

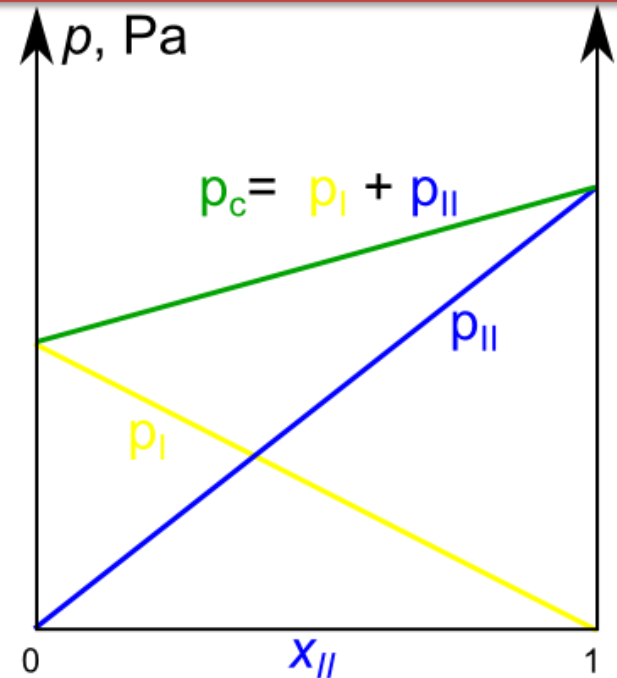
# Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

**Równowagi fazowe w układach  
wieloskładnikowych – równowagi  
ciecz/para**

Tomasz Lubera

# Prężność pary nad roztworem

- Układ:
  - dwuskładnikowy (składniki I i II)
  - dwufazowy (ciecz i gaz)
  - w którym faza ciekła i gazowa to roztwory idealne
- W stanie równowagi prężności pary składników/układu opisują wzory:
  - $p_i = p_{0i}(T)x_i$  - prawo Raoult'a np.:  $p_I = p_{0I}(T)x_I$ 
    - gdzie  $p_{0i}(T)$  – prężność pary składnika  $i$  nad czystą cieczą  $i$
  - $p_c = \sum_i p_i$  - prawo Daltona tu:  $p_c = p_I + p_{II}$

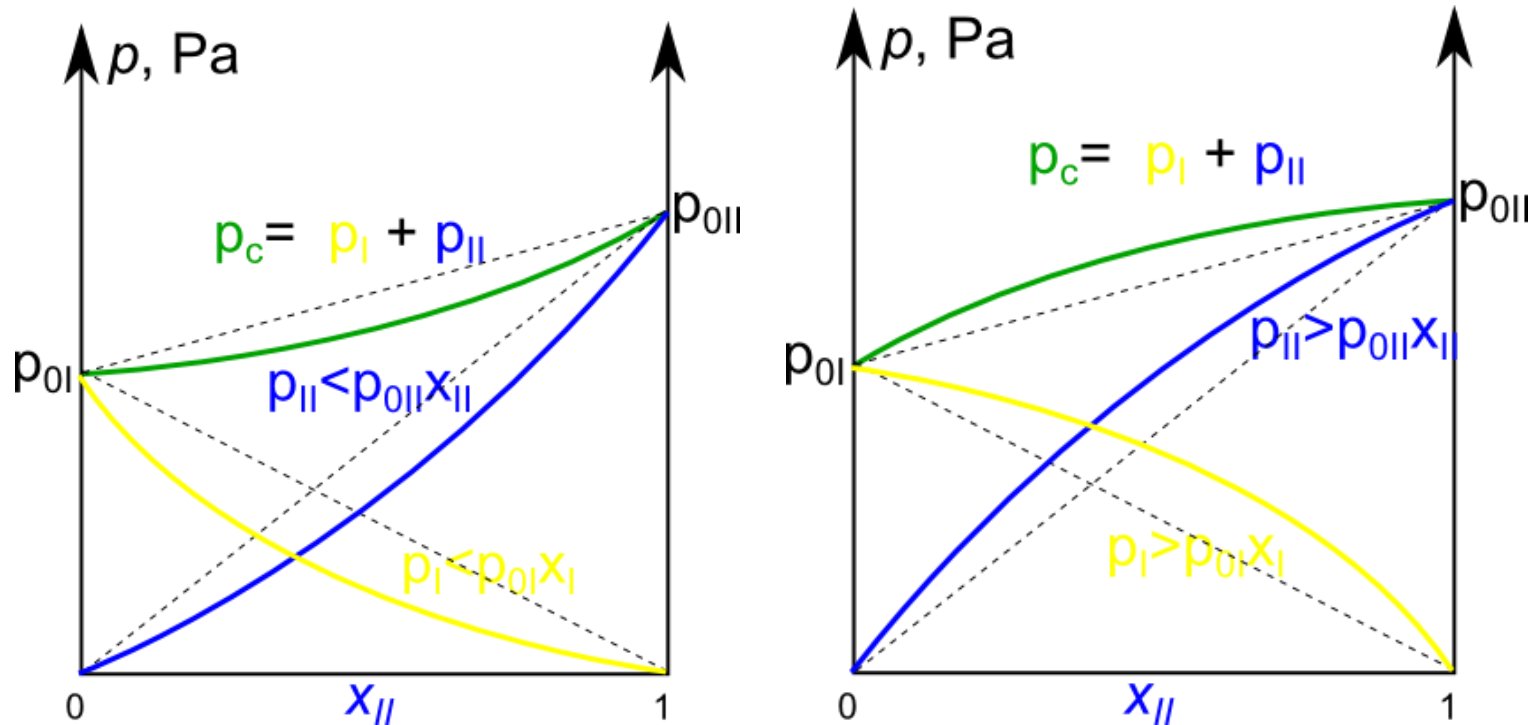


# małe odchylenia od doskonałości

- Dla układu nieidealnego:

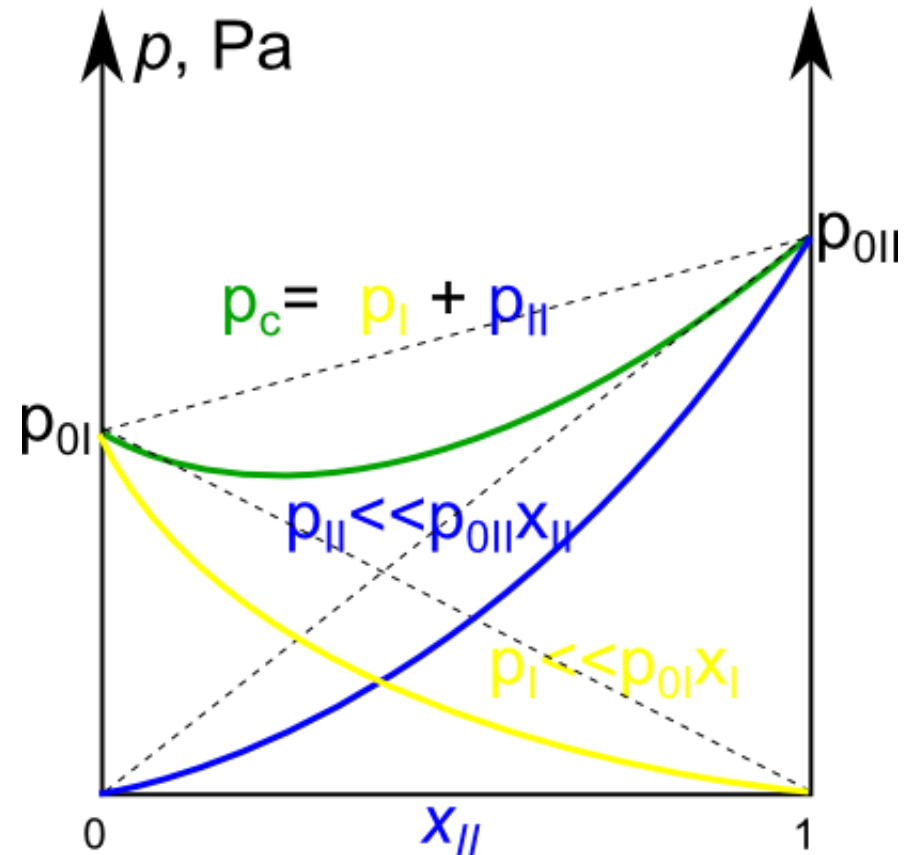
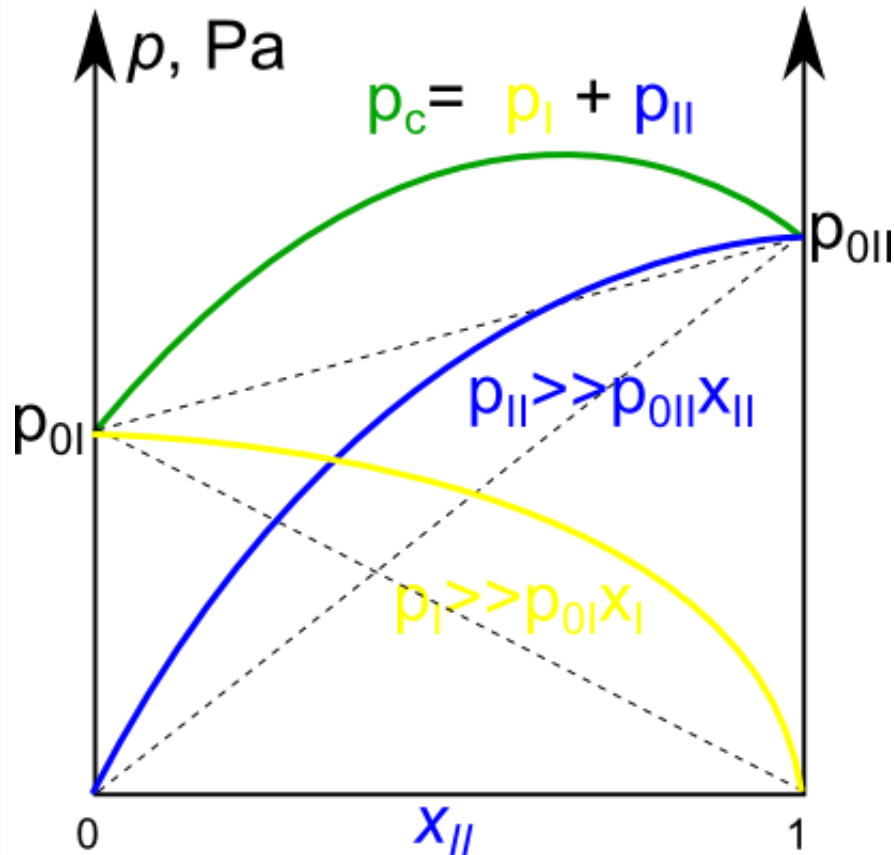
- $p_i = p_{oi}(T)a_i = p_{oi}(T)x_i\gamma_i = p_{id}(x_i)\gamma_i$

- gdzie  $\gamma_i$  - współczynnik aktywności składnika  $i$ ,  $p_{id}(x_i)$  – prężność pary składnika  $i$  o stężeniu  $x_i$  nad roztworem doskonałym



# DUŻE odchylenia od doskonałości

- Odchylenia z ekstremum - azeotropy



# Wyprowadzenie

- Stan równowagi = równość potencjałów chemicznych obu składników w obu fazach :

- $\mu_{I,c}^{\circ} + RT \ln x_{I,c} = \mu_{I,g}^{\circ} + RT \ln \frac{p_I}{p_0}$

- $\mu_{I,c}^{\circ} - \mu_{I,g}^{\circ} + RT \ln x_{I,c} = RT \ln \frac{p_I}{p_0}$

- $\frac{\mu_{I,c}^{\circ} - \mu_{I,g}^{\circ}}{RT} + \ln x_{I,c} = \ln \frac{p_I}{p_0}$

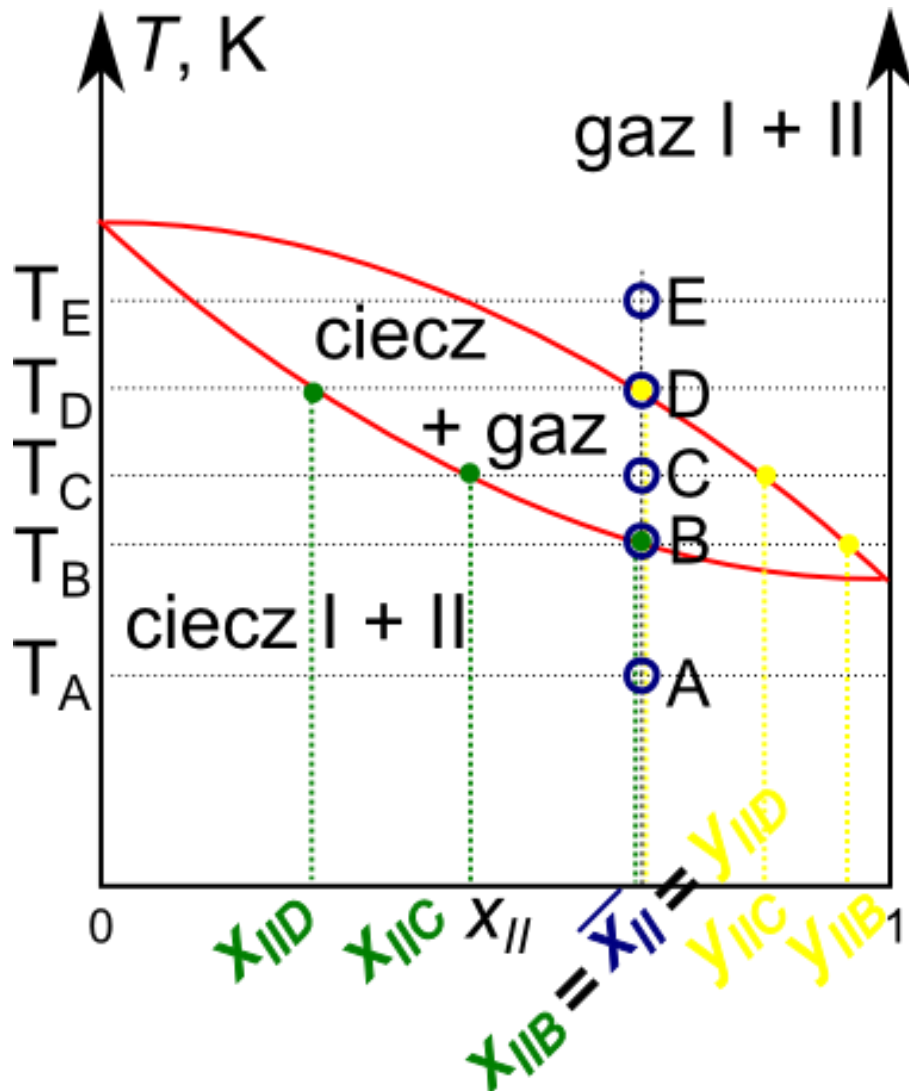
- $\ln K(T) + \ln x_{I,c} = \ln \frac{p_I}{p_0}$

- $K(T) x_{I,c} = \frac{p_I}{p_0}$

- dla  $x_{I,c} = 1$  otrzymamy  $K(T) = p_{0I}(T)/p_0$

- $p_I = p_{0I}(T) x_I$

# Destylacja prosta „układ zamknięty”



## • Skoro

- $p_I = p_{0I}x_I$
- $p_{II} = p_{0II}x_{II}$
- $x_I + x_{II} = 1$
- $x_I = \frac{n_I}{n_I + n_{II}}$

## • to

- $y_I = \frac{p_I}{p_c} = \frac{p_{0I}x_I}{p_{0I}x_I + p_{0II}x_{II}}$
- $y_I = \frac{p_{0I}x_I}{p_{0I}x_I + p_{0II}(1-x_I)}$

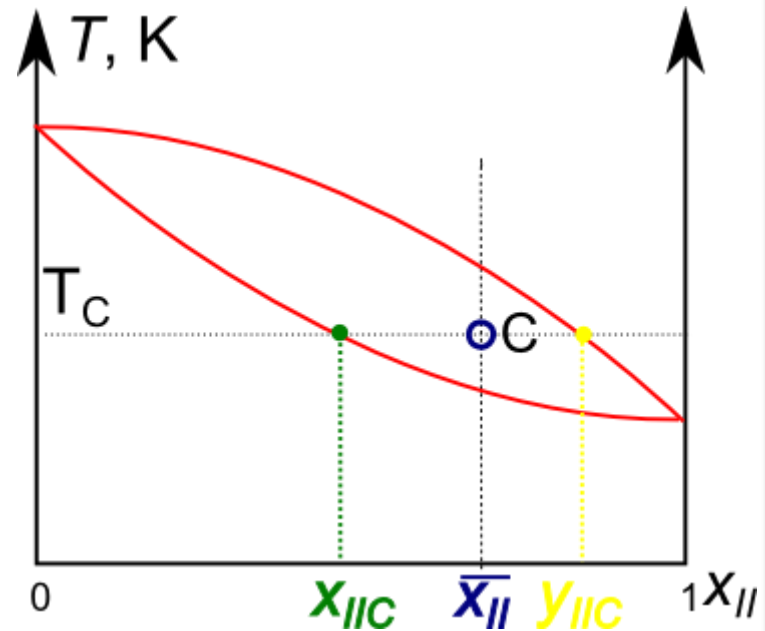
# Reguła dźwigni

- Układ w stanie równowagi w temperaturze  $T_c$ :  $\odot$

- Dwie fazy:

- Ciecz złożona ze składników I i II w proporcjach opisanych uławkami molowymi  $x_{IIC}$  i  $x_{IC}=1-x_{IIC}$

- Gaz złożony ze składników I i II w proporcjach opisanych uławkami molowymi  $y_{IIC}$  i  $y_{IC}=1-y_{IIC}$

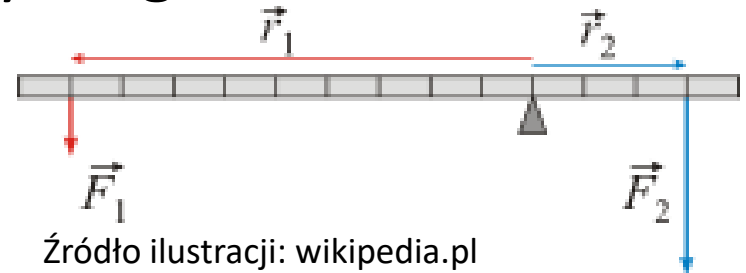


- Stosunek liczby moli/masy cieczy do gazu:

$$\bullet \frac{n_c}{n_g} = \frac{y_{IIC} - \bar{x}_{II}}{\bar{x}_{II} - x_{IIC}}, \quad \frac{m_c}{m_g} = \frac{y_{IIC} - \bar{x}_{II}}{\bar{x}_{II} - x_{IIC}}$$

$x, y$  – ułamki molowe

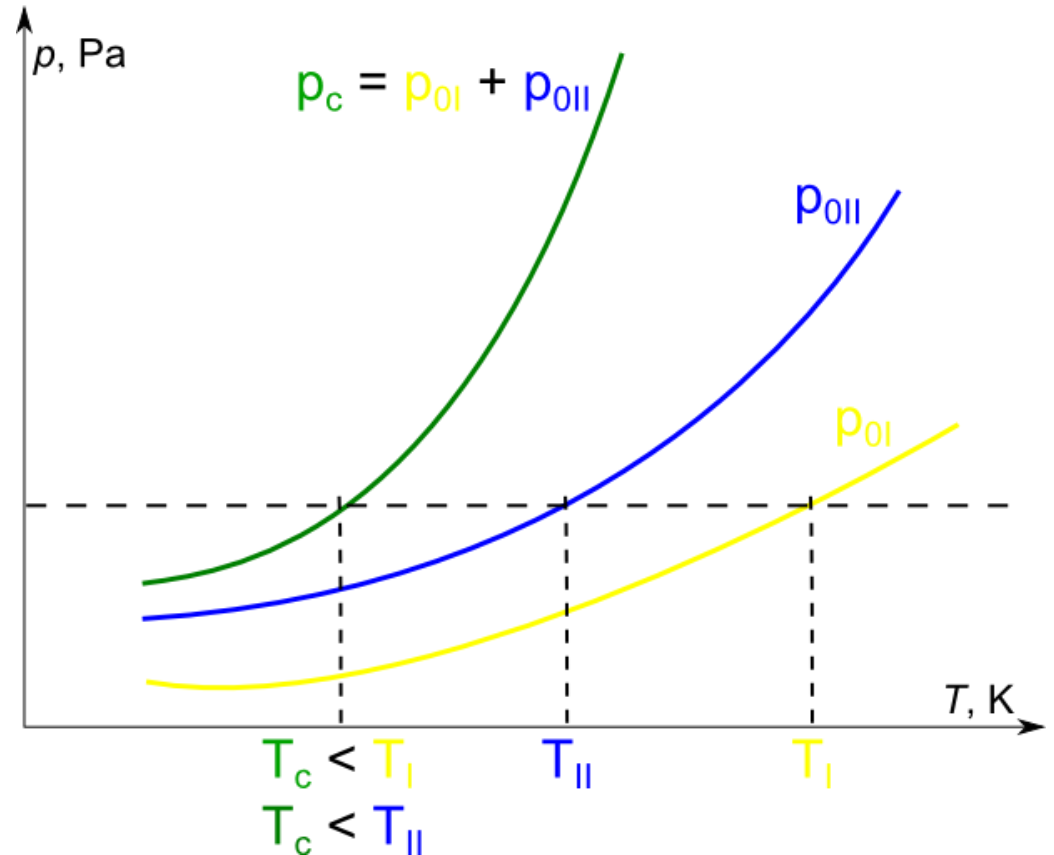
$x, y$  – ułamki masowe



Źródło ilustracji: wikipedia.pl

# Ciecze nie mieszające się

- Sumaryczna prężność par nad układem dwóch niemieszających się cieczy jest wyższa niż nad układem dwóch mieszających się cieczy:



- $p_c = p_{0I} + p_{0II}$

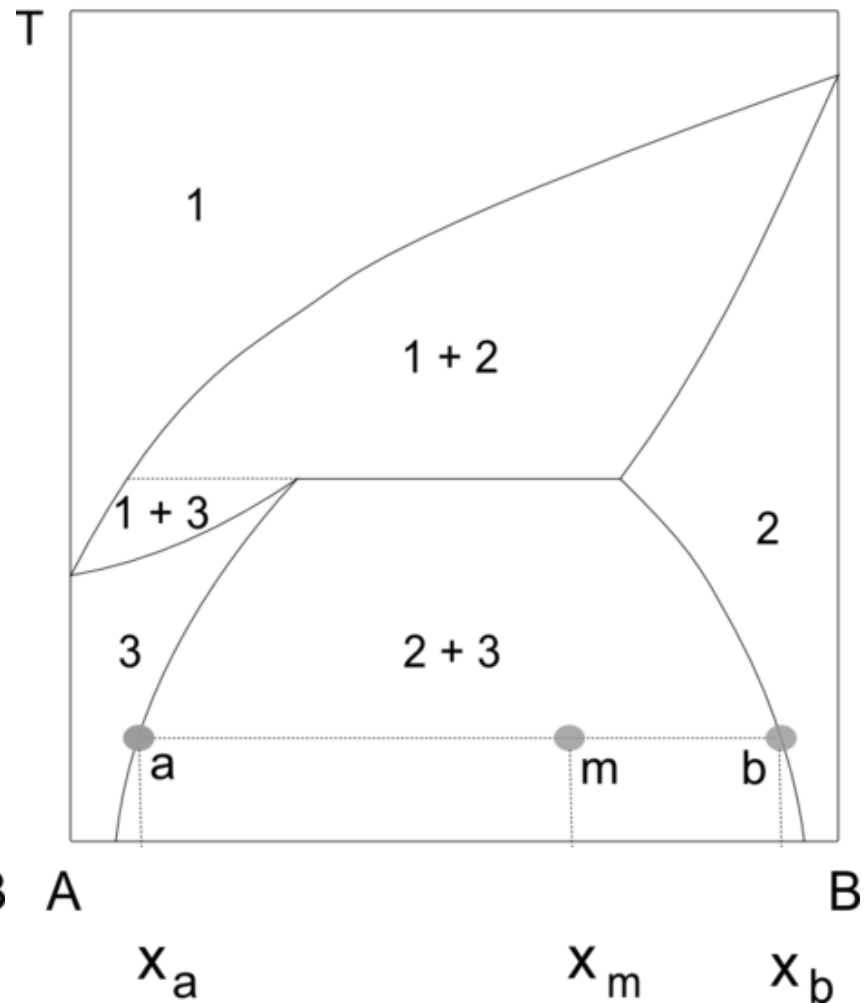
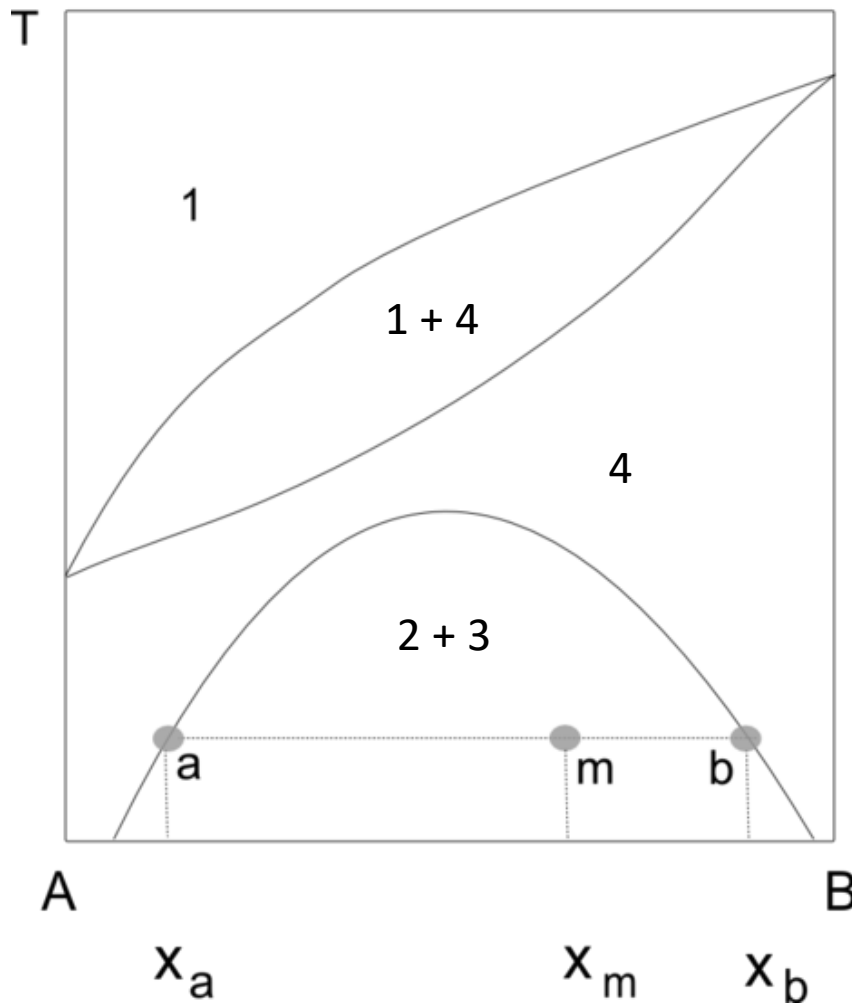
- $y_I = \frac{p_I}{p_c} = \frac{p_{0I}}{p_{0I} + p_{0II}}$

- Zjawisko to wykorzystuje się w destylacji z parą wodną



# Heterozeotropia

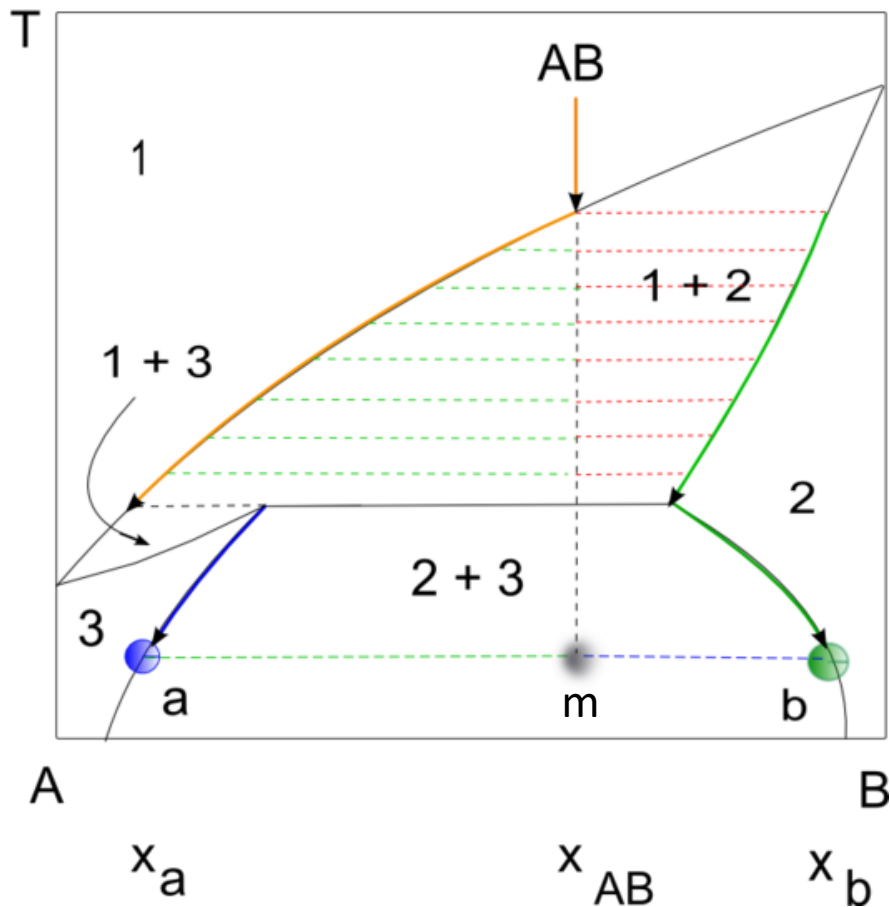
- Ciecz-para: zeotrop, ciecz-ciecz: ograniczona mieszalność



Źródło ilustracji: wikipedia.pl

# Heterozeotropia

- Ciecz-para: zeotrop, ciecz-ciecz: ograniczona mieszalność  
 $p = \text{const}$

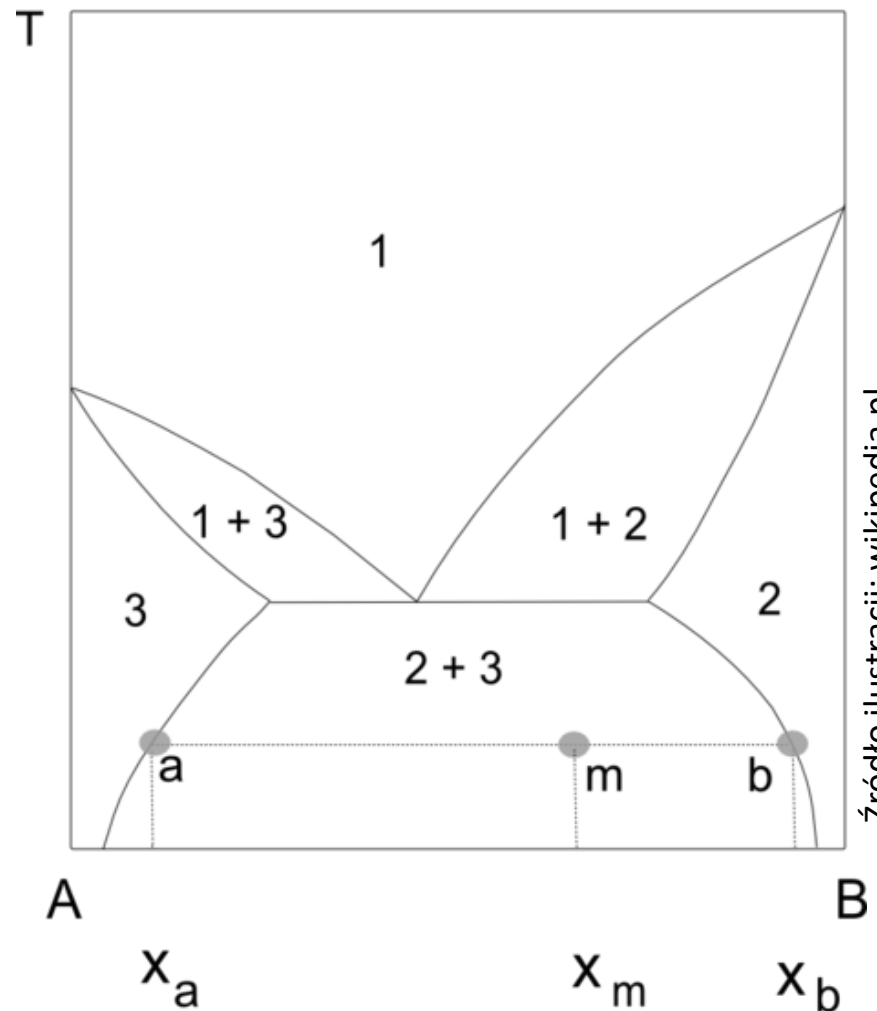
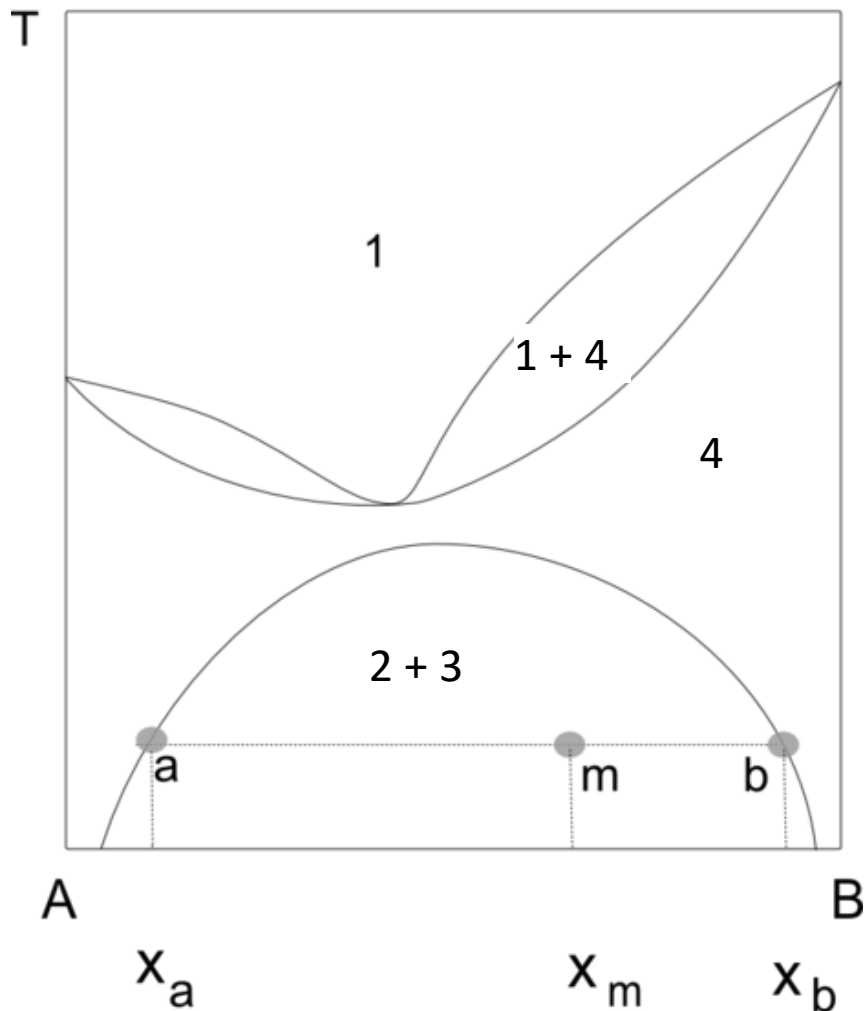


- 1 – para,
- 2 – roztwór A w B,
- 3 – roztwór B w A,
- 4 – roztwór A+B (całkowita mieszalność)
- 1+2, 1+3, 1+4, 2+3 – obszary współistnienia dwóch faz,
- a, m, b – sposób określania ilości współistniejących faz na podstawie reguły dźwigni

Źródło ilustracji: wikipedia.pl

# Heterozaeotropia

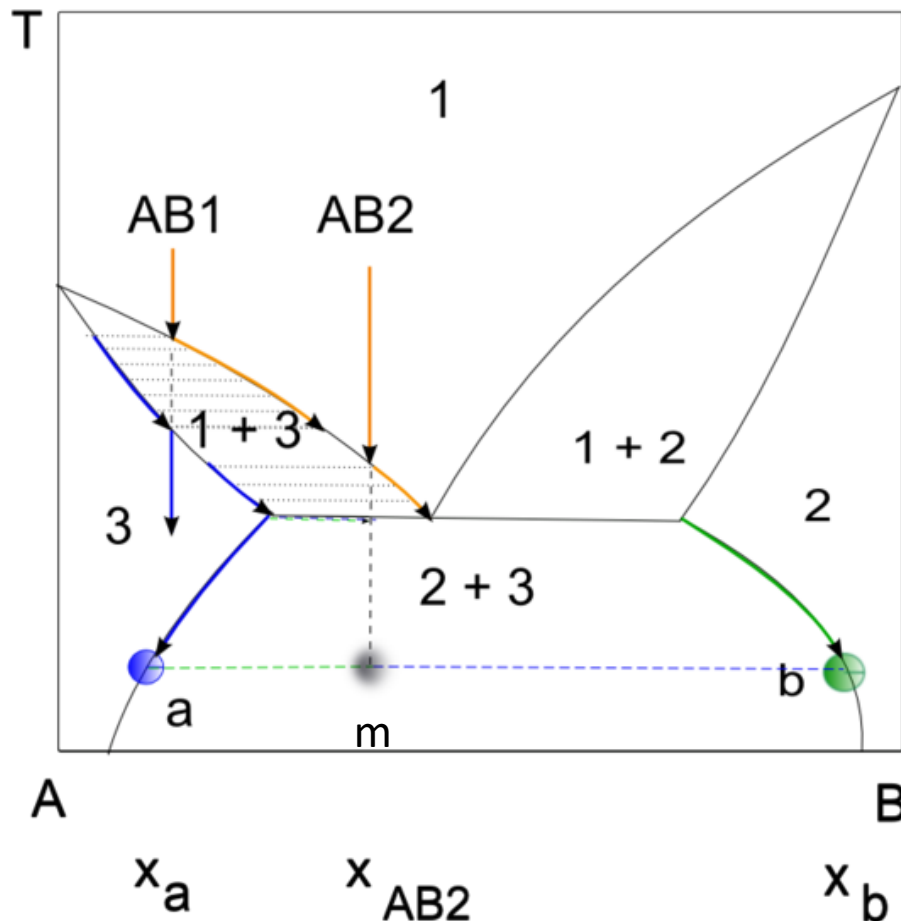
- Ciecz-para: azeotrop, ciecz-ciecz: ograniczona mieszalność



Źródło ilustracji: wikipedia.pl

# Heterozaeotropia

- Ciecz-para: azeotrop, ciecz-ciecz: ograniczona mieszalność  
 $p = \text{const}$



- 1 – para,
- 2 – roztwór A w B,
- 3 – roztwór B w A,
- 4 – roztwór AB (całkowita mieszalność)
- 1+2, 1+3, 1+4, 2+3 – obszary współistnienia dwóch faz,
- a, m, b – sposób określania ilości współistniejących faz na podstawie reguły dźwigni

Źródło ilustracji: wikipedia.pl

Koniec