

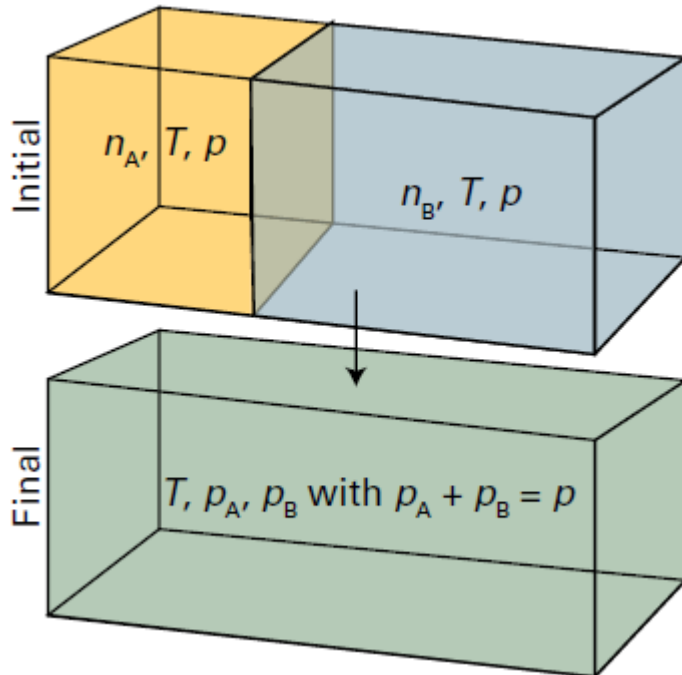
Fázová rovnováha viaczložkových zmesí

Prednáška 11.

Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, november 2020

Zmiešavacia Gibbsova energia pre plyn



$$\mu = G_m$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \leftarrow \text{1 bar.}$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$$

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$
$$= n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p)$$

$$G_f = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B)$$

$$G_f - G_i, \quad \Delta_{\text{mix}} G,$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Zmiešavacia Gibbsova energia

Ideálne plyny sa samovoľne miešajú v ľubovoľných pomeroch.

Zmiešavacia Gibbsova energia pre kvapalinu

Gibbsova energia

Pre zmiešanim ideálnych kvapalín.

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

Čistá kvapalina.

$$G_f = n_A(\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

$$G_f - G_i, \Delta_{\text{mix}} G,$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Zmiešavacia Gibbsova energia

Ideálne kvapaliny / rovnako ako plyny / sa samovoľne miešajú v ľubovoľných pomeroch.

Rozdiel medzi (l) a (g)

V ideálnom plyne neexistujú medzi molekulami nijaké silové interakcie. Na rozdiel od toho, sú v ideálnych kvapalinách priemerné silové interakcie medzi A – B v roztoku rovnaké ako priemerné interakcie v čistých kvapalinách (A-A, B-B)

Koligatívne vlastnosti roztokov

Patria medzi tu:

- zvýšenie teploty varu
- zníženie teploty tuhnutia
- osmotický tlak

Všetky súvisia s prítomnosťou rozpustenej látky v rozpúšťadle. V zriedených roztokoch tieto vlastnosti závisia iba od počtu častíc rozpustenej látky a nie od látky samotnej. **Koligatívne** vlastnosti / závislé na počte /

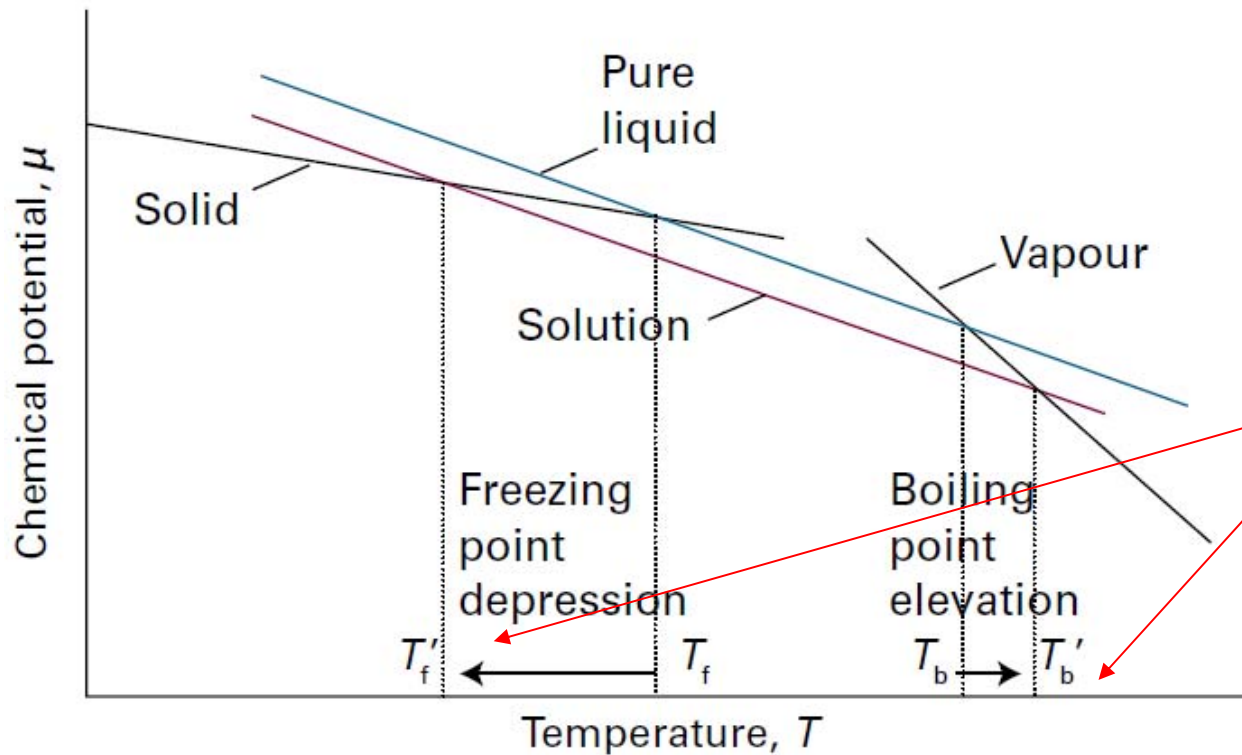
Látka B, nie je prchavá a neprechádza do parnej fázy.

Mat. vyjadrením je zníženie chemického potenciálu

$$\mu_A^* > \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$\ln x_A$ is negative because $x_A < 1$

Koligatívne vlastnosti roztokov



Spoločným znakom je zníženie chemického potenciálu

ktorí sa prejaví

Koligatívne vlastnosti

Zníženie teploty topenia

$$\Delta T_f = K' x_B \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

↙

$$\Delta T_f = K_f b$$

$$\Delta T_t = K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

B,2 – rozpustená látka
 A,1 - rozpúšťadlo

$$K_K = \frac{RT_{\text{NBT},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{m1}}$$

Kryoskopická konštanta – číselne odpovedá zníženiu teploty topenia o 1K, po pridaní 1 mólu do 1 kg. (K.kg/mol)

Zvýšenie teploty varu

$$\Delta T_b = K x_B \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H}$$

↘

$$\Delta T_b = K_b b$$

$$\Delta T_V = K_E \frac{m_2}{M_2 m_1}$$

B,2 – rozpustená látka
 A,1 - rozpúšťadlo

$$K_E = \frac{RT_{\text{NBV},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_{m1}}$$

Ebulioskopická konštanta – číselne odpovedá zvýšeniu teploty varu o 1K, po pridaní 1 mólu do 1 kg. (K.kg/mol)

Koligatívne vlastnosti

Tabulka 6.2: Hodnoty normální teploty varu ($^{\circ}\text{C}$), ebullioskopické konstanty (K kg mol^{-1}), normální teploty tání ($^{\circ}\text{C}$) a kryoskopické konstanty (K kg mol^{-1})

Látka	t_{NBV}	K_{E}	t_{NBT}	K_{K}
voda	100,00	0,515	0,00	1,853
cyklohexan	80,72	2,75	6,54	20,0
benzen	80,10	2,53	5,53	5,12
cyklohexanol	161,10	3,50	25,15	39,3
kafr	207,42	5,61	178,75	37,7
tetrachlormethan	76,75	4,88	-22,95	29,80

Kryoskopická
 Konštanta
 (K.kg/mol)

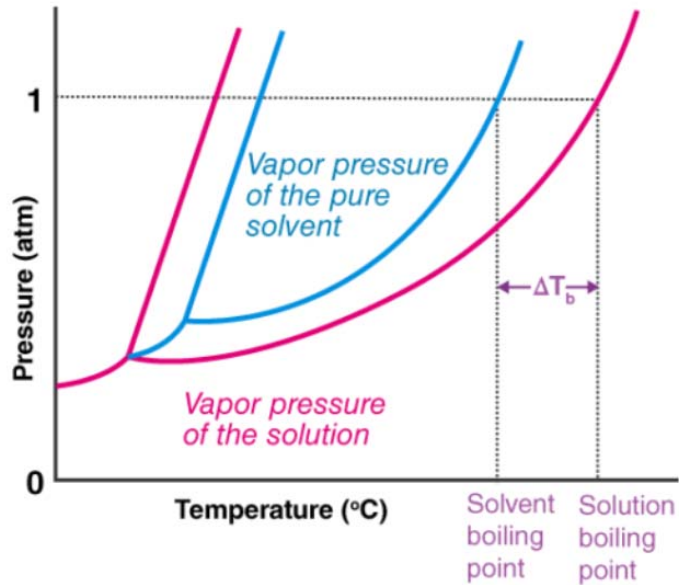
Ebullioskopická
 konštanta.
 (K.kg/mol)

Table 5B.1 Freezing-point (K_f) and boiling-point (K_b) constants*

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Benzene	5.12	2.53
Camphor	40	
Phenol	7.27	3.04
Water	1.86	0.51

* More values are given in the *Resource section*.

Koligatívne vlastnosti

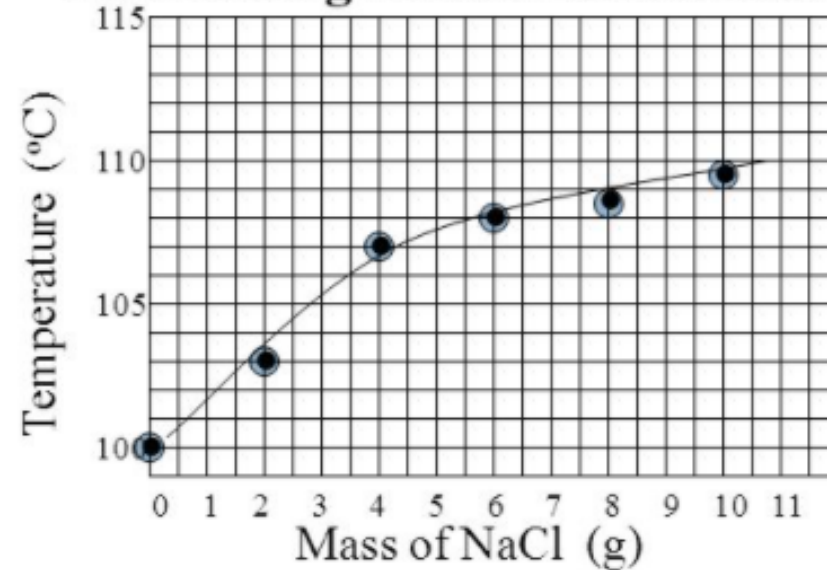


Ebulioskopická konštanta.
(K.kg/mol)

Data for Mass of NaCl and Temperature of Solution

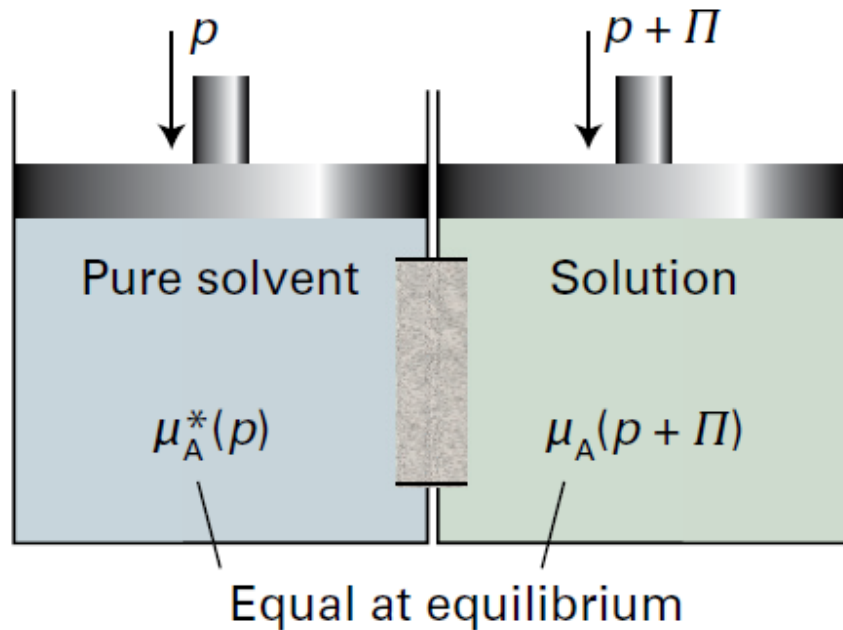
Grams of NaCl	Boiling Point
0g	100.0°C
2g	103.1°C
4g	107.0°C
6g	107.9°C
8g	108.7°C
10g	109.5°C

The Boiling Point of Salt Solutions



Koligatívne vlastnosti

Osmóza / Osmotický tlak /



$$\Pi = [B]RT \quad \text{van 't Hoffova rovnica}$$

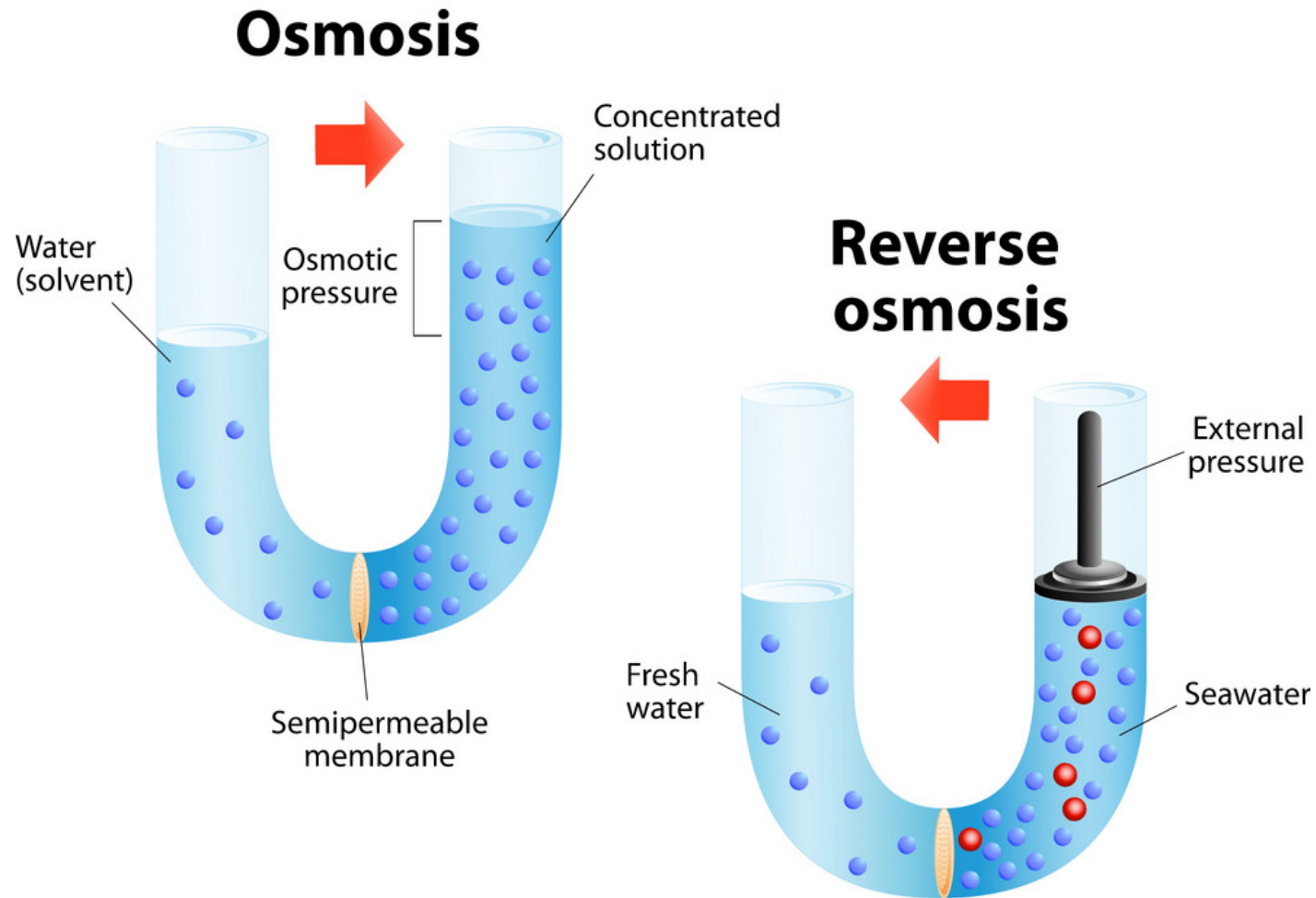
$$\Pi = [J]RT\{1 + B[J] + \dots\}$$

[B] Je moláno objemová koncentrácia rozpustenej látky = n_b/V .

Osmóza /z gréckeho slova tlačíť/ je samovoľný prechod čistého rozpúšťadla do roztoku oddeleného polopriepustnou (semipermeabilnou) membránou, ktorá prepúšťa len rozpúšťadlo, ale pre rozpustenú látku je nepriepustný.

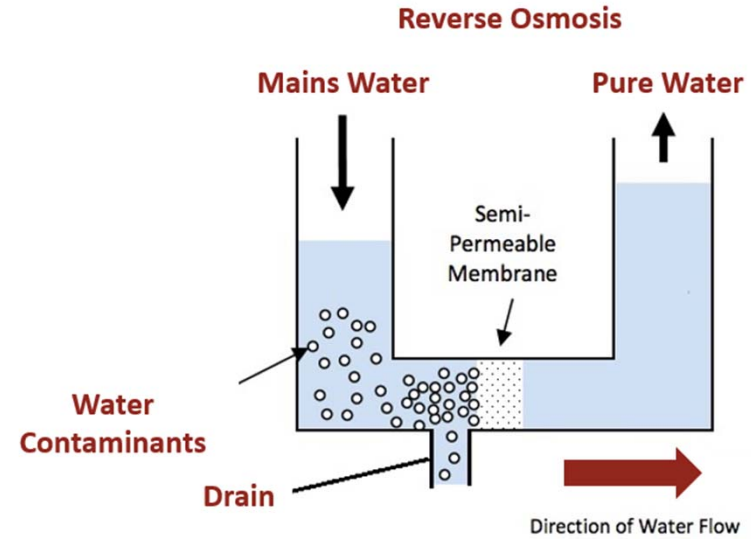
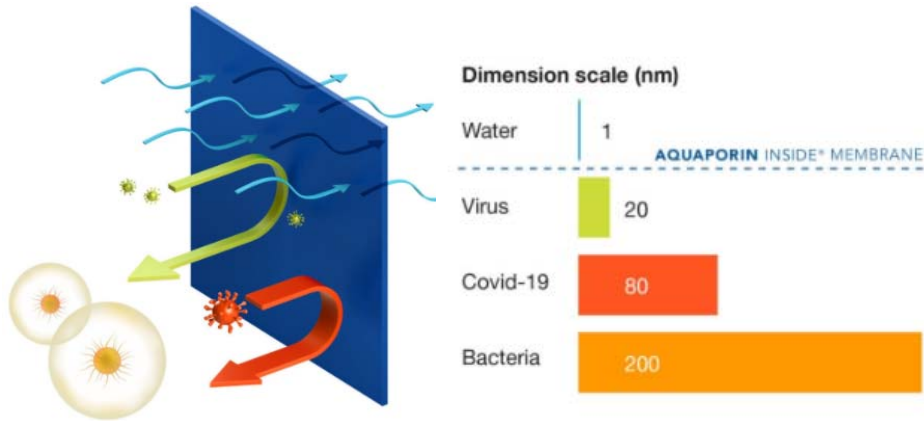
Osmotický tlak je tlak ktorým treba pôsobiť na roztok a aby sa tok rozpúšťadla zastavil.

Koligatívne vlastnosti

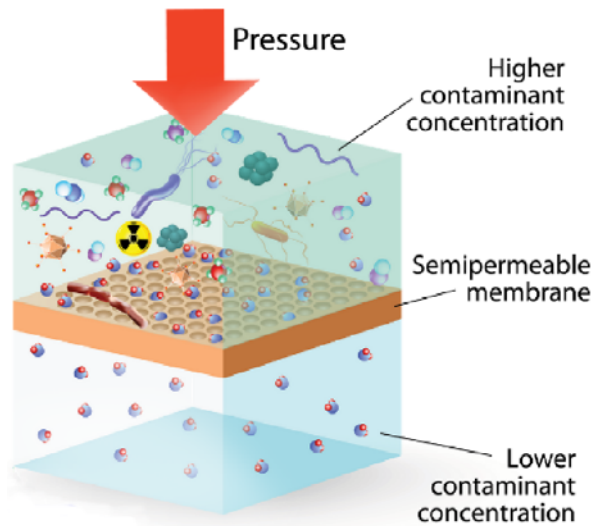


V technickej praxi sa stretávame skôr s reverznou osmózou.

Koligatívne vlastnosti



REVERSE OSMOSIS



Rovnováha 2- zložkových sústav

Podľa Gibbovho fázového pravidla, platí pre 2 zložky, platí ...

$$F = C - P + 2$$

Raultov zákon (I)

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

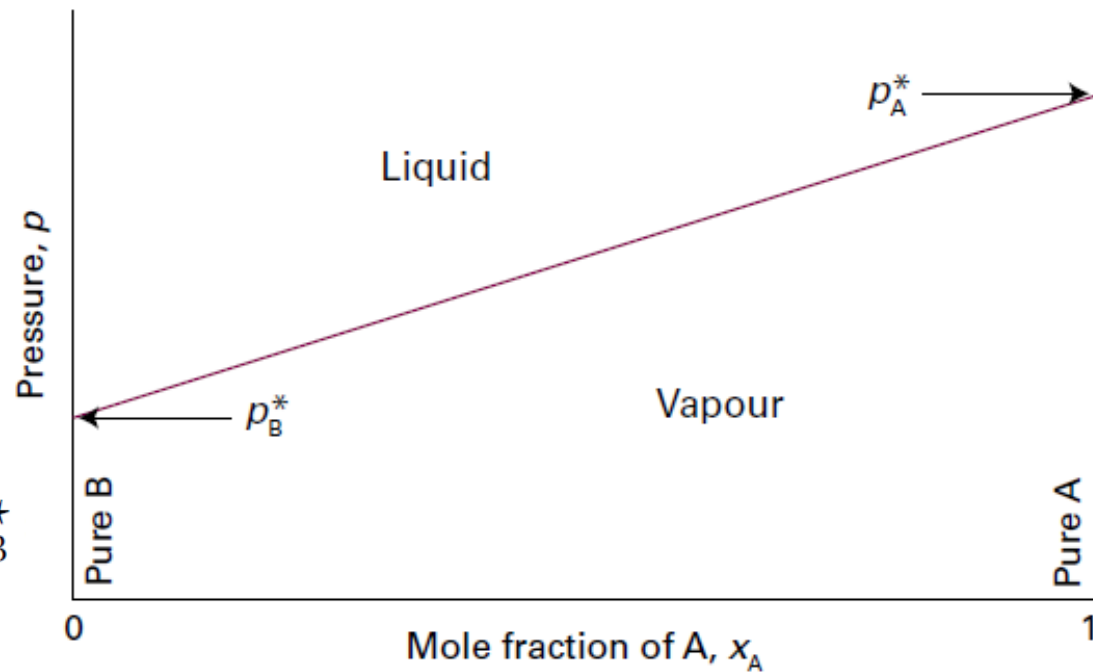
$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

$$x_B = 1 - x_A$$

$$= p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$$

Vyjadrením x_A dostanem tkz.
Krivku kondenzácie.

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*}$$



Rovnováha 2- zložkových sústav

Daltonov zákon (g)

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p}$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

$$y_B = 1 - y_A$$

Vyjadrením y_A dostanem
 tkz. krivku varu

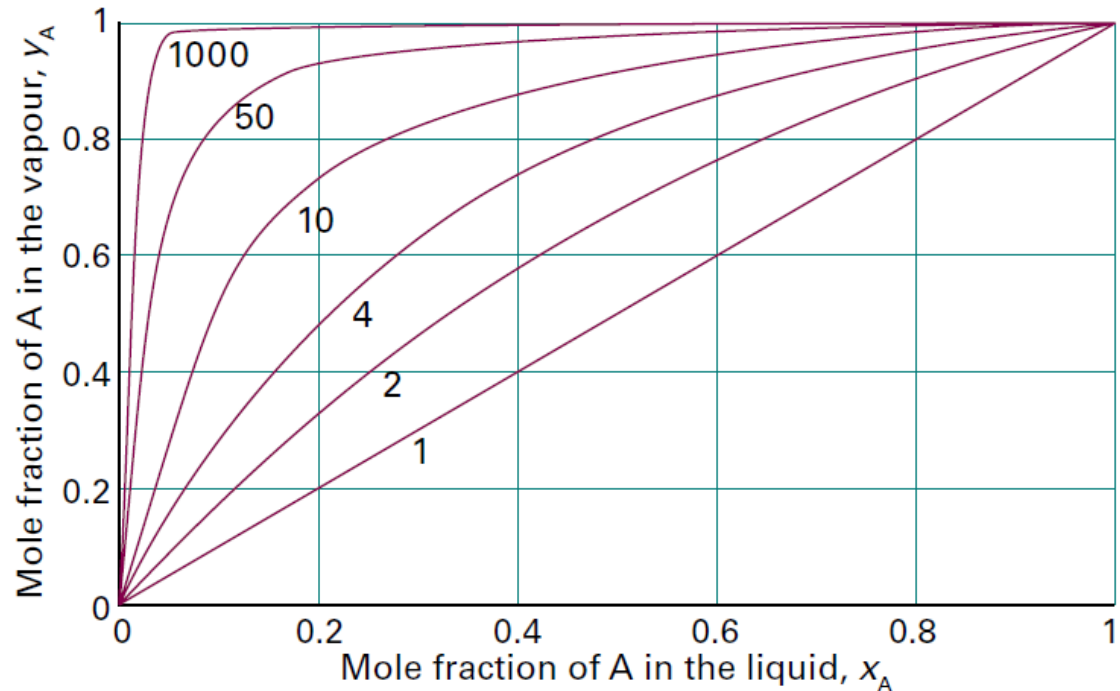


Figure 5C.2 The mole fraction of A in the vapour of a binary ideal solution expressed in terms of its mole fraction in the liquid, calculated using eqn 5C.4 for various values of p_A^*/p_B^* . For A more volatile than B ($p_A^*/p_B^* > 1$), the vapour is richer in A compared with the liquid..

Rovnováha 2- zložkových sústav

Txy – diagram.
 pre konštantný tlak

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A}$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*}$$

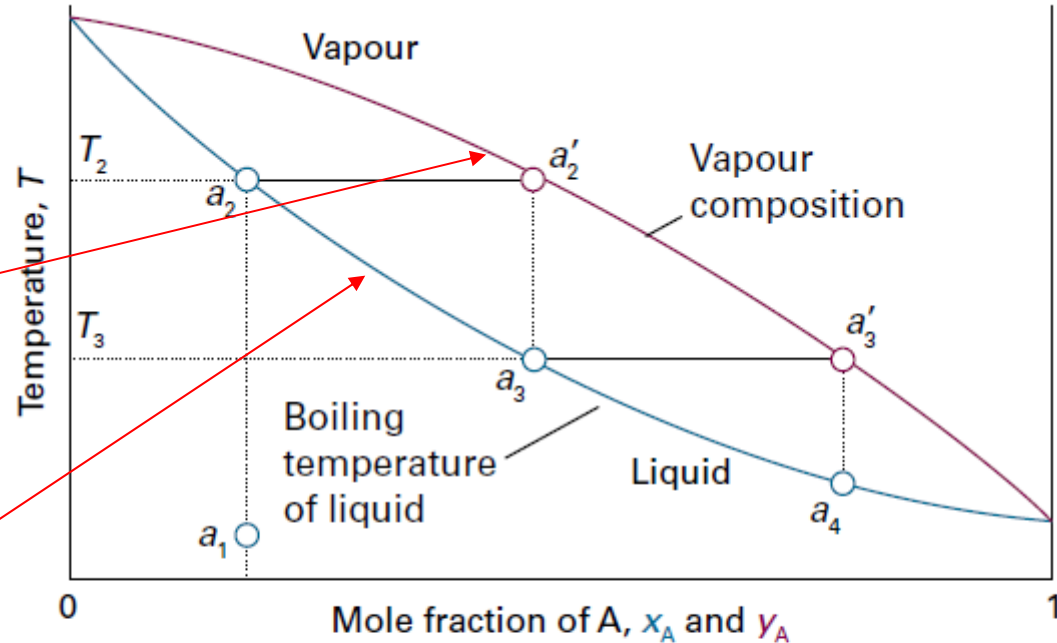
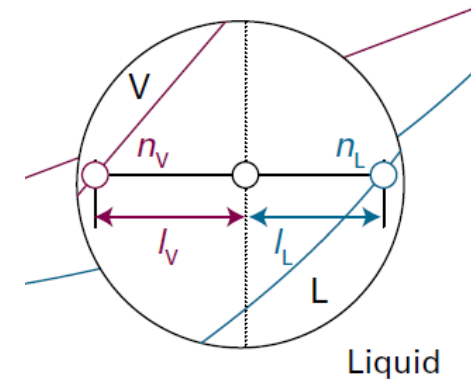
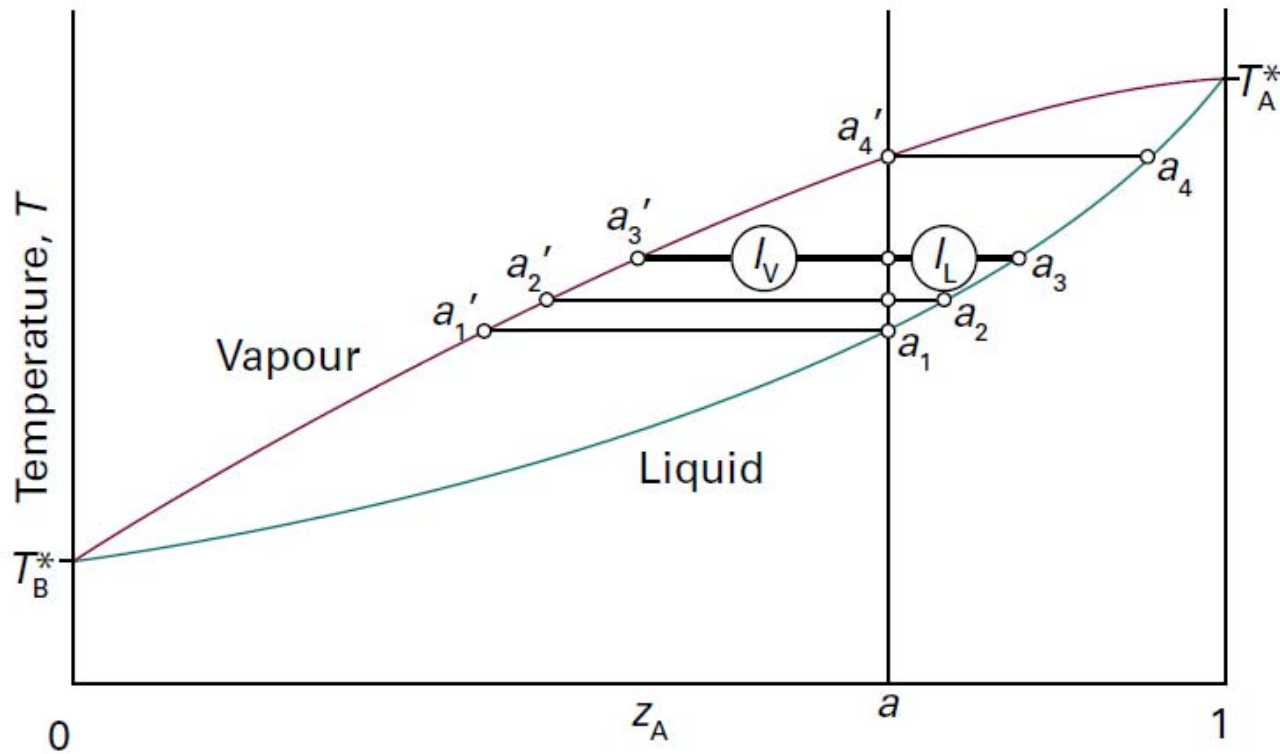


Figure 5C.4 The temperature–composition diagram corresponding to an ideal mixture with the component A more volatile than component B. As described in Section 5C.2, successive boilings and condensations of a liquid originally of composition a_1 lead to a condensate that is pure A.

Rovnováha 2- zložkových sústav

Txy – diagram.

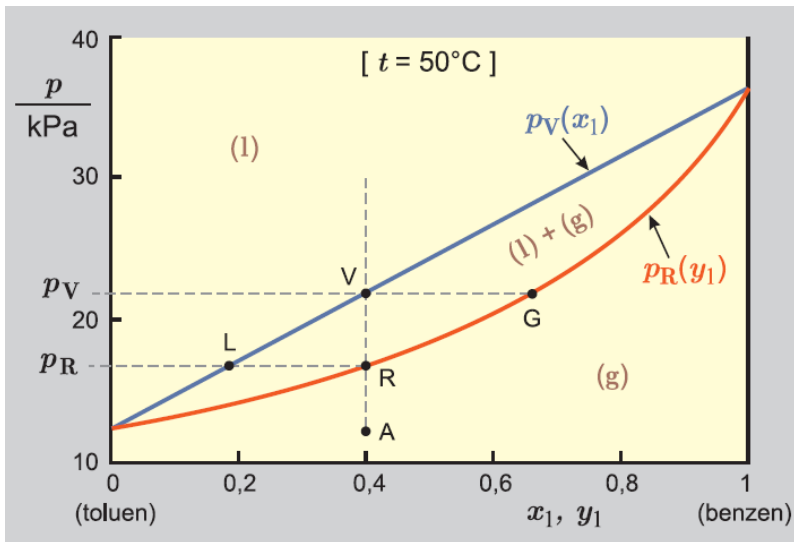
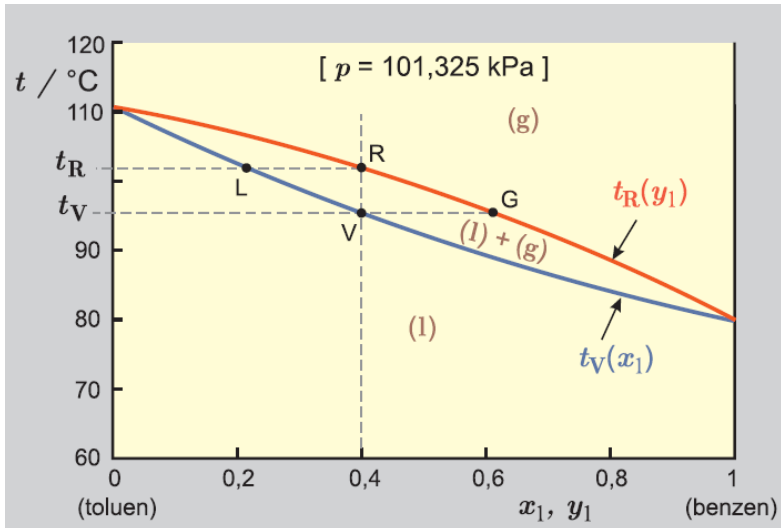
Je pre konštantný tlak



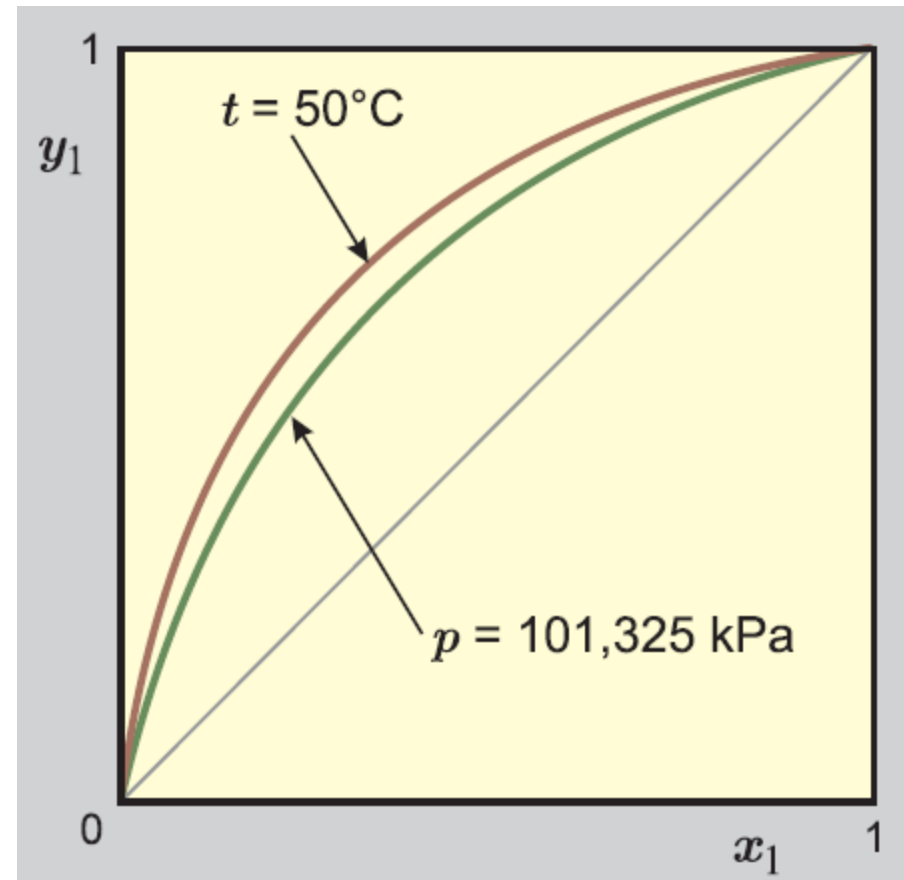
$$n_L l_L = n_V l_V$$

Pákové pravidlo

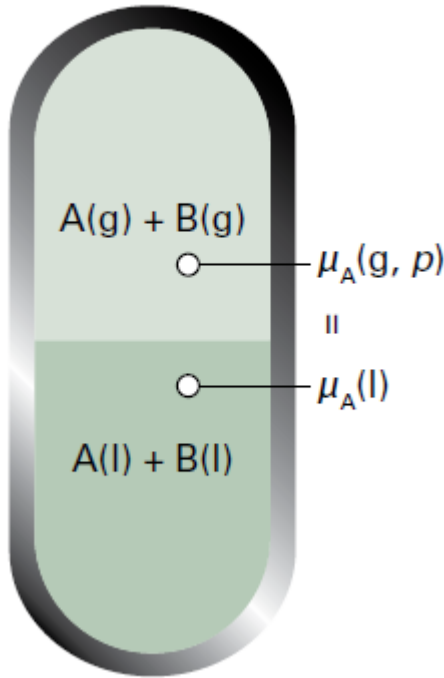
Rovnováha 2- zložkových sústav



- 1, Txy kde p je konštantný
- 2, pxy kde T je konštantná
- 3, xy diagram



Chemický potenciál kvapalín – Ideálny roztok



Definícia
ideálne roztoku

$$\overbrace{\mu_A^*(1)}^{\text{liquid}} = \overbrace{\mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A^*}_{\text{vapour}}$$

$$p_A/p^\ominus$$

Čistá /samotná/
zložka A.

$$\mu_A(1) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A$$

Zložka A v zmesi

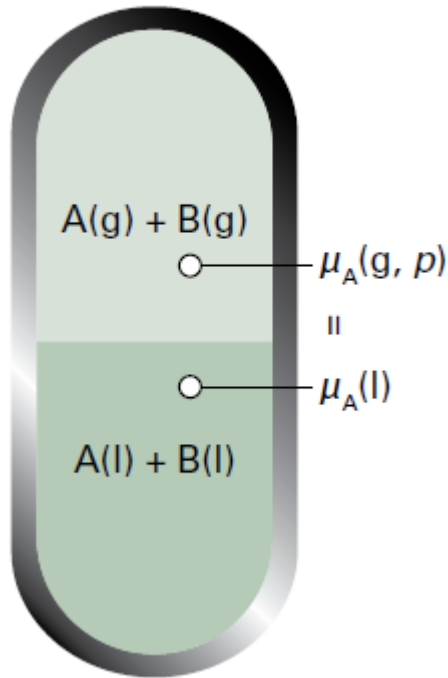
$$\mu_A(1) = \overbrace{\mu_A^\ominus(g)}^{\mu_A^*(1)} - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^*(1) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Raultov zákon
Ideálne roztok

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A$$

Reálny roztok - Aktivita



Raultov zákon - Ideálne roztok

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A \quad p_A = x_A p_A^*$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

x_a nahradím a_a /aktivita/, ktorá v podstate predstavuje „efektívny mólový zlomok“ /

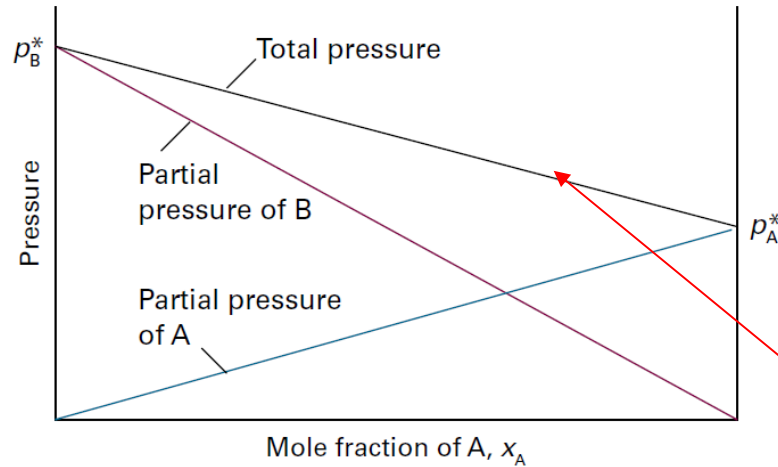
$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \text{ as } x_A \rightarrow 1$$

Aktivitný koeficient γ vyjadruje odchýlku od ideálneho správania popísanú Raultovým zákonom.

Definícia
reálneho roztoku

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

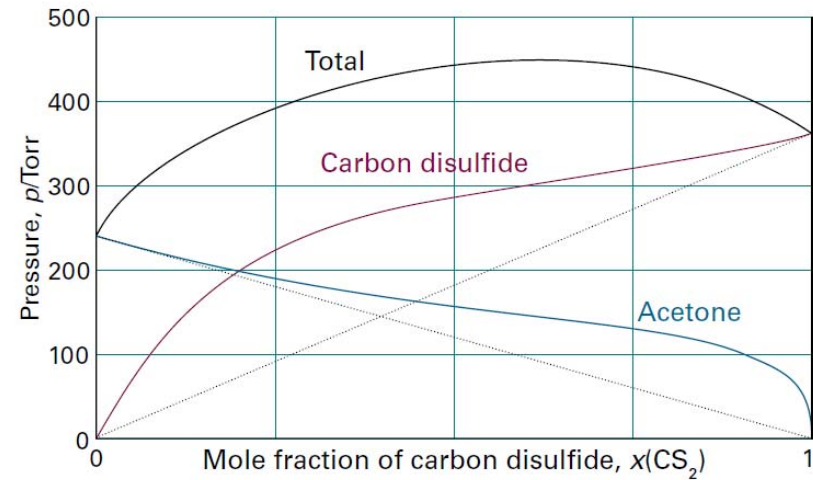
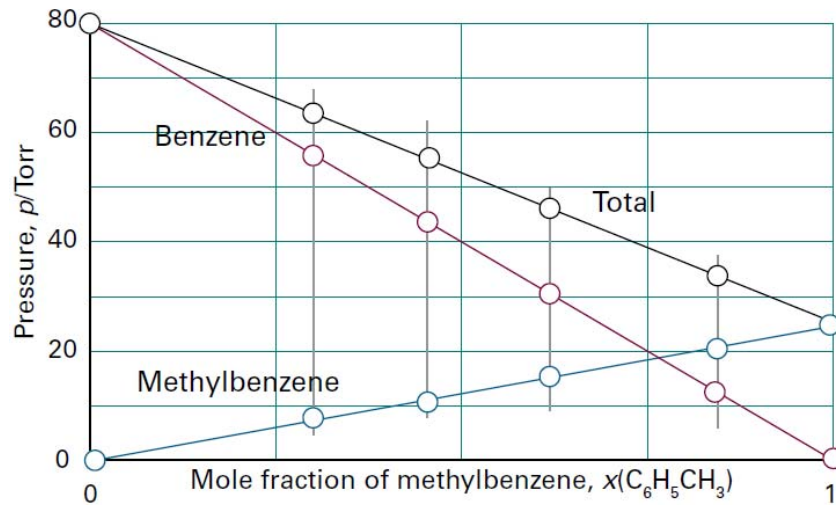
Chemický potenciál kvapalín – Ideálny roztok



$$p_A = x_A p_A^*$$

Tlak nasýtených pár, rovnovážny tlak pár, tenzia pary

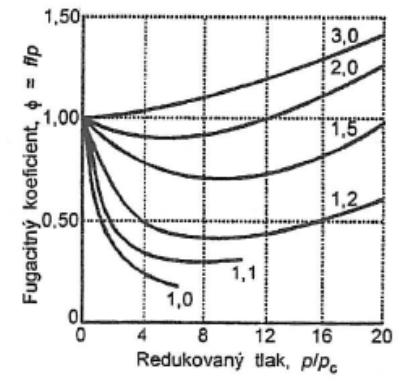
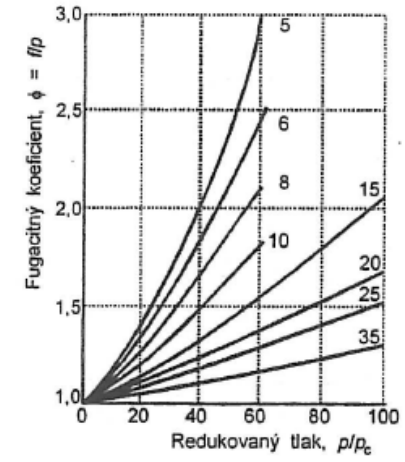
Celkový tlak vieme vypočítať z Daltonovho zákona.



Reálny plyn - Fugacita

fugacita
 /lat. pravosť/, "termodynamický tlak"
 ideálny plyn
 $\mu = \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{P}{P^\ominus}\right)$
 "akoby tlak nahradíte tlak efektívny tlakom" \Rightarrow fugacita
 $\mu = \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{f}{P^\ominus}\right)$
 fugacita: $f = \phi \cdot P$
 ϕ - fugacitný koeficient /bezrozmerný/

Pri stanovení fugacity dusíka pri 500 atm a 0 °C si najprv vypočítame redukovaný tlak ($p_r = p/p_c$) a redukovanú teplotu ($T_r = T/T_c$) s použitím kritického tlaku a kritickej teploty dusíka (33,5 atm a 126,2 K); takto dostaneme $p_r = 14,9$ a $T_r = 2,16$. Týmto hodnotám podľa obr. 5.7 zodpovedá $\phi = 1,15$. Fugacita dusíka je teda pri daných podmienkach asi $f = 1,15 (500 \text{ atm}) = 575 \text{ atm}$. Pretože $\phi > 1$, sú v dusíku pri 500 atm a 0 °C dominantné príspevky odpudivých interakcií.



5.7 Závislosť fugacitného koeficienta van der Waalsovho plynu od redukovaných premenných. Označenie jednotlivých kriviek vyjadruje príslušnú redukovanú teplotu $T_r = T/T_c$.

Rovnováha (l) s (g) s reálnou kvapalnou fázou

$$py_i = p_i = x_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k$$

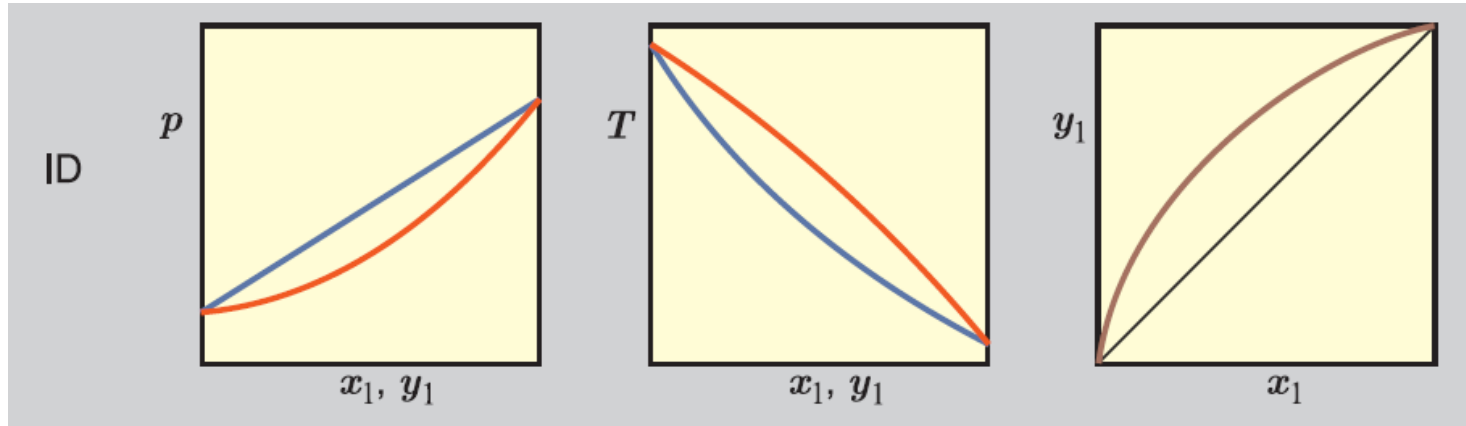
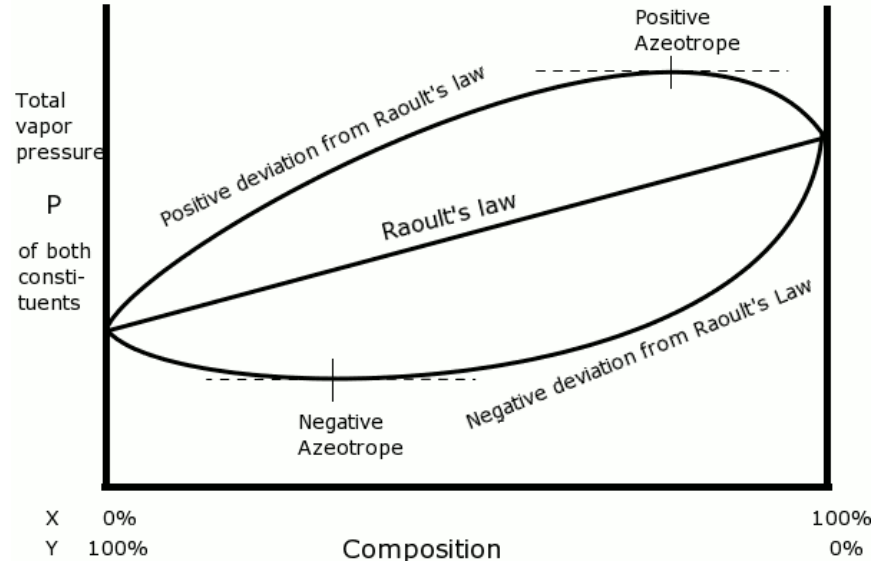
Daltonov zákon

Raultov zákon

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k$$

Daltonov zákon

Raultov zákon
Aktivný koeficient

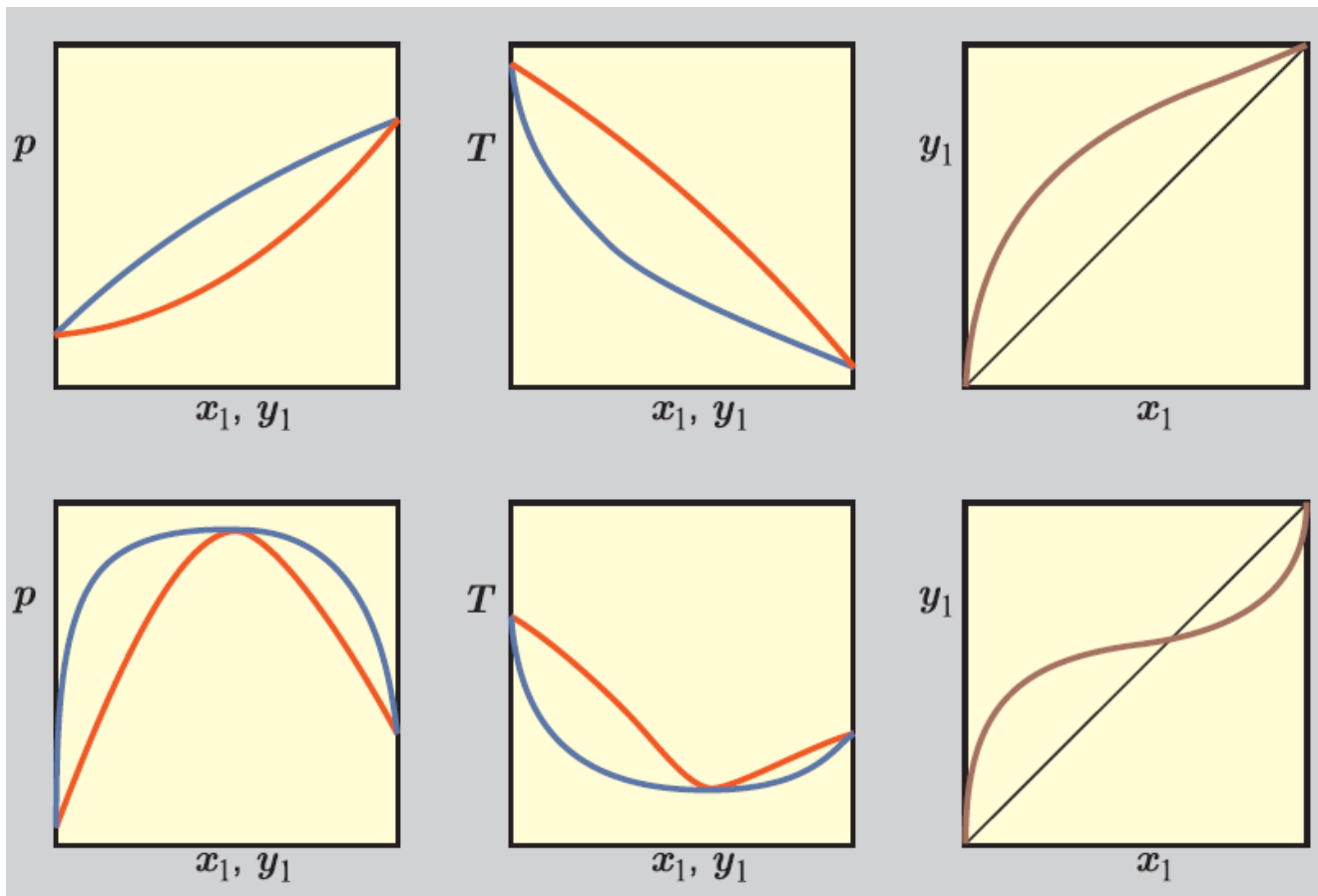


Rovnováha (l) s (g) s reálnou kvapalnou fázou

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k$$

$\gamma > 1$ – Kladné \rightarrow

Kladná odchýlka od Raultovho zákona

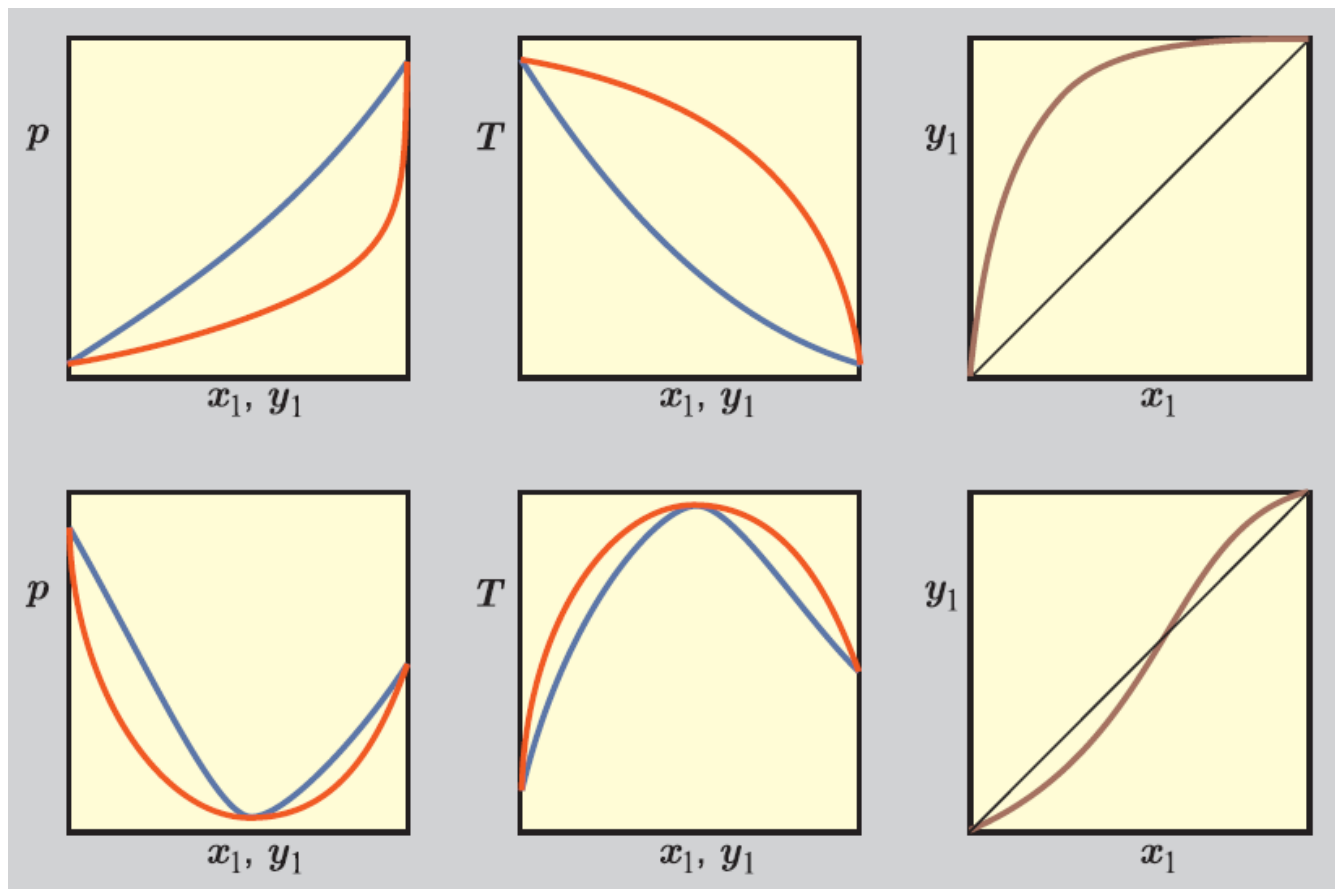


Rovnováha (l) s (g) s reálnou kvapalnou fázou

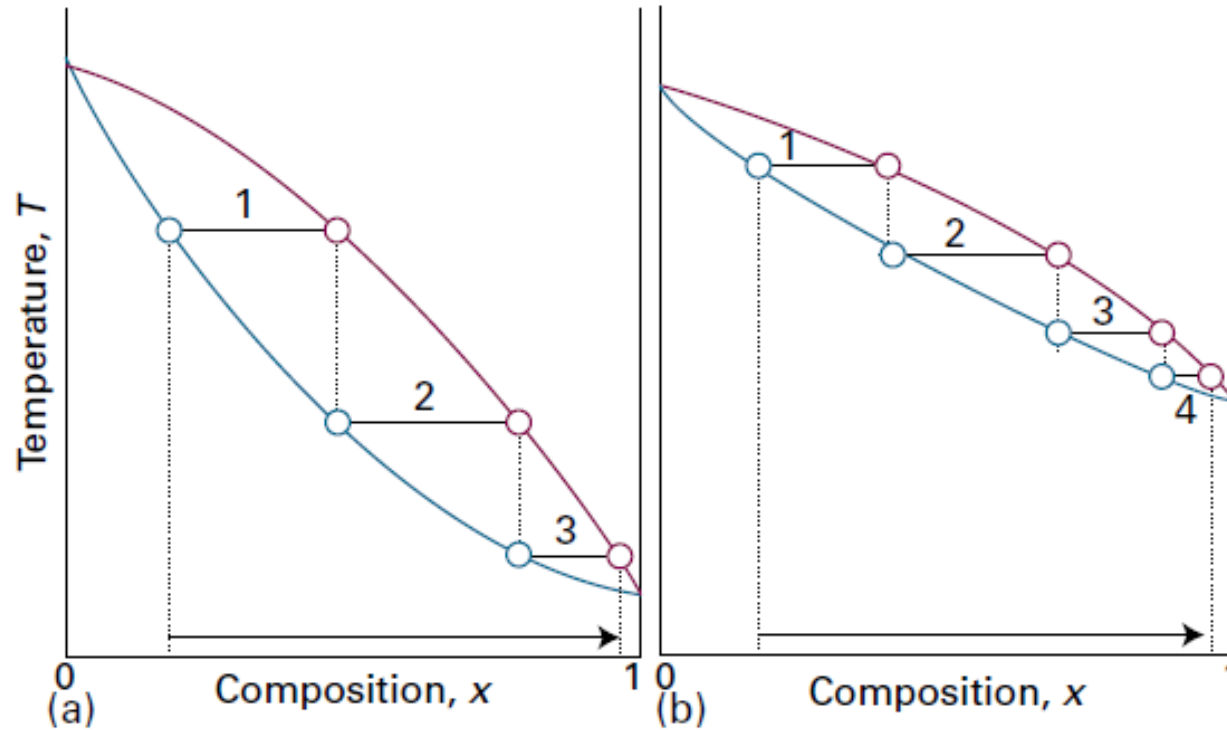
$$py_i = x_i \gamma_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k$$

$\gamma < 1$ – záporná →

Záporná odchýlka
od Raultovho zákona

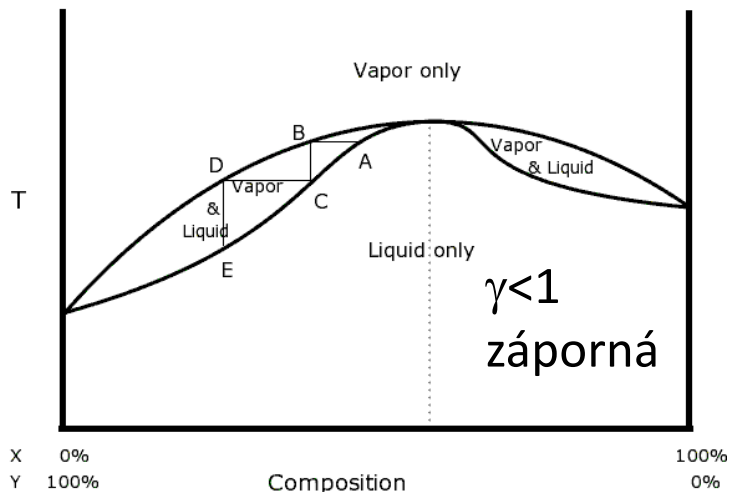
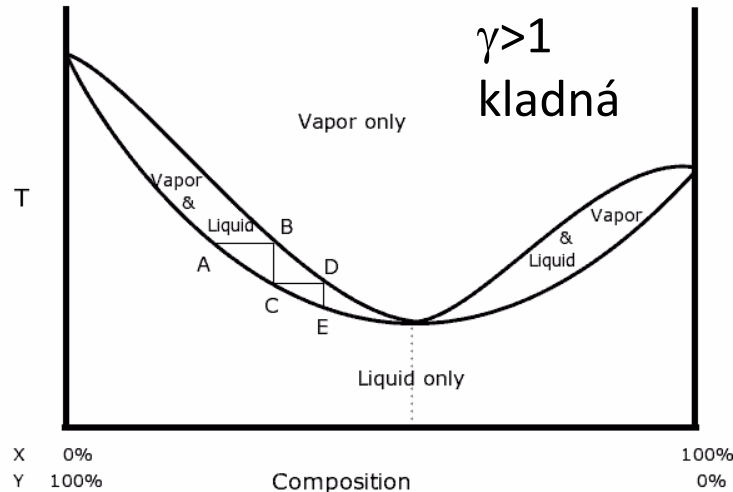


Destilácia zmesí



Frakčná destilácia sa vykonáva v rektifikačnej /destilačnej/ kolóne, ktorej účinnosť sa meria pomocou teoretických etáží, ktorý je daná počtom rovnovážnych výparných a kondenzačných stupňov (počet schodov) tak aby bol v destiláte požadované množstvo prchavejšej látky.

Azeotropická zmes

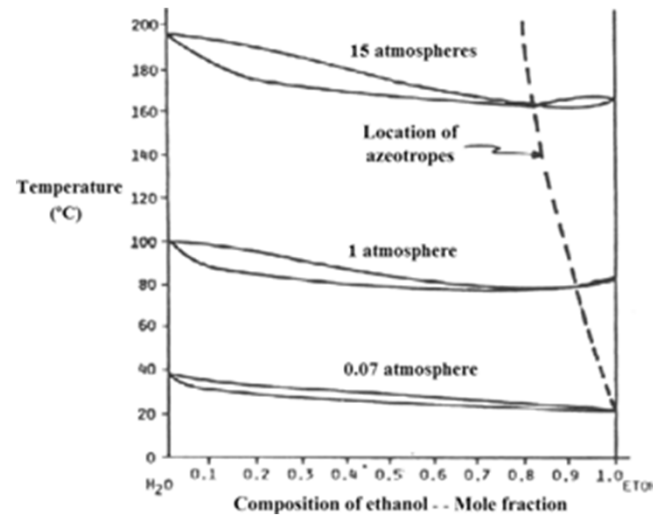


Azotropický bod – zloženie parnej aj kvapalnej fáze je totožné.

Je nutné si uvedomiť, že zloženie azotropickej zmesi závisí na teplote / prípadne na tlaku.

Napr. pre systém etanol + voda je azeotrop pri teplote varu 78 °C, pri 101 KPa.

Ale v prípade že je teplota varu 30°C pri cca 7 KPa, azeotrop už nevykazuje.

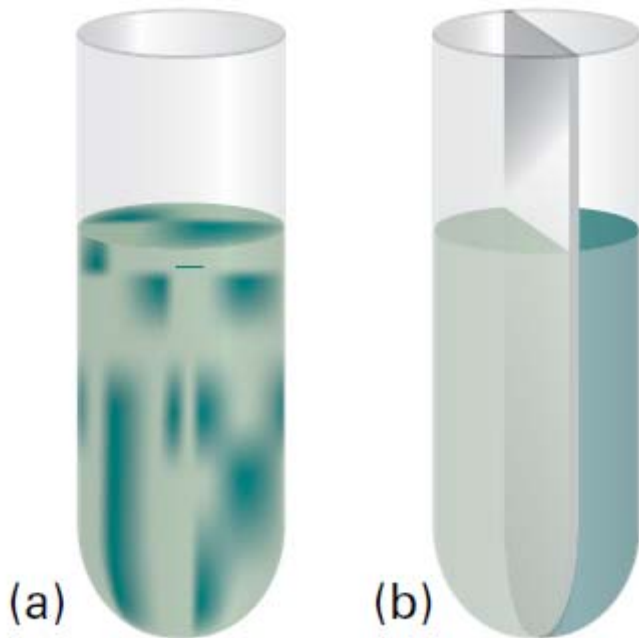


Nemiešateľné kvapaliny

$$P = P_1^0 + P_2^0$$

$$P_1 = y_1 P = P_1^0$$

$$P_2 = y_2 P = P_2^0$$



Kvapalné zložky netvoria roztok, každá zložka tvorí samostatnú kvapalnú fázu, ktorá je sama v rovnováhe so spoločnou parnou fázou ktorá obsahuje obe zložky

Zmes teda vrie skôr ako sú teploty varu jednotlivých zložiek zmesi, pretože var začne keď celkový tlak dosiahne 1 atm.

Na tomto princípe funguje destilácia vodnou parou, ktorá dovoľuje niektoré vo vode nerozpustné organické zlúčeniny destilovať pri nižšej teplote než je ich normálna teplota varu.

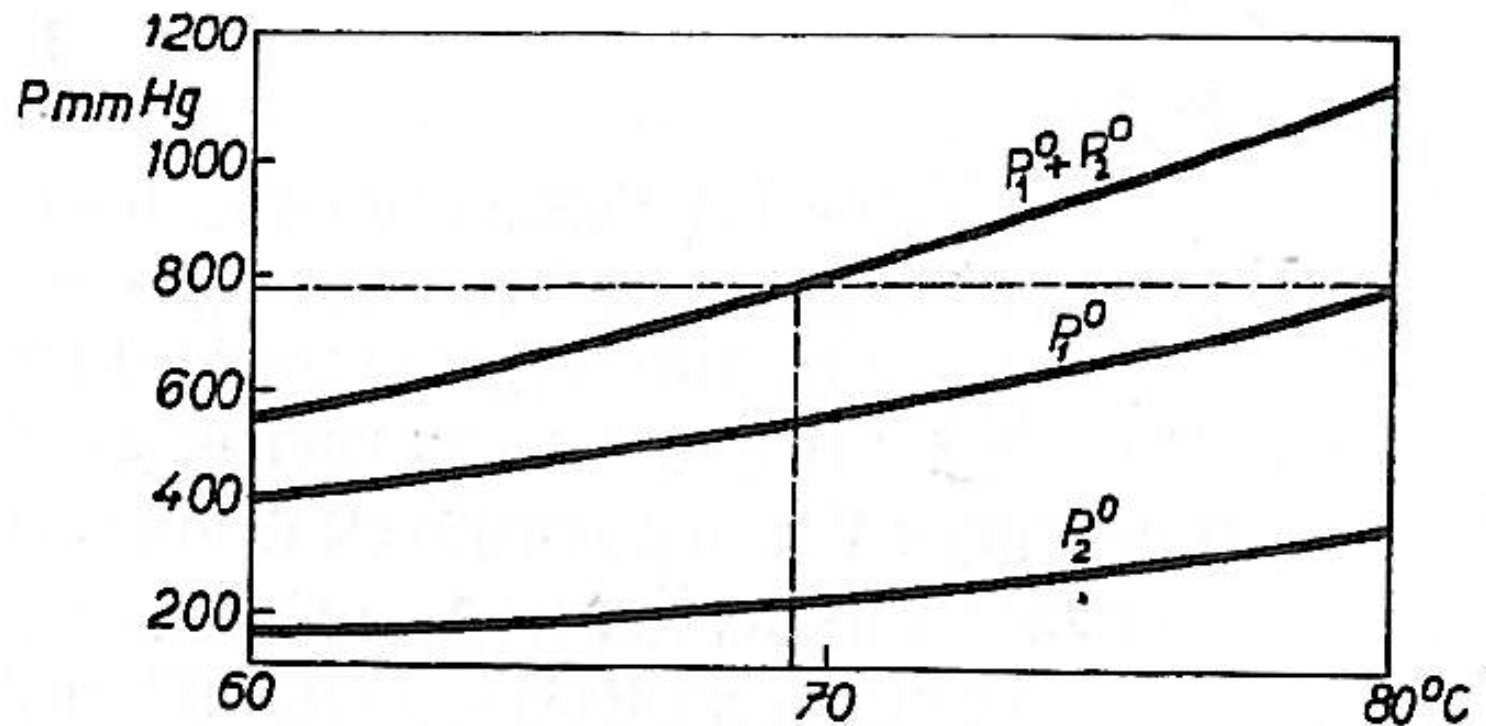
Nevýhodou je že zloženie kondenzátu odpovedá tlakom parných zložiek a tak málo prchavé oleje majú nízky výťažok

Nemiešateľné kvapaliny

Vypočítajte normálny bod varu smesi benzenu s vodou a rovnovážné složení plynnej fáze.

Data: Tlaky nasycených par čistých složek:

$t^{\circ}\text{C}$	60	70	80
benzen P_1^0 mm Hg ...	388,5	548,2	755,0
voda P_2^0 mm Hg	149,4	233,7	355,1



Nemiešateľné kvapaliny

Odečtením zjistíme teplotu, pri níz $P = 760 \text{ mm}$, to jest normálny bod varu:

$$t_v = 69,2^\circ\text{C} .$$

Pri této teplote má voda tlak nasycených par

$$P_2^0 = 225,7 \text{ mm Hg} , \quad t = 69,2^\circ\text{C} .$$

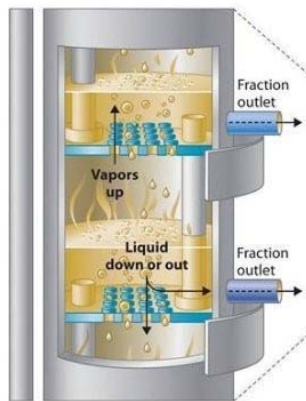
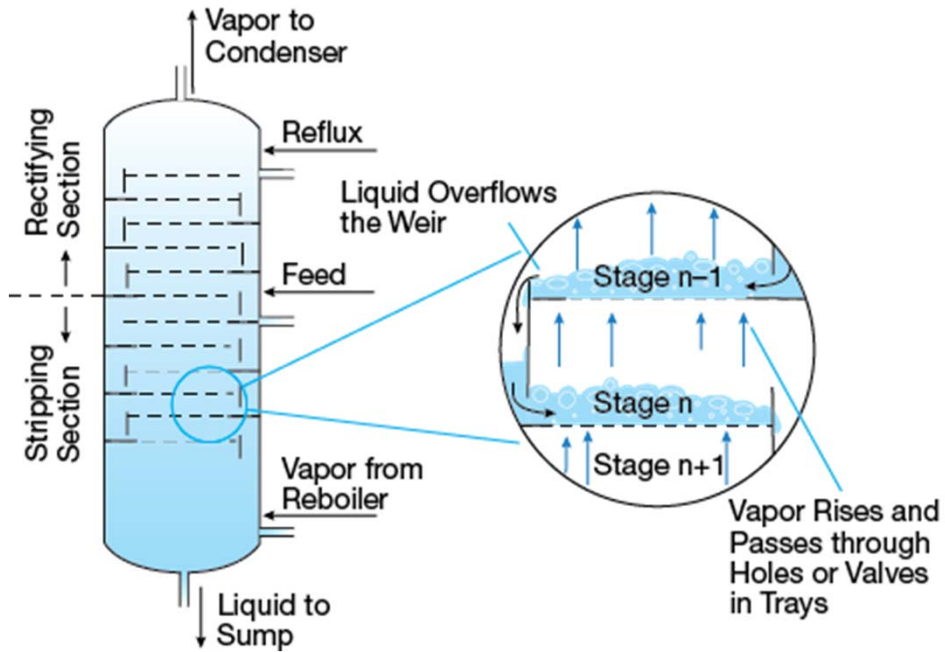
Po dosazení do vztahu (4-351) dostaneme

$$y_2 = \frac{225,7}{760,0} = 0,297 .$$

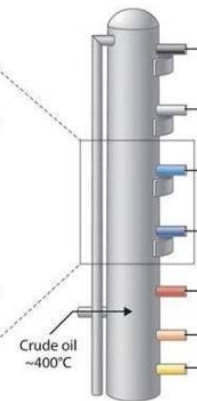
Výsledek: Normálny bod varu směsi benzen – voda je $69,2^\circ\text{C}$, rovnovážné složení plynné fáze 70,3 mol. % benzenu a 29,7 mol. % vody.

Poznámka: Výsledek výpočtu je ve velmi dobré shodě s tabelovanými údaji $69,25^\circ\text{C}$ a 29,6 mol. % vody.

Rektifikácia/Destilácia



(a) Petroleum distillation tower



	Number of carbons	Boiling point range
Gases	1-4	0-30°C
Naphthas	5-10	30-180°C
Kerosenes	10-16	180-260°C
Gas oils	16-60	260-350°C
Lubricants	>60	350-575°C
Fuel oil	>70	>490°C
Asphalt	>80	>580°C

(b) Petroleum fractions

