

# 1. PODSTAWY TEORETYCZNE WYKONYWANYCH ĆWICZEŃ

## 1.1. Równowaga ciecz-para w układzie jednoskładnikowym

### 1.1.1. Wpływ temperatury na prężność pary nasyconej

Jeżeli rozważymy układ zamknięty, utworzony przez ciecz i towarzyszącą jej parę, to w stanie równowagi termodynamicznej ustana wszelkie przepływy energii i masy między układem i otoczeniem, a parametry stanu tego układu zachowywać będą stałe wartości, niezależnie od czasu.

W warunkach stałości ciśnienia i temperatury, w stanie równowagi entalpia swobodna układu osiągnie minimalną wartość, stąd

$$dG = 0. \quad (1.1)$$

Taki stan równowagi między cieczą i jej parą nasyconą jest stanem równowagi dynamicznej (szybkość procesu parowania równa się szybkości procesu kondensacji), dlatego

$$dG_{\text{para}} = dG_{\text{ciecz}} = 0. \quad (1.2)$$

Podstawmy do wzoru (1.2) następującą zależność

$$dG = V dp - S dT; \quad (1.3)$$

otrzymamy wówczas dla 1 mola substancji czystej

$$V_{\text{para}} dp - S_{\text{para}} dT = V_{\text{ciecz}} dp - S_{\text{ciecz}} dT. \quad (1.4)$$

Zmianę entropii, towarzyszącą przemianie jednego mola cieczy w jeden mol pary w stanie równowagi, opisuje zależność

$$\Delta S_p = S(g) - S(c) = \frac{H(g) - H(c)}{T_p} = \frac{\Delta H_p}{T_p} = \frac{L}{T_p}, \quad (1.5)$$

gdzie:  $\Delta S_p$  - molowa entropia parowania,  
 $\Delta H_p$  - molowa entalpia parowania,  
 $L$  - molowe ciepło parowania czystej cieczy,  
 $T_p$  - temperatura parowania.

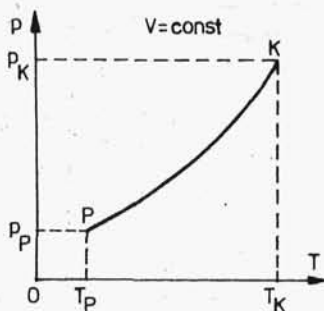
Przekształcając wzór (1.4) i grupując odpowiednie wyrazy otrzymujemy

$$L = T_p(V_{(g)} - V_{(c)}) \frac{dp}{dT}. \quad (1.6)$$

Zależność ta nosi nazwę równania Clausiusa Clapeyrona.

Gdy temperatura układu jest znacznie niższa od temperatury krytycznej danej substancji, to molowa objętość cieczy jest na ogół mała w porównaniu z objętością molową pary  $V_{(g)} \gg V_{(c)}$ . Ponadto, jeśli założymy, że para nasycona podlega prawom gazu doskonałego,  $V_{(g)} = RT/p$ , to równanie Clausiusa Clapeyrona można napisać w postaci

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{L p}{RT^2}. \quad (1.7)$$



Rys.1.1

Na rys.1.1 krzywa parowania, przedstawiająca zależność (1.7), ograniczona jest punktami: krytycznym (K) i potrójnym (P). Na podstawie zależności (1.7) i wykresu tej funkcji (rys.1.1) można wyznaczyć pochodną  $dp/dT$ , a następnie molowe ciepło parowania w dowolnej temperaturze, w przedziale temperatur  $T_P \div T_K$ . Zakładając stałość  $L$  w rozważanym przedziale temperatur, po scałkowaniu równania (1.7) otrzymamy

$$\ln p \approx - \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \text{const.} \quad (1.8)$$

Liniovą zależność  $\ln p = f(1/T)$  wykorzystuje się do interpolacji lub ekstrapolacji prężności pary nasyconej w każdej interesującej nas temperaturze.

Zależność logarytmu prężności pary nasyconej czystego składnika od temperatury znana jest od dawna (1888 r.) jako równanie Antoine'a

$$\log_{10} p = A + \frac{B}{C + t}, \quad (1.9)$$

gdzie:  $p$  - prężność pary nasyconej w mm Hg,

$t$  - temperatura w  $^{\circ}\text{C}$ ,

$A, B, C$  - stałe Antoine'a.

Wartości stałych Antoine'a są dla wielu substancji czystych tabelaryzowane.

Korzystając z równania (1.8) można obliczyć średnie molowe ciepło parowania w zbadanym zakresie temperatur. W tym celu wyznaczamy z wykresu (rys.1.2) tangens kąta nachylenia prostej

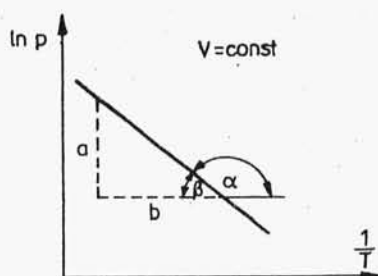
$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -\frac{a}{b} = -\frac{L}{R}, \quad (1.10)$$

stąd

$$L = R \frac{a}{b}. \quad (1.11)$$

Na podstawie wykresu z rys.1.2 i zależności (1.10) można wyznaczyć średnie ciepło parowania czystej cieczy w interesującym nas zakresie temperatur. Trzeba jednak pamiętać, że ciepło parowania cieczy maleje ze wzrostem temperatury (ze wzrostem temperatury następuje zwiększenie odległości między cząsteczkami, co

powoduje zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych). Ciepło parowania w temperaturze krytycznej osiąga wartość zerową (w tej temperaturze  $V_{(g)} = V_{(c)}$  - p. równanie (1.6)).



Rys.1.2

### 1.1.2. Reguła faz Gibbsa

Reguła faz Gibbsa podaje jakościowy opis równowag fazowych w układach zamkniętych i, podobnie jak wykresy fazowe, ułatwia rozpatrywanie przemian fazowych. Warunkiem ograniczającym stosowanie reguły faz jest brak (założony przy jej wprowadzeniu) oddziaływań sił zewnętrznych na układ (sił grawi-

tacyjnych, elektrycznych, magnetycznych lub sił napięcia powierzchniowego).

Przed sformułowaniem reguły faz zdefiniujmy najpierw pojęcia takie, jak: faza, indywiduum molekularne, liczba składników, liczba faz.

Faza jest to część rozpatrywanego układu ograniczona wyraźną powierzchnią od jego reszty, jednolita w swym wnętrzu, różniąca się właściwościami od materii z drugiej strony powierzchni rozdziłu (tzw. granicy faz).

Jednym indywiduum molekularnym są wszystkie substancje czyste o tym samym stosunku różnego rodzaju budujących je atomów, mogące parami przechodzić wzajemnie w siebie, w odpowiednio dobranych warunkach temperatury i ciśnienia (np. woda ciekła, para wodna i wszystkie odmiany lodu są jednym indywiduum molekularnym).

Liczba składników układu w stanie równowagi jest to liczba indywiduów chemicznych wchodzących w jego skład. Parametry termodynamiczne, funkcje termodynamiczne i wielkości termodynamiczne można w stanie równowagi termodynamicznej układu podzielić na dwie grupy: wielkości zależne od całkowitej masy układu (ekstensywne) i niezależne od całkowitej masy układu (intensywne).

Reguła faz podaje, ile parametrów intensywnych możemy zmienić niezależnie i mieć nadal do czynienia z układem o tej samej liczbie faz i tej samej liczbie składników w stanie równowagi. Ta liczba niezależnych od siebie parametrów zwana jest liczbą stopni swobody układu

$$z = s - f - r + 2, \quad (1.12)$$

gdzie:  $z$  - liczba stopni swobody układu,

$s$  - liczba indywiduów chemicznych realizujących układ,

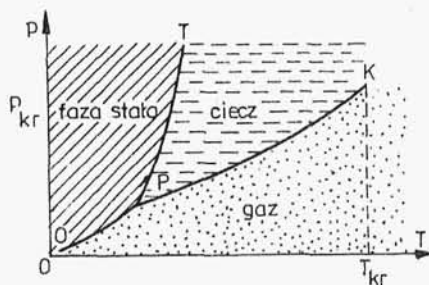
$f$  - liczba faz pozostających w stanie równowagi,

$r$  - liczba reakcji chemicznych lub liczba równań na stałe równowagi tych reakcji chemicznych.

Należy podkreślić, że reguła faz nie podaje liczby parametrów intensywnych, które można zmieniać zupełnie dowolnie, lecz wskazuje tylko, ile z tych parametrów może być zmienianych w pewnych granicach, których reguła ta nie precyzuje.

Mimo że reguła faz nie opisuje układów rzeczywistych, jest ona jednak bardzo pomocna do śledzenia przemian fazowych.

Rozpatrzmy teraz równowagę fazową układu jednoskładnikowego (rys.1.3). Zgodnie z regułą faz, każdy układ jednoskładnikowy i jednofazowy ma dwa stopnie swobody ( $z = 1 - 1 - 0 + 2 = 2$ ). Jest to układ dwuzmienny, w którym w pewnych granicach można zmieniać np. temperaturę



Rys.1.3

i ciśnienie, nie zmieniając stanu skupienia układu. Na wykresie (rys. 1.3) układom dwuzmiennym odpowiadają obszary istnienia poszczególnych faz: ciekłej, stałej i gazowej. Układy dwufazowe, w których zachodzą procesy parowania, sublimacji lub topnienia, są układami jednozmiennymi ( $z = 1 - 2 - 0 + 2 = 1$ ).

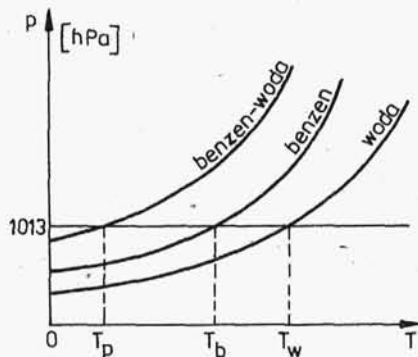
Zmiana stanu skupienia substancji zachodzi przy zadanym ciśnieniu, w ściśle określonej temperaturze. Układom takim na rys.1.3 odpowiadają krzywe przemian fazowych: krzywa sublimacji (OP), krzywa parowania (PK) i krzywa topnienia (PT). Krzywe te zbiegają się w punkcie potrójnym P, któremu odpowiada zero stopni swobody ( $z = 1 - 3 - 0 + 2 = 0$ ). Stany zerowienne występują też w punktach przemian alotropowych czy w innych punktach osobliwych, np. w punkcie eutektycznym czy azeotropowym.

### 1.1.3. Destylacja z parą wodną

W mieszaninie dwóch cieczy wzajemnie nierozpuszczalnych, proces parowania każdej z nich zachodzi tak, jak gdyby drugiej cieczy nie było. Zatem ciśnienia cząstkowe składników będą równe prężnościom par nasyconych nad czystymi składnikami. Ciśnienie całkowite nad układem dwuskładnikowym, zgodnie z prawem Daltona, będzie wynosiło

$$p = p_1^0 + p_2^0. \quad (1.13)$$

Temperatura wrzenia takiej mieszaniny będzie niższa niż temperatury wrzenia poszczególnych czystych składników, ponieważ ciecz wrze wtedy, gdy prężność jej pary nasyconej osiągnie wartość ciśnienia zewnętrznego.



Rys.1.4

Wrzenia takich mieszanin i ich równowagowy skład pary będą stałe dopóty, dopóki nie wyczerpie się całkowicie jedna z faz i układ nie stanie się jednofazowy.

Proces destylacji z parą wodną jest stosowany często w przemyśle organicznym do wstępnego oczyszczania różnych substancji. Zaletą tej metody jest to, że temperatura destylacji mieszaniny jest niższa od temperatur wrzenia zarówno wody, jak i destylowanej substancji organicznej. Jest to korzystne, gdyż niektóre substancje organiczne ulegają rozkładowi w swojej temperaturze wrzenia pod normalnym ciśnieniem.

Skład destylatu można obliczyć z zależności

$$\frac{n_b}{n_w} = \frac{p_b^o}{p_w^o}, \quad (1.14)$$

gdzie:  $n_b$  - liczba moli benzenu w destylacie,

$n_w$  - liczba moli wody w destylacie,

$p_b^o$  - prężność pary nasyconej benzenu,

$p_w^o$  - prężność pary nasyconej wody (pod danym ciśnieniem).

Zawartość interesującej nas substancji w destylacie można zwiększyć stosując zamiast pary wodnej nasyconej - parę przegrzaną.

Zwykle destylację z parą wodną stosuje się do usuwania z cieczy organicznych nielotnych zanieczyszczeń, które po destylacji zostają w kotle. Ciecz destylowana musi mieć małą rozpuszczalność w wodzie, aby opary po skondensowaniu i ochłodzeniu rozdzieliły się na dwie fazy.

## 1.2. Równowaga ciecz-para w układzie dwuskładnikowym

Termodynamicznym warunkiem równowagi fazowej jest równość potencjałów chemicznych każdego dowolnego składnika "i", znajdującego się w różnych fazach. Ponieważ potencjał chemiczny każdego składnika w każdej fazie jest funkcją temperatury, ciśnienia i jego ułamka molowego w tej fazie, to dla dwuskładnikowego roztworu ciekłego i pary nasyconej nad tym roztworem mamy następujące równania równowagi

$$\mu_A^o(p, T, x_A) = \mu_A^g(p, T, y_A), \quad (1.15)$$

$$\mu_B^o(p, T, x_B) = \mu_B^g(p, T, y_B), \quad (1.16)$$

gdzie:  $x_A$  i  $x_B$  - ułamki molowe obu składników w cieczy,  
 $y_A$  i  $y_B$  - ułamki molowe w fazie gazowej.

Najprostszy przypadek równowagi ciecz-para dotyczy układu, w którym fazy: ciekła i gazowa są roztworami doskonałymi.

Przez doskonałość fazy ciekłej rozumiemy:

- 1) brak efektu cieplnego podczas mieszania składników,
- 2) spełnianie reguły Amagata, zgodnie z którą objętość cieczy po zmieszaniu równa się sumie objętości składników przed zmieszaniem.

Matematycznie doskonałość fazy ciekłej definiujemy zmianą energii Gibbsa procesu tworzenia dwuskładnikowego roztworu doskonałego

$$\Delta G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (1.17)$$

Znamy niewiele roztworów, które można by z dostatecznie dobrym przybliżeniem zaliczyć do roztworów doskonałych. Zbli-