Badanie równowag ciecz–para w układach dwuskładnikowych

Wprowadzenie

Rozważmy równowagę ciecz–para w układzie zawierającym dwie ciecze A i B całkowicie mieszające się ze sobą. Zgodnie z regułą faz Gibbsa, maksymalna liczba stopni swobody dla układu dwuskładnikowego wynosi 3 (odpowiada to sytuacji gdy w układzie jest tylko jedna faza). Te stopnie swobody to ciśnienie, temperatura i skład. Ustalenie temperatury albo ciśnienia pozostawia dwa stopnie swobody i w takiej sytuacji dostajemy odpowiednio diagramy fazowe ciśnienie–skład i temperatura–skład.

W obu tych przypadkach punktem wyjścia do obliczenia składu cieczy i pary pozostających ze sobą w równowadze pod danym ciśnieniem i w danej temperaturze jest równość potencjałów chemicznych składników A i B w fazie gazowej (g) i ciekłej (c)

$$\mu_A^{(c)} = \mu_A^{(g)}, \tag{1}$$
$$\mu_B^{(c)} = \mu_B^{(g)}. \tag{2}$$

Równowaga ciecz–para w stałej temperaturze. Układ idealny. Dla roztworu idealnego prężność par jego składników jest powiązania z jego składem **prawem Raoulta**:

$$p_A = p_A^* x_A, \tag{3}$$
$$p_B = p_B^* x_B, \tag{4}$$

gdzie p_A to prężność pary składnika A, x_A to jego ułamek molowy, a p_A^* to prężność pary nad czystym składnikiem. Oznaczenia dla składnika B są analogiczne. Zatem całkowite ciśnienie zmienia się liniowo wraz ze składem roztworu

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A. \tag{5}$$

Zależność ciśnienia od składu pary (y_A to ułamek molowy składnika A w parze) przyjmuje zaś postać

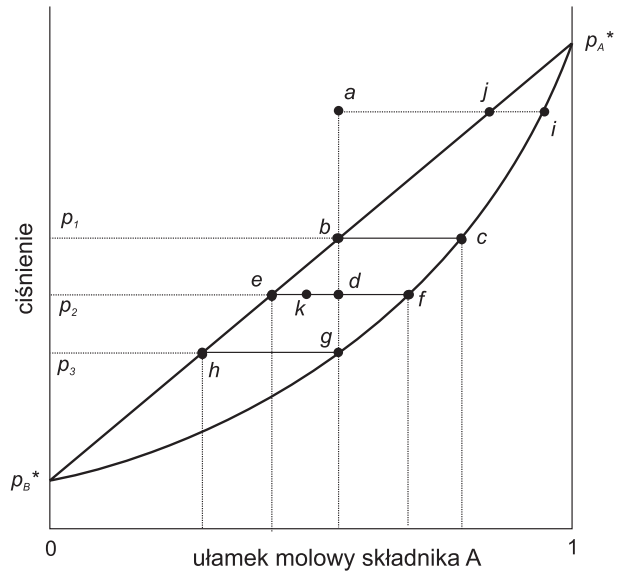
$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A}, \tag{6}$$

co łatwo można wyprowadzić z poprzednich równań i prawa Daltona. Jak widać, składy pary i cieczy pozostających w równowadze ze sobą nie są takie same. Wyeliminowanie ciśnienia całkowitego z równań 6 i 5 daje zależność między składem pary i cieczy

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A}. \tag{7}$$

Diagram fazowy dla układu ciecz–para jest przedstawiony na rysunku 1. Górna krzywa, zmieniająca się liniowo od wartości p_B^* do p_A^* jest wykresem równania 5.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego



Rysunek 1: Diagram fazowy ciecz–para dla dwuskładnikowego (składniki A i B) układu idealnego w stałej temperaturze.

Dolna krzywa jest wykresem równania 6. Jeżeli weźmiemy jakąś wartość ciśnienia z przedziału p_B^* do p_A^* i dokonamy rzutowania na oś X poprzez górną krzywą (wykres równania 5) to otrzymana wartość ułamka molowego jest ułamkiem molowym składnika A w cieczy. Wykonując rzutowanie poprzez dolną krzywą (wykres równania 6) otrzymujemy ułamek molowy składnika A w parze. Np. pod ciśnieniem p_2 w równowadze pozostają ze sobą para o składzie danym rzutem na oś X punktu f i roztwór o składzie danym rzutem punktu e. Całkowity skład układu dla takiej sytuacji może być różny, ale musi się zawierać pomiędzy rzutem punktu e i rzutem punktu f na oś X. Wyobraźmy sobie teraz układ o całkowitym składzie odpowiadającym punktowi a. Będzie on składał się tylko z fazy ciekłej. Co prawda z diagramu wynika, że pod ciśnieniem panującym w punkcie a może współistnieć para o składzie danym punktem i i ciecz o składzie danym punktem j, ale zarówno para jak i ciecz musiałyby być bogatsze w składnik A niż wyjściowa mieszanina z punktu a. Tak więc dopóki nie zmniejszymy ciśnienia do wartości p_1, w układzie będzie znajdować się tylko ciecz. Po osiągnięciu ciśnienia p_1 w układzie pojawi się para o składzie danym punktem c. Przy dalszym zmniejszeniu ciśnienia do wartości np. p_2 układ podzieli się na ciecz o składzie e i parę o składzie f. Zmniejszenie ciśnienia do wartości poniżej p_3 spowoduje zanik fazy ciekłej, przy czym ostatnia kropelka cieczy która wyparuje będzie mieć skład dany punktem h. Układy o składzie całkowitym danym punktami k i d rozdzielą się pod ciśnieniem p_2 na ciecz i parę o takich samych składach, lecz różny będzie stosunek ilości pary do cieczy w obu tych przypadkach. Dla układu z punktu k liczba moli pary do liczby moli cieczy będzie się miała jak długość odcinka ek do długości odcinka kf. Dla układu z punktu d stosunek ten będzie taki jak stosunek odcinka ed do df. Powyższa zależność jest znana jako **reguła dźwigni**.

Równowaga ciecz–para pod stałym ciśnieniem. Układ idealny. Wychodząc z równania 2 dla przypadku stałego ciśnienia dostajemy zależności wiążące temperaturę i skład roztworu

$$x_A = \frac{\exp(\lambda_B) - 1}{\exp(\lambda_B) - \exp(\lambda_A)}. \tag{8}$$

W równaniu tym

$$\lambda_A = \frac{\Delta H_A^*}{R}\left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T}\right), \tag{9}$$

gdzie ΔH_A^* to entalpia parowania składnika A w jego temperaturze wrzenia T_A^*. λ_B to analogiczna wielkość dla składnika B. Równanie 8 jest odpowiednikiem równania 5, z tym, że nie przedstawia temperatury w funkcji składu roztworu, jakby tego wymagała ścisła analogia, lecz na odwrót, przedstawia skład roztworu w funkcji temperatury.

Skład pary dany jest równaniem

$$y_A = \frac{\exp(\lambda_B + \lambda_A) - \exp(\lambda_A)}{\exp(\lambda_B) - \exp(\lambda_A)}, \tag{10}$$

znaczenie λ jest tutaj takie samo jak w równaniu 8. Równania 8 i 10 zwane są **równaniami van Laara**.

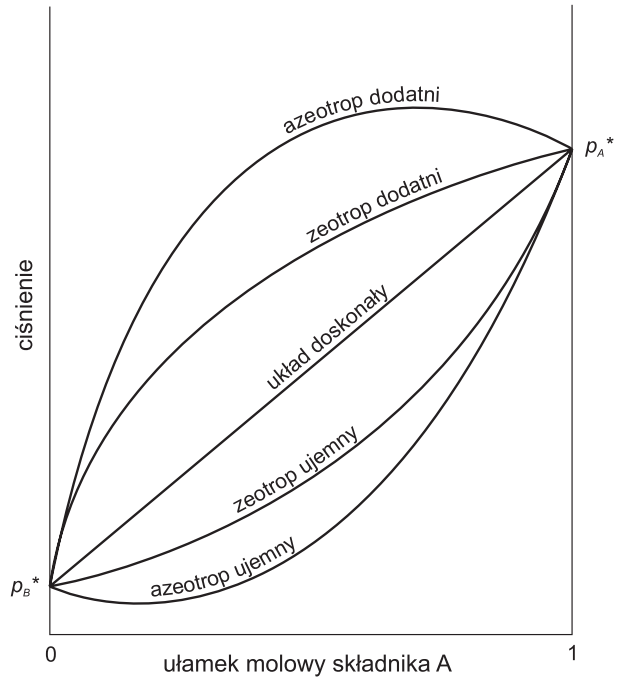
Dla pełnej analogii z przypadkiem stałego ciśnienia należałoby jeszcze podać wzór opisujący zależność pomiędzy składem pary i cieczy (odpowiednik równania 7). Aby znaleźć tę zależność trzeba z równań 10 i 8 wyeliminować temperaturę T (która „siedzi" w λ). Nie da się jednakże zrobić tego na drodze przekształceń algebraicznych – uzyskanie zależności $y_A = f(x_A)$ w postaci nieuwikłanej nie jest możliwe.

Diagram fazowy dla stałego ciśnienia konstruuje się dokładnie tak samo jak w przypadku stałej temperatury – występujące na nim krzywe są dane równaniami 8 i 10. Interpretacja diagramu pozostaje oczywiście taka sama.

Układy nieidealne. Wszystkie powyższe rozważania były przeprowadzone dla układów w których zarówno faza ciekła jak i gazowa zachowywały się w sposób doskonały. W praktyce takie zachowanie spotyka się tylko gdy oba składniki układu są zbliżone do siebie pod względem budowy chemicznej – np. benzen i toluen. Inne mieszaniny wykazują odchylenia od doskonałości, które w pierwszym rzędzie spowodowane są niedoskonałością fazy ciekłej, a potem niedoskonałością fazy gazowej. Istnieją jednak układy dla których znaczne odstępstwa od doskonałości są spowodowane nieidealnością fazy gazowej, jak np. mieszanina 1,4-dioksan–chloroform.

Rozważmy jeszcze raz równanie 5. Zgodnie z tym równaniem ciśnienie powinno zmieniać się liniowo wraz ze składem roztworu. Na rysunku 2 przedstawiono możliwe rodzaje odchyleń od doskonałości. W przypadku gdy ciśnienie jest większe niż przewiduje równanie 5, mówimy od odchyleniach dodatnich, zaś gdy jest mniejsze

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego



Rysunek 2: Możliwe kształty izoterm sumarycznej prężności pary nad roztworem dwuskładnikowym.

– o ujemnych. Roztwory, dla których odchylenia nie są na tyle duże aby na krzywej pojawiło się ekstremum nazywa się **zeotropowymi**. Jeżeli ekstremum występuje, to roztwory takie nazywa się **azeotropowymi**.

Jak już wspomniano wcześniej, zachowanie idealne wykazują w całym zakresie składów jedynie mieszaniny cieczy o podobnej budowie chemicznej cząsteczek (związki homologiczne), w których oddziaływania między cząsteczkami tego samego rodzaju (A–A i B–B) są zbliżone do oddziaływań między cząsteczkami różnych rodzajów (A–B). Odchylenia ujemne są na ogół wynikiem oddziaływań specyficznych (np. wiązanie wodorowe) pomiędzy cząsteczkami A i B. Z kolei azeotropia dodatnia jest charakterystyczna dla układów, w których cząsteczki znacznie różnią się polarnością, np. mieszaniny woda–substancja organiczna lub węglowodory–alkohole.

Zagadnienia do opracowania

1. Prężność pary nad roztworem, wyprowadzenie prawa Raoulta.

2. Wyprowadzenia równań opisujących równowagę pod stałym ciśnieniem (równania 5, 6 i 7).

3. Wyprowadzenie równań van Laara.

4. Diagram fazowy ciecz–para, odczytywanie składu cieczy i pary pozostających ze sobą w równowadze, reguła dźwigni.

5. Przyczyny i rodzaje odchyleń od doskonałości w układach ciecz–para.

6. Przebieg krzywych równowagi ciecz–para w warunkach izobarycznych i izotermicznych dla układów zeotropowych i azeotropowych.

Literatura

1. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, wyd. 1 (Warszawa: PWN 2001) s. 181–191.

2. *Chemia fizyczna*, praca zbiorowa, wyd. 4 (Warszawa: PWN 1980) s. 615–637.

3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, t. 1, wyd. 4 (Warszawa: PWN, 1993) s. 158–174.

4. H. Buchowski, W. Ufnalski, *Roztwory* (Warszawa: WNT, 1995) s. 181–211.

Aparatura

Refraktometr, ebuliometr z chłodnicą i termometrem, kuchenka elektryczna, suszarka ręczna, szkło laboratoryjne.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wykreślenie diagramu fazowego, opisującego równowagę ciecz–para w warunkach izobarycznych dla jednego z następujących układów:

a. toluen–aceton,

b. chloroform–aceton,

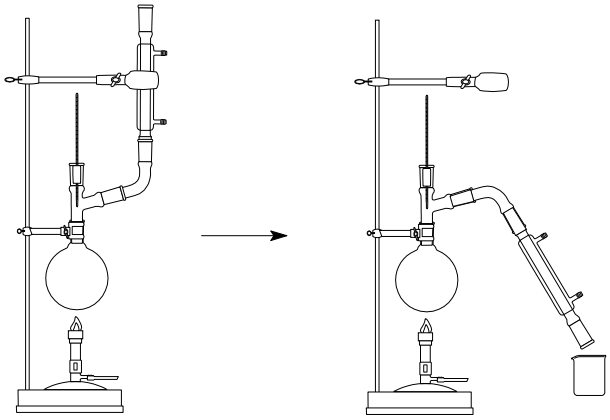
c. czterochlorek węgla–metanol.

1. Dla wybranego układu przygotować 12 mieszanin o różnej zawartości obu składników.

2. Przy pomocy refraktometru zmierzyć współczynniki załamania światła dla czystych składników i ich mieszanin.

3. Przy pomocy ebuliometru wyznaczyć temperatury wrzenia czystych składników i ich mieszanin oraz pobrać próbki skroplonej pary zaczynając od składnika bardziej lotnego. Do tego celu służy przyrząd przedstawiony na rysunku 3. Składa się on ze zbiornika na wrzącą ciecz, termometru i chłodnicy. Chłodnica jest tak zamontowana, by można było ją odwrócić w górę lub w dół. Przyrząd należy umocować w statywie, wlać do zbiornika ok. 50 ml cieczy i wrzucić kamyczki wrzenne. Po ustawieniu chłodnicy jako zwrotnej powoli ogrzewać. Gdy temperatura ogrzewanej cieczy przestanie się podnosić i ustali się na jednej wartości, obrócić chłodnicę w dół, pobrać do naczyńka wagowego 10–15 kropel kondensatu i naczyńko wagowe szczelnie zamknąć.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego



Rysunek 3: Aparatura do pomiaru temperatury wrzenia i pobierania próbki pary. Należy ogrzać ciecz do wrzenia i przez zmianę położenia chłodnicy pobrać próbkę pary.

Ponownie obrócić chłodnicę w górę i utrzymywać wrzenie przez chwilę. Jeżeli temperatura wrzenia po pobraniu próbki różni się od temperatury przy której pobrano próbkę należy wziąć średnią z obu temperatur. W końcu przerwać ogrzewanie, ochłodzić aparaturę, rozmontować i wysuszyć kolbkę w strumieniu ciepłego powietrza.

4. Zmierzyć współczynniki załamania światła dla próbek skroplonej pary.

Opracowanie wyników

1. Dla badanego układu narysować wykres zależności składu cieczy od współczynnika załamania światła.

2. Z wykresu tego odczytać przez interpolację składy pobranych próbek pary. Interpolację należy przeprowadzić przez dopasowanie linii prostej lub – jeżeli zależność wykazuje widoczne odstępstwa od prostoliniowości – wielomianu drugiego stopnia.

3. Na jednym wykresie przedstawić doświadczalne zależności pomiędzy składem cieczy a temperaturą i składem pary a temperaturą. Przez punkty doświadczalne należy poprowadzić linię ciągłą w taki sposób, aby powstałe krzywe były gładkie. Należy jednakże zwrócić uwagę na to, aby uzyskany diagram nie był z jednej strony zbyt „kanciasty” (łączenie linią prostą) a z drugiej strony żeby nie wytworzyć na nim sztucznych maksimów i minimów (jak często się zdarza przy użyciu spline'ów). W razie problemów z dobraniem odpowiedniej metody można przebieg narysować ręcznie. Przy wykreślaniu diagramu należy odrzucić pojedyncze punkty, jeżeli znacznie odstają od pozostałych.

4. Wykreślić za pomocą równań 8 i 10 drugi diagram fazowy dla badanego układu. Będzie to hipotetyczny diagram mający taki kształt, jakby badany

układ był układem idealnym. Zestawić go na jednym wykresie z diagramem wyznaczonym doświadczalnie. Do obliczeń potrzebne są wartości entalpii parowania czystych składników (należy znaleźć je w odpowiednich tablicach) oraz ich temperatury wrzenia (zostały zmierzone w trakcie ćwiczenia). Aby sporządzić ten diagram trzeba wybrać około 30 wartości temperatury z przedziału pomiędzy temperaturą wrzenia bardziej lotnego składnika i temperaturą wrzenia mniej lotnego składnika i dla tych temperatur za pomocą równań 8 i 10 obliczyć odpowiadające im składy cieczy i pary.

5. Na osobnym wykresie przedstawić doświadczalne zależności pomiędzy składem pary a składem cieczy dla badanych układów. Na wykresie tym przedstawić także zależności pomiędzy składem pary i cieczy obliczoną w poprzednim punkcie przy założeniu, że układ jest idealny. Dla porównania dobrze jest też wykreślić linię równych składów $y = x$.

6. Dla badanego układu odczytać z diagramu fazowego temperaturę w której zaczyna wrzeć mieszanina o składzie całkowitym:

   - dla układu aceton–chloroform: $x_{\text{chloroform}} = 0,3$;
   - dla układu czterochlorek węgla–metanol: $x_{\text{metanol}} = 0,75$;
   - dla układu toluen–aceton: $x_{\text{aceton}} = 0,5$;

   Ponadto znaleźć:

   (a) skład pierwszej porcji pary,

   (b) temperaturę w której odparuje ostatnia porcja cieczy,

   (c) skład tej ostatniej porcji cieczy,

   (d) składy pary i cieczy w temperaturze w połowie pomiędzy temperaturą przy której pojawia się pierwsza para a temperaturą w której znika ostatnia porcja cieczy,

   (e) ilość moli pary i cieczy w tej temperaturze, jeżeli całkowita ilość mieszaniny to 10 moli.