = 1$$

Współczynnik lotności – miara odchylenia od zachowania doskonałego:

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i p}$$

Współczynnik lotności względnej – dla roztworów doskonałych mieszaniny A-B to stosunek prężności par nasyconych obu składników:

$$\alpha_{AB} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$

Aktywność – stosunek lotności w stanie dowolnym i standardowym:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\ominus}}$$

Współczynnik aktywności – stosunek aktywności do stężenia:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{ciecz}) \qquad \gamma_{pi} = \frac{a_{pi}}{p_i} \quad (\text{gaz})$$

Zad. Oblicz wsp. lotności i lotność amoniaku po ciśnieniu 20,27 MPa i w temp. 225°C. $T_k=405,6$ K, $p_k=11,3$ MPa.

Z wykresu $\phi = f(T_r, p_r) = 0,68$

Lotność: $f = \phi p = 0,68 \cdot 20,27 = 13,78$ MPa

Równowaga ciecż doskonała – para doskonała

Prawo Raoula – prężność pary składnika i (p_i) w mieszaninie gazowej zależy od jego ułamka molowego w cieczy oraz ciśnienia jego pary nasyconej:

$$y_i p = x_i p_i^0$$

gdzie p_i^0 – prężność pary nasyconej nad czystą cieczą oraz $y_i p = p_i$.

Równowaga ciecż rzeczywista – para doskonała

Uogólnione prawo Raoula:

$$y_i p = \gamma_i x_i p_i^0$$

gdzie γ – współczynnik aktywności.

Równowaga ciecż rzeczywista – para rzeczywista

$$y_i p \phi_i = \gamma_i x_i p_i^0 \phi_i^0$$

gdzie ϕ – współczynnik lotności.

Zad. 1. Oblicz ciśnienie, pod jakim w temp. 60°C wrze ciekły układ benzen (1) – toluen (2) o składzie 0,9 ułamka molowego benzenu. Określ równowagowy skład pary z cieczą o podanym składzie: a) z prawa Raoult'a, b) z definicji lotności względnej α .

Prawo Raoult'a: $y_1 p = p_1 = x_1 p_1^0$ (1)

$$y_2 p = p_2 = x_2 p_2^0 \quad (2)$$

Prawo Daltona: $p = p_1 + p_2$ (3)

Dodajemy stronami (1) i (2): $p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$ (4)

Prężności par nasyconych benzenu i toluenu w temp. 60°C oblicza się z r. Antoine'a (baza YPPO):

$$\log p_1^0 = 7,06437 - \frac{1296,93}{60 + 229,916} \Rightarrow p_1^0 = 389,9 \text{ mmHg} = 52 \text{ kPa}$$

$$\log p_2^0 = 7,1362 - \frac{1457,29}{60 + 231,827} \Rightarrow p_2^0 = 138,8 \text{ mmHg} = 18,5 \text{ kPa}$$

Ciśnienie całkowite:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 = 0,9 \cdot 52 + 0,1 \cdot 18,5 = 48,7 \text{ kPa}$$

a)

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p} = \frac{0,9 \cdot 52}{48,7} = 0,961$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 0,039$$

b)

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{51,4}{18,7} = 2,75$$

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{y_1 (1 - x_1)}{x_1 (1 - y_1)}$$

Stąd:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1} = \frac{2,75 \cdot 0,9}{1 + (2,75 - 1) 0,9} = 0,961$$

Zad. 2. Oblicz równowagowy skład pary nad ciekłym roztworem dwuskładnikowym aceton (1)–metanol (2) o składzie 0,2 ułamka molowego acetonu pod ciśnieniem 760 mmHg. Objętości molowe składników wynoszą $V_1=78,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ i $V_2=41,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Parametry Wilsona dla układu: $\lambda_{12} - \lambda_{22} = -615,9$ oraz $\lambda_{21} - \lambda_{11} = 2283,5$.

Zakładamy temperaturę równowagi równą 60°C . Prężności par nasyconych w temp. 60°C oblicza się z r. Antoine'a:

$$\log p_1^0 = 7,31414 - \frac{1315,67}{60 + 240,479} \Rightarrow p_1^0 = 862,1 \text{ mmHg}$$

$$\log p_2^0 = 8,09126 - \frac{1582,91}{60 + 239,096} \Rightarrow p_2^0 = 629,4 \text{ mmHg}$$

Obliczanie współczynników aktywności:

$$G_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) = \frac{41,8}{78,1} \exp\left(-\frac{-615,9}{8,314 \cdot 333,15}\right) = 0,668$$

$$G_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT}\right) = \frac{78,1}{41,8} \exp\left(-\frac{2283,5}{8,314 \cdot 333,15}\right) = 0,819$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + x_2 G_{12}) + x_2 \left(\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right) = \\ &= -\ln(0,2 + 0,8 \cdot 0,668) + 0,8 \left(\frac{0,668}{0,2 + 0,8 \cdot 0,668} - \frac{0,819}{0,8 + 0,2 \cdot 0,819} \right) \end{aligned} \Rightarrow \gamma_1 = 1,429$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + x_1 G_{21}) + x_1 \left(\frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} - \frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right) = \\ &= -\ln(0,8 + 0,2 \cdot 0,819) + 0,2 \left(\frac{0,819}{0,8 + 0,2 \cdot 0,819} - \frac{0,668}{0,2 + 0,8 \cdot 0,668} \right) \end{aligned} \Rightarrow \gamma_2 = 1,025$$

Z uogólnionego prawa Raoult'a:

$$y_1 = \frac{p_1^0 \gamma_1 x_1}{p} = \frac{866,1 \cdot 1,429 \cdot 0,2}{760} = 0,326$$

$$y_2 = \frac{p_2^0 \gamma_2 x_2}{p} = \frac{637,1 \cdot 1,025 \cdot 0,8}{760} = 0,687$$

$$y_1 + y_2 = 1,003 \approx 1$$