

### Rovnováha kapalina–pára u binárních systémů

s.1  
B07

17. října 2008

2 složky, 1 kapalná fáze + 1 plynná fáze

Označení:

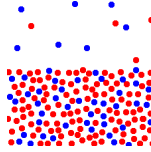
- molární zlomky v kapalně fázi:  $x_i$
- molární zlomky v plynné fázi:  $y_i$

Počet stupňů volnosti:

$$v = k - f + 2 = 2$$

⇒ stav směsi lze zadat 2 veličinami z  $\{T, p, x_1, y_1\}$   
místo  $x_1$  lze použít  $x_2 = 1 - x_1$ , místo  $y_1$  lze použít  $y_2 = 1 - y_1$

- bod varu – „v kapalině se objevují se bubliny“
- rosný bod – „v páře se objevují kapky“



[cd\_nsk; plot :2:3 propane+butane-p=100,500,1000.res]

### Rovnováha kapalina–pára u ideální směsi

s.5  
B07

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

Předpoklad: pára je ideální plyn

Pára:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

Kapalina:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^\bullet + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

Převod ° a •:

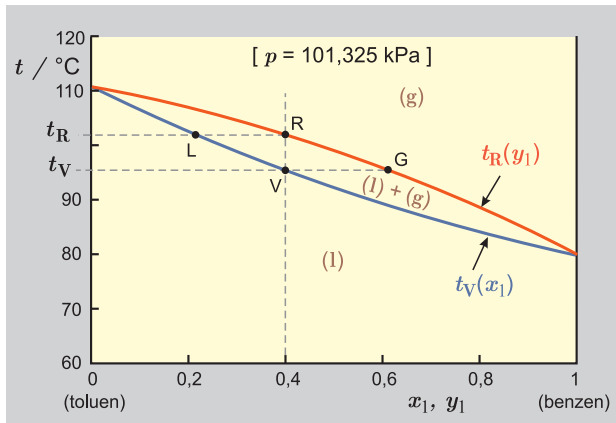
$$\mu_i^\bullet - \mu_i^\circ \equiv G_m^\bullet(\text{čistá látka } i) - G_m^\circ(\text{čistá látka } i) = RT \ln \frac{p_i^\bullet}{p_i^\circ}$$

⇒ Raoultův zákon:

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

### Nejjednodušší diagram teplota–složení při [p]

s.2  
B07



### Raoultův zákon – výpočty

s.6  
B07

**Příklad 1.** Odhadněte tlak v bombě s kapalným propanem-butanem (50 mol.% propanu) při teplotě 25 °C. Jaké je složení unikajícího plynu?

Konstanty Antoineovy rovnice [log, kPa, °C] jsou:

Propan: A=5.92888, B=803.81, C=246.99 ⇒  $p_1^\bullet = 941$  kPa

Butan: A=5.93386, B=935.86, C=238.73 ⇒  $p_2^\bullet = 243$  kPa

592 kPa, 79 % propanu

**Příklad 2.** Při teplotě -3 °C přestal z tlakové láhve definitivně proudit propan-butan. Jaké je složení zbylého kapalného propanu-butanu a jaké páry? Atmosférický tlak je 1006 hPa.

$p_1^\bullet = 431$  kPa,  $p_2^\bullet = 92$  kPa

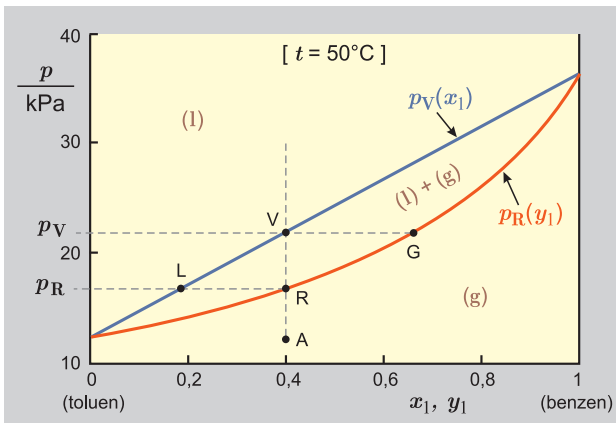
11.0 = 11.025, 11.0 = 11.0

**Příklad 3.** Při jaké teplotě se bude vařit směs 20 mol.% propanu a 80 % butanu za tlaku 100 kPa?

10.91 –

### Nejjednodušší diagram tlak–složení při [T]

s.3  
B07



### Raoultův zákon – přehled

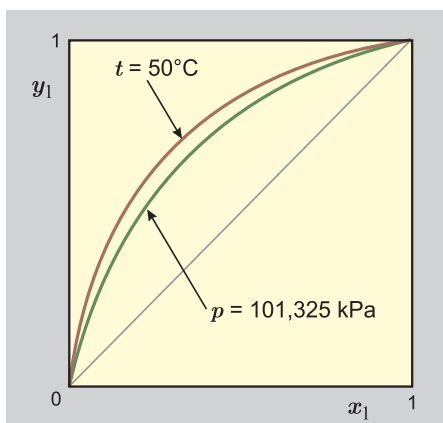
s.7  
B07

zadáno	počítá se	z rovnice	jak
$T, x_1$	$p$	$p = x_1 p_1^\bullet + x_2 p_2^\bullet$	analyticky
	$y_1$	$y_1 = x_1 p_1^\bullet / p$	analyticky
$T, y_1$	$p$	$p = (y_1 / p_1^\bullet + y_2 / p_2^\bullet)^{-1}$	analyticky
	$x_1$	$x_1 = p y_1 / p_1^\bullet$	analyticky
$T, p$	$x_1$	$x_1 = (p - p_2^\bullet) / (p_1^\bullet - p_2^\bullet)$	analyticky
	$y_1$	$y_1 = x_1 p_1^\bullet / p$	analyticky
$p, x_1$	$T$	$p = x_1 p_1^\bullet(T) + x_2 p_2^\bullet(T)$	numericky
	$y_1$	$y_1 = x_1 p_1^\bullet / p$	analyticky
$p, y_1$	$T$	$p = (y_1 / p_1^\bullet(T) + y_2 / p_2^\bullet(T))^{-1}$	numericky
	$x_1$	$x_1 = p y_1 / p_1^\bullet$	analyticky
$x_1, y_1$	$T$	$y_1 / y_2 = p_1^\bullet(T) x_1 / (p_2^\bullet(T) x_2)$	numericky
	$p$	$p = x_1 p_1^\bullet + x_2 p_2^\bullet$	analyticky

### Nejjednodušší diagram $y_1-x_1$ při [T] nebo [p]

s.4  
B07

[cd\_nsk; ptx3d.sh]



[cd\_nsk; anim.sh]

### VLE – neideální kapalná směs

s.8  
B07

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

Kladné odchylky od Raoultova zákona:  $\gamma_i > 1$

- molekuly mají radši molekuly stejné látky, s různými se spíš odpuzují
- azeotrop s minimem bodu varu (směs je těkavější než čisté látky)
- $\gamma_i \gg 1 \Rightarrow$  nemísitelnost

Záporné odchylky od Raoultova zákona:  $\gamma_i < 1$

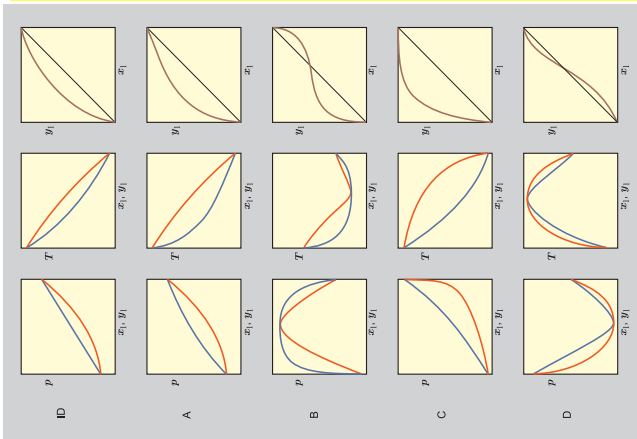
- molekuly mají radši molekuly druhé látky
- azeotrop s maximem bodu varu (směs je méně těkavá než čisté látky)

Azeotrop:  $x_1 = y_1$

pozn.: „zeotrop“ < *zēin tropos* (konstantně se vařící) je „normální“ diagram – termín se nepoužívá

### Neideální kapalná směs

s.9  
B07



### Rozpustnost plynů v kapalinách

s.13  
B07

- čím větší  $K_H$ , tím menší rozpustnost
- s teplotou se  $K_H$  většinou zvyšuje (výjimky: malé molekuly v  $H_2O$ ,  $N_2$  v aromatických uhlovodících)
- rozpustnost při bodu varu je nulová
- ve směsi pro každou složku zvlášť
- vysolovací efekt: rozpustnost se většinou snižuje v  $\odot$  soli
- Henryho zákon neplatí při reakci plynu s rozpouštědlem ( $NH_3$ ,  $SO_2$  ve vodě)

### Snížení tlaku nasycených par nad roztokem

s.10  
B07

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka ( $x_2 \approx 0$  čili  $n_2 \ll n_1$ )

$$p_1 = x_1 p_1^s = p_1^s - x_2 p_1^s$$

neboli

$$\Delta p = x_2 p_1^s = p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \stackrel{n_2 \ll n_1}{\approx} p_1^s \frac{n_2}{n_1} = p_1^s \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1}$$

### Ebulioskopie

s.11  
B07

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka

Zvýšení teploty varu roztoku o  $\Delta T$  kompenzuje  $\Delta p$ . Clausius-Clapeyron:

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{\text{výp}} H}{RT^2}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta T \approx \frac{\Delta p}{p_1^s} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{výp}} H_1} = K_E m_2$$

kde

$$K_E = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_1}$$

**Příklad.** Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl?  $K_E(\text{voda}) = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$ . 100.18 °C

### Rozpustnost plynů v kapalinách

s.12  
B07

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěný plyn

(g) id. plyn:  $\mu_2 = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_2}{p^{\text{st}}}$

(l)  $\infty$  zředění:  $\mu_2 = \mu^{[x]} + RT \ln x_2$

$\Rightarrow$  Henryho zákon

$$p_2 = p^{\text{st}} \exp\left(\frac{\mu_2^{[x]} - \mu_2^\circ}{RT}\right) x_2 \equiv K_H x_2$$

Jsou různé varianty vztahu, nutno vyjít z rozměru „Henryho konstanty“!

Pokud plyn existuje jako kapalina (tj. je pod kritickou teplotou) a kapalná směs je ideální, pak  $\mu^{[x]} = \mu^\circ$  a z  $\mu^\circ - \mu^\circ = RT \ln(p^s/p^{\text{st}})$  dostaneme

$$K_H = p_2^s$$

**Příklad.** V tabulkách jsme našli  $k_h^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.035 \text{ mol}/(\text{kg bar})$ . Kolik litrů  $\text{CO}_2$  se rozpustí v litru vody za tlaku 100 kPa? Kolik je  $K_H$ ?

0.87 dm<sup>3</sup>, 1.58 MPa