

WŁAŚCIWOŚCI CIECZY I PRZEMIANY GAZOWE –

Równowaga ciecz-para dla układów dwuskładnikowych, destylacja, azeotropy

RÓWNOWAGA CIECZ-PARA DLA UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH:

- 1) Zgodnie z regułą faz Gibbsa układ dwuskładnikowy osiąga największą liczbę stopni swobody (f_{\max}), gdy znajduje się w nim najmniejsza możliwa liczba faz ($p=1$) $\rightarrow f_{\max}=2-1+2=3$, czyli do jednoznacznego określenia stanu takiego układu potrzebna jest znajomość wartości 3 parametrów: **ciśnienia, temperatury i składu układu**.
- 2) Ze względu na niewygodę posługiwania się wykresami przestrzennymi zredukowano liczbę stopni swobody narzucając warunek stałości jednego z parametrów, zwykle **temperatury lub ciśnienia**. Można wówczas przedstawić każdy stan układu dwuskładnikowego w postaci punktu na płaskim wykresie (diagramie) o współrzędnych **ciśnienie-skład lub temperatura-skład**.

I PRAWO KONOWAŁŁOWA:

Para pozostająca w równowadze z roztworem jest bogatsza w ten składnik, którego dodanie do roztworu zwiększa sumaryczną prężność pary nad nim.

Czyli:

Para jest bogatsza w składnik bardziej lotny, wobec czego krzywa przedstawiająca zależność temperatury wrzenia cieczy od składu pary przebiega zawsze powyżej odpowiedniej krzywej reprezentującej analogiczną zależność od składu cieczy.

WŁAŚCIWOŚCI CIECZY I PRZEMIANY GAZOWE –

Równowaga cieczeni-para dla układów dwuskładnikowych, destylacja, azeotropy

Diagram (wykres) fazowy opisuje stany równowagi układu, w którym znajduje się faza ciekła, gazowa lub obie jednocześnie.

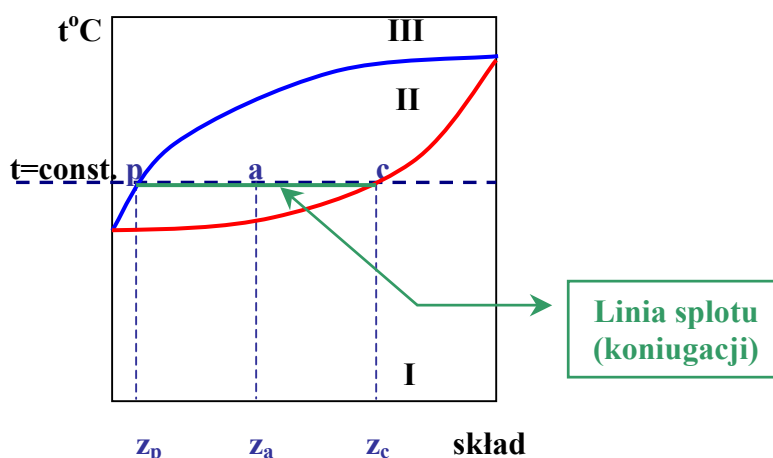


Diagram (wykres) fazowy cieczeni-para dla układu dwuskładnikowego

Jak stworzyć/jak czytać diagram fazowy:

- na osi odciętych odkładamy procent wagowy lub ułamek molowy jednego ze składników w danej fazie, na osi rzędnych temperaturę lub ciśnienie
- krzywa dolna – zależność między składem cieczy a jej temperaturą wrzenia pod stałym ciśnieniem
- krzywa górna – zależność między składem pary a temperaturą wrzenia cieczy, z której para o danym składzie powstała
- punkty leżące w obszarze **I** – stany układu jednofazowego zawierającego cieczeni poniżej temperatury wrzenia
- punkty obszaru **III** – stany układu jednofazowego, gazowego (para nienasycona)
- punkty zawarte pomiędzy krzywymi, czyli w obszarze **II** – układy dwufazowe
- punkt a – układ dwufazowy, w którym stany obu faz dane są punktami p i c , a odpowiadające im odcięte z_p i z_c podają skład pary i cieczy, zaś odcięta za sumaryczny skład układu

WŁAŚCIWOŚCI CIECZY I PRZEMIANY GAZOWE –

Równowaga ciecż-para dla układów dwuskładnikowych, destylacja, azeotropy

Stosunek mas fazy gazowej i ciekłej – **bilans masy jednego ze składników**:

$$(m_c + m_p) \cdot z_a = z_p \cdot m_p + z_c \cdot m_c$$

gdzie: m_c – masa fazy ciekłej, m_p – masa fazy gazowej, z_a , z_p , z_c – procent wagowy rozważanego składnika odpowiednio w całym układzie, w parze i w cieczy.

REGUŁA DŹWIGNI:

Określa względne ilości obu faz będących ze sobą w równowadze.

Z prostego przekształcenia bilansu masy jednego ze składników otrzymujemy:

$$\frac{m_p}{m_c} = \frac{z_c - z_a}{z_a - z_p}$$

Jeżeli z oznacza ułamek molowy, to stosunek długości odcinków występujący po prawej stronie równania jest równy stosunkowi liczby moli fazy gazowej i ciekłej n_p/n_c .

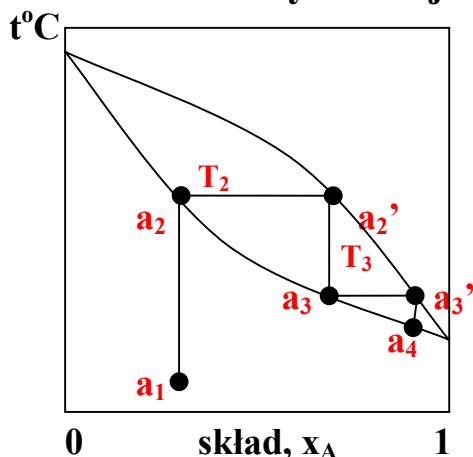
DESTYLACJA – jedna z metod rozdzielania i oczyszczania ciekłych związków chemicznych bazująca na fakcie, że wrząca mieszanina ciekła wysyła parę o innym składzie niż skład mieszaniny ciekłej (wyjątek stanowią azeotropy).

Skrapając pary wydzielające się z wrzącej cieczy otrzymuje się szereg frakcji destylatu o składzie innym od składu cieczy poddanej destylacji (**destylacja frakcyjna**). W miarę przebiegu destylacji w destylacie pojawiają się coraz wyżej wrzące składniki mieszaniny.

Jednokrotna destylacja nie daje jednak całkowitego rozdzielania składników mieszaniny, gdyż **tworzy się szereg frakcji pośrednich**, zawierających przynajmniej dwa składniki.

W przypadku rozdzielania mieszaniny składników o zbliżonej temperaturze wrzenia destylacja nie przynosi wystarczających efektów, stosuje się wówczas **REKTYFIKACJĘ** na kolumnach rektyfikacyjnych, w których zachodzi jednocześnie szereg następujących po sobie odparowań i kondensacji.

Destylację można przedstawić na wykresie jako szereg kroków:



Niech roztwór pierwotny ma skład i temperaturę przedstawione punktem a_1 . Wrze on w temperaturze T_2 , a para pozostająca w równowadze z wrzącą cieczą ma skład a_2' . Gdy parę tę się skropi (przejście do punktu a_3 lub poniżej niego), powstająca ciecz wrze w temperaturze T_3 , dając parę przedstawioną punktem a_3' . W każdym kolejnym kroku odparowania i kondensacji skład destylatu przesuwają się coraz bardziej w kierunku A, czyli składnika bardziej lotnego.

II PRAWO KONOWAŁŁOWA:

W maksimum lub minimum temperatury wrzenia skład cieczeni i skład pary są jednakowe. Mieszaniny o takim składzie noszą nazwę mieszanin azeotropowych.

AZEOTROP (mieszanina azeotropowa) – ciekła mieszanina wykazująca azeotropię, czyli destylująca bez zmiany składu, co oznacza że nie można uzyskać rozdzielania jej na składniki czyste. Może się tworzyć z dwóch, trzech, a nawet większej liczby składników.

Jeśli destylowana dwuskładnikowa ciecz ma skład różny od azeotropowego, to jednym z produktów destylacji jest mieszanina o składzie azeotropowym, zaś drugim składnik będący w nadmiarze w stosunku do składu azeotropowego.

WŁAŚCIWOŚCI CIECZY I PRZEMIANY GAZOWE –

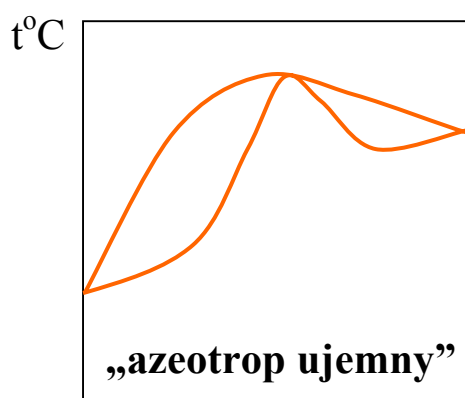
Równowaga ciecż-para dla układów dwuskładnikowych, destylacja, azeotropy

AZEOTROPY DODATNIE – temperatura wrzenia układu niższa od temperatury wrzenia czystych składników mieszaniny; układy o niekorzystnych wiązaniach międzycząsteczkowych skutkujących zwiększeniem lotności roztworu.

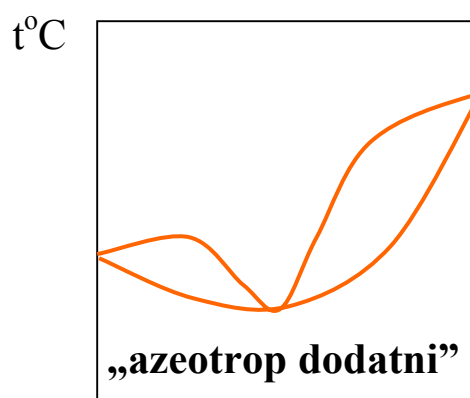
AZEOTROPY UJEMNE – temperatura wrzenia układu wyższa od temperatury wrzenia czystych składników mieszaniny; układy, w których oddziaływania międzycząsteczkowe obniżają ciśnienie pary nad roztworem poniżej wartości odpowiadającej roztworom idealnym, powodując stabilizację cieczy.

Azeotropy dwuskładnikowe wody

Składnik A	Temp. wrzenia azeotropu w °C	Zawartość składnika A w %
Alkohol etylowy	78,15	95,60
Kwas azotowy	120	68,00
Kwas siarkowy	338	98,30
Chlorowodór	110	20,24
Bromowodór	125	48,20



skład



skład

Diagramy fazowe ciecż-para dla układu dwuskładnikowego z maksimum i minimum temperatury wrzenia