

Wykład 8

Równowaga fazowa **Roztwory rzeczywiste**

Roztwory doskonałe

Roztwory Doskonałe

Spełniają prawo Raoult'a

Mieszanie w warunkach izotermicznych-izobarycznych jest procesem samorzutnym $\Delta G_{\text{miesz}} < 0$

Entropia mieszania jest dodatnia
 $\Delta S_{\text{miesz}} > 0$

Brak wymiany ciepła z otoczeniem
($\Delta H_{\text{miesz}} = 0$)

Brak efektu objętościowego
($\Delta V_{\text{miesz}} = 0$)

Porównanie roztworów doskonałych i

Roztwory Doskonałe	Roztwory Rzeczywiste
Spełniają prawo Raoult'a	
Mieszanie w warunkach izotermiczno-izobarycznych jest procesem samorzutnym $\Delta G_{miesz} < 0$	Mieszanie może być procesem niesamorzutnym, $\Delta G_{miesz} > 0$
Entropia mieszania jest dodatnia $\Delta S_{miesz} > 0$	Entropia mieszania może być ujemna $\Delta S_{miesz} < 0$
Brak wymiany ciepła z otoczeniem ($\Delta H_{miesz} = 0$)	Mieszanie może wymagać wymiany ciepła z otoczeniem ($\Delta H_{miesz} > 0$, $\Delta H_{miesz} < 0$)
Brak efektu objętościowego ($\Delta V_{miesz} = 0$)	Objętość mieszania może być niezerowa ($\Delta V_{miesz} > 0$, $\Delta V_{miesz} < 0$)

Relacje dla roztworów doskonałych

$$\Delta G_{\text{miesz}} = G_{\text{roztw}} - (n_A \cdot \mu_A^* + n_B \cdot \mu_B^*)$$

$$G_{A+B} = n_A \cdot [\mu_A^* + RT \ln(x_A)] + n_B \cdot [\mu_B^* + RT \ln(x_B)]$$

$$\Delta G_{\text{miesz}} = RT \cdot [n_A \cdot \ln(x_A) + n_B \cdot \ln(x_B)] < 0$$

$$\Delta S_{\text{miesz}} = S_{\text{roztw}} - (n_A \cdot \bar{S}_A^* + n_B \cdot \bar{S}_B^*)$$

$$\Delta S_{\text{miesz}} = - \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_{\text{miesz}})$$

$$\Delta S_{\text{miesz}} = -R \cdot [n_A \cdot \ln(x_A) + n_B \cdot \ln(x_B)] > 0$$

$$\Delta V_{\text{miesz}} = V_{\text{roztw}} - [n_A \cdot \bar{V}_A^* + n_B \cdot \bar{V}_B^*]$$

$$\Delta V_{\text{miesz}} = \frac{\partial}{\partial p} (\Delta G_{\text{miesz}}) = 0$$

$$\Delta H_{\text{miesz}} = H_{\text{roztw}} - [n_A \cdot \bar{H}_A^* + n_B \cdot \bar{H}_B^*]$$

$$\Delta H_{\text{miesz}} = \Delta G_{\text{miesz}} + T \cdot \Delta S_{\text{miesz}} = 0$$

- **Roztwory regularne**-brak efektu objętościowego, $\Delta V_{miesz} \sim 0$, niedoskonałość jest spowodowana wyłącznie czynnikiem energetycznym: $\Delta H_{miesz} \neq 0$

Przykład: benzen + czterochlorek węgla

- **Roztwory atermiczne** -brak efektu objętościowego, $\Delta V_{miesz} \sim 0$, brak efektu cieplnego, $\Delta H_{miesz} \sim 0$, niedoskonałość jest spowodowana głównie czynnikiem entropowym

$$\Delta V_{miesz} \sim 0$$

$$\Delta H_{miesz} \neq 0$$

$$\Delta H_{miesz} \sim 0,$$

Przykład: $C_6H_6 + CH_3(CH_2)_3COO(CH_2)_3CH_3$

Badanie efektu objętościowego w funkcji składu dostarcza informacji o zmianach struktury roztworu

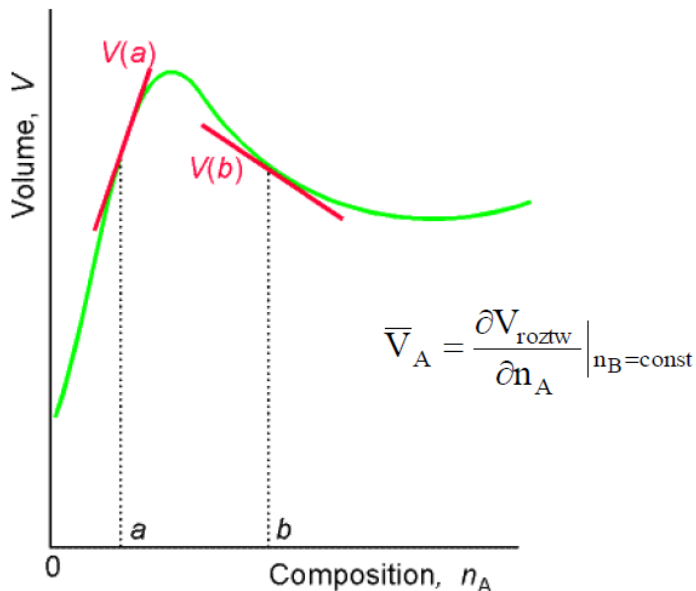
$$\Delta V_{\text{miesz}} = V_{\text{roztw}} - \left[n_A \cdot \bar{V}_A^* + n_B \cdot \bar{V}_B^* \right]$$

$$V_{\text{roztw}} = n_A \cdot \bar{V}_A + n_B \cdot \bar{V}_B$$

$$\Delta V_{\text{miesz}} = n_A \cdot (\bar{V}_A - \bar{V}_A^*) + n_B \cdot (\bar{V}_B - \bar{V}_B^*)$$

Składnik w roztworze

Czysty składnik



Objętość, jaką zajmuje 1 mol składnika A w roztworze, przyjmuje różne wartości, zależne od składu roztworu i różni się od objętości molowej czystego składnika A.

Relacja Gibbsa-Duhema

Gdy znana jest objętość jednego ze składników, do obliczania cząstkowej objętości molowej drugiego ze składników wykorzystujemy relacje Gibbsa-Duhema

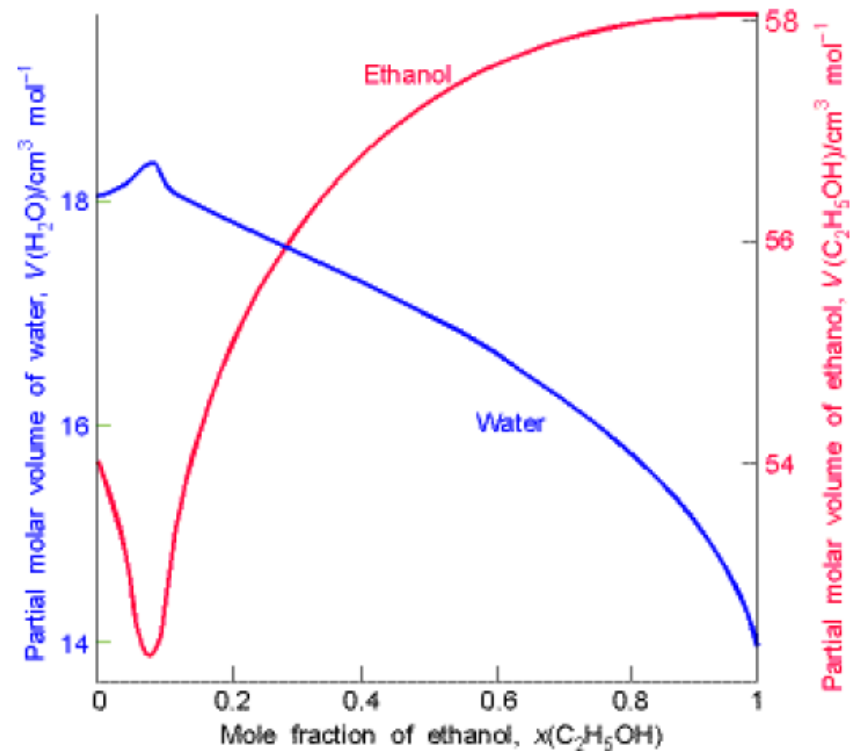
Dla układu dwuskładnikowego

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad p = \text{const}, T = \text{const}$$

- Objętość cząstkowa jednego ze składników roztworu lub mieszaniny nie może się zmieniać w sposób niezależny od objętości cząstkowej pozostałych składników.
- W układzie dwuskładnikowym, jeśli Objętość cząstkowa jednego ze składników rośnie, to drugiego składnika maleje.

Roztwory alkoholi z wodą tworzą wykazują odchylenia od doskonałości

- W obecności etanolu dla $x_{\text{EtOH}} < 0.2$ woda w roztworze ma objętość większą od czystej wody, natomiast gdy $x_{\text{EtOH}} > 0.2$ ma objętość mniejszą.



Cząstkowe objętości molowe wody i etanolu w roztworze

Relacja Gibbsa-Duhema dla potencjału chemicznego

Relacja Gibbsa-Duhema dotyczy także innych cząstkowych wielkości molowych, np. potencjału chemicznego

$$\sum_i n_i d\mu_i = Vdp - SdT$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = Vdp - SdT$$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

- Potencjał chemiczny jednego ze składników roztworu lub mieszaniny nie może się zmieniać w sposób niezależny od potencjałów chemicznych pozostałych składników.
- W układzie dwuskładnikowym, jeśli potencjał jednego ze składników rośnie, to potencjał drugiego składnika maleje.

Relacja Gibbsa-Duhema- wyprowadzenie

$$G = \sum n_i \mu_i$$

Entalpia swobodna roztworu

$$dG = \sum_i (dn_i \mu_i + n_i d\mu_i) = \sum_i dn_i \mu_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Potencjał chemiczny i-tego składnika

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_k} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \{n_k\}_{k \neq i}} dn_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

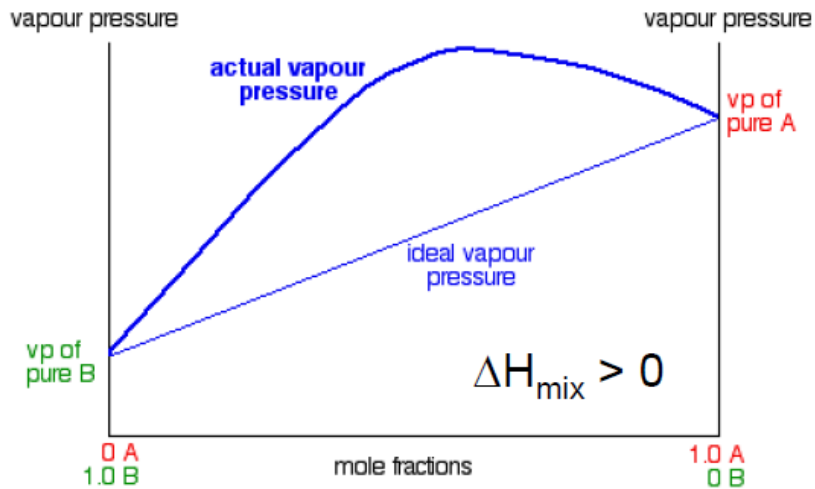
~~$$\sum_i dn_i \mu_i + \sum_i n_i d\mu_i = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$~~

$$\sum_i n_i d\mu_i = Vdp - SdT$$

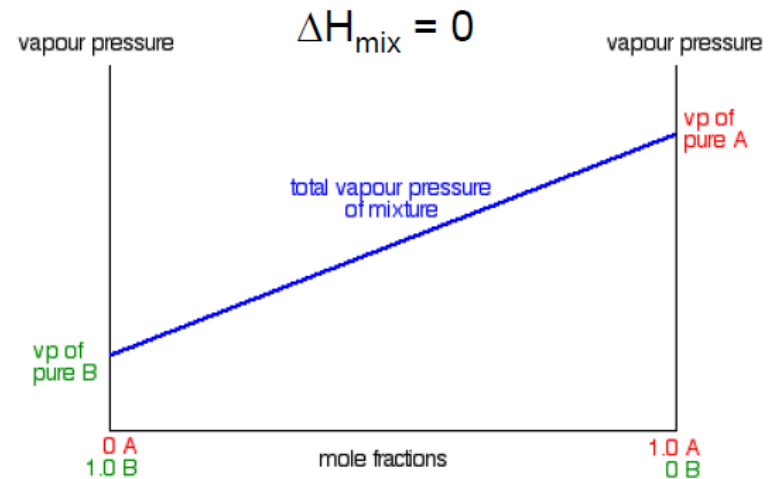
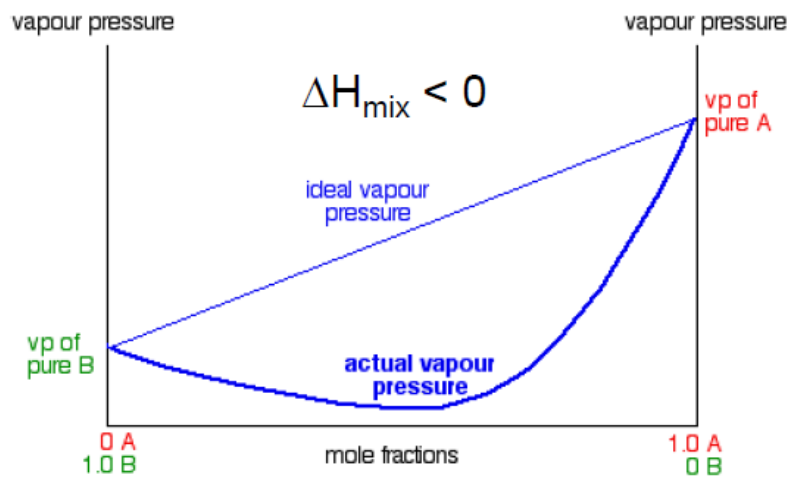
Relacja Gibbsa-Duhema

Odchylenia od prawa Raoult'a

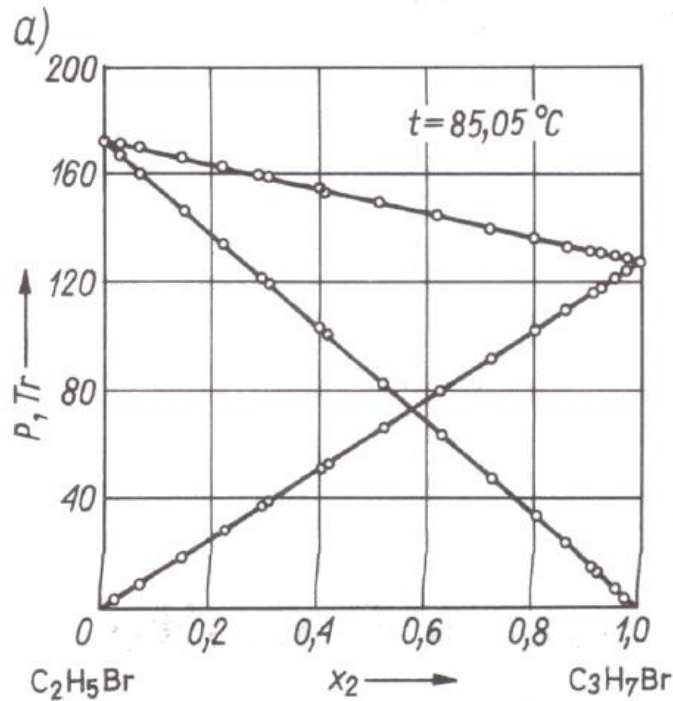
dotatnie



ujemne



Roztwory doskonałe spełniają prawo Raoult'a

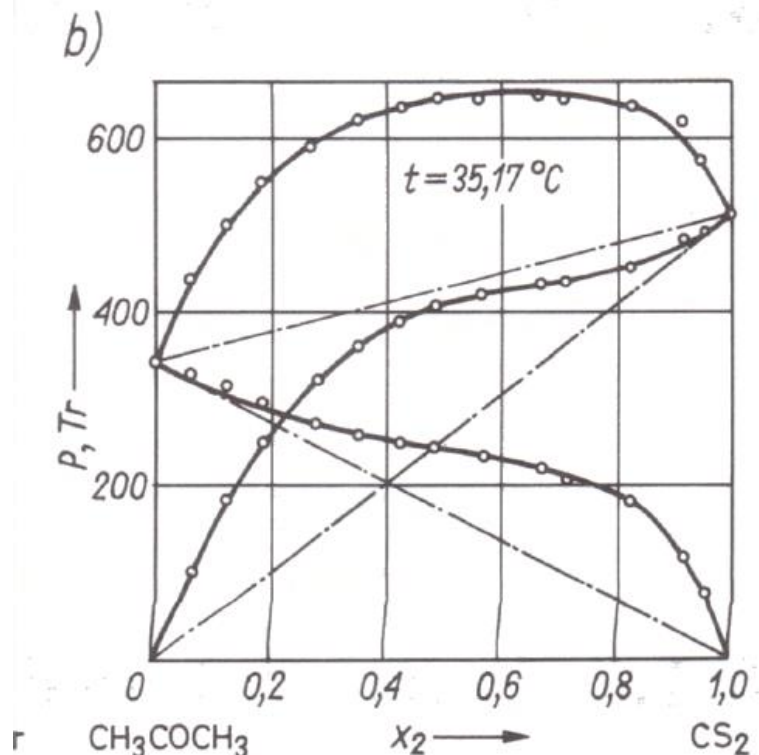


Dla roztworów dwuskładnikowych

$$p_{\text{roztw}} = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

Prężności roztworu i jego składników w funkcji składu

Dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a

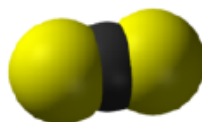
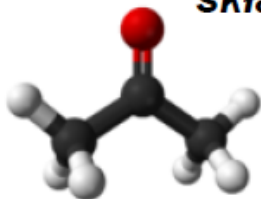


Dla roztworów dwuskładnikowych

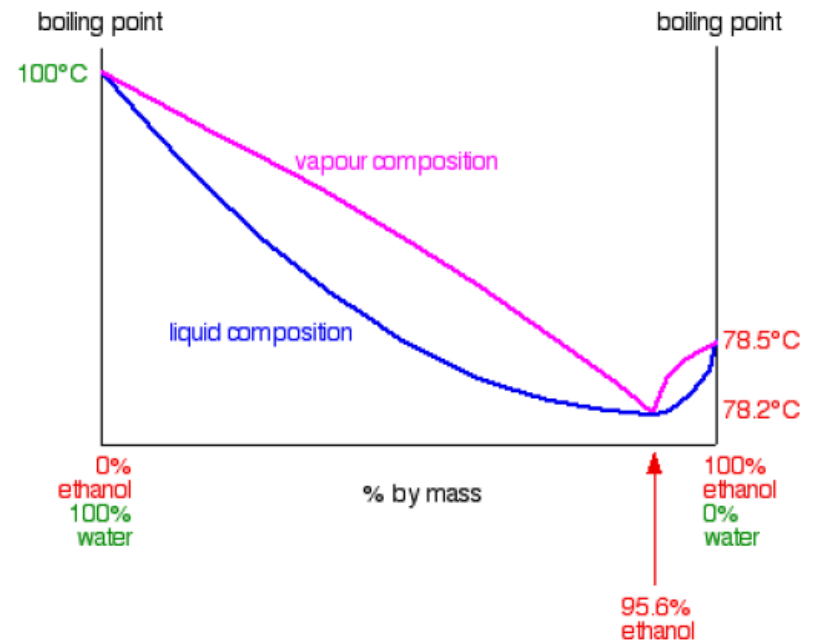
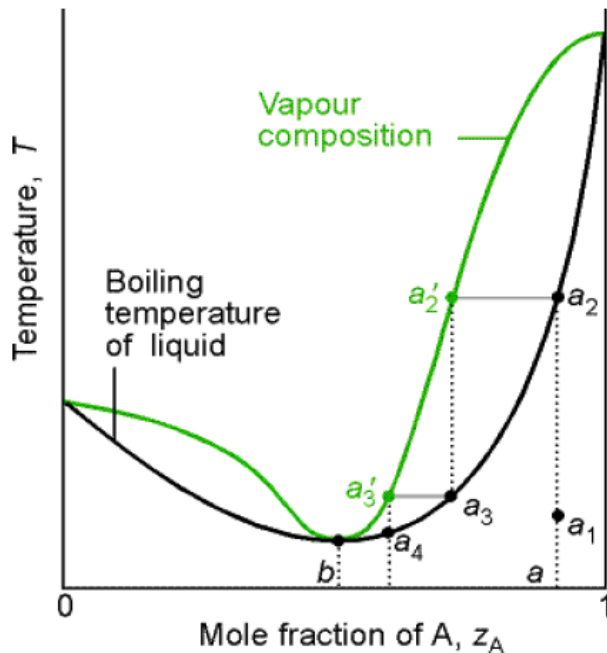
$$p_{\text{roztw}} > x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

Silne odpychanie cząsteczek różnoimiennych powoduje, że prężności obu składników są większe od oczekiwanych z prawa Raoult'a. Takie roztwory cechuje maksimum prężności oraz minimum temperatury wrzenia

Prężności roztworu i jego składników w funkcji składu



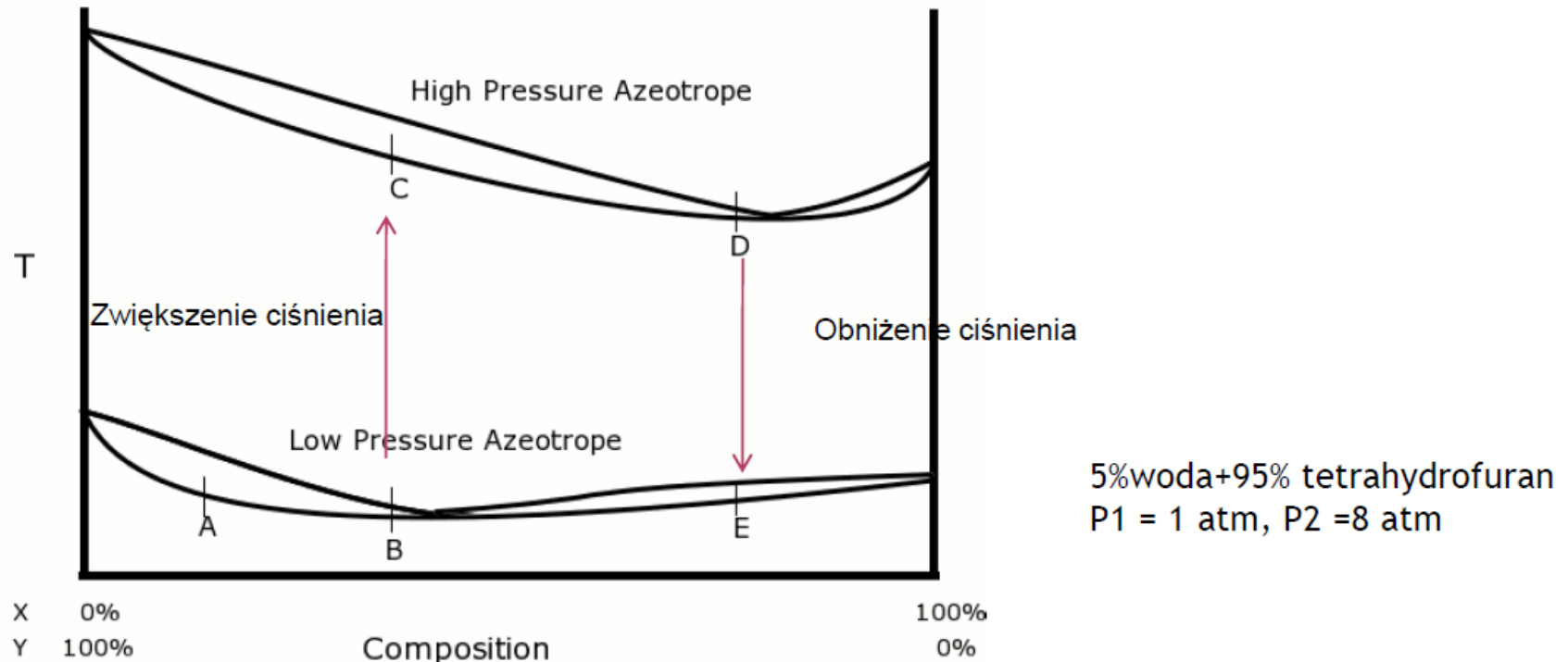
Azeotrop niskowrzący lub dodatni (dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a) - dla pewnego składu oddziaływania A-B są słabsze od oddziaływań A-A i B-B i występuje minimum temperatury wrzenia.



Przykłady: benzen-etanol (67,6% wag. benzenu, $t_{wrz} = 68,2^{\circ}C$), etanol-woda (95.5% wag. etanolu ($x = 0.895$), $t_{wrz} = 78,1^{\circ}C$) Inne metanol- CCl_4 ; benzen- CCl_4

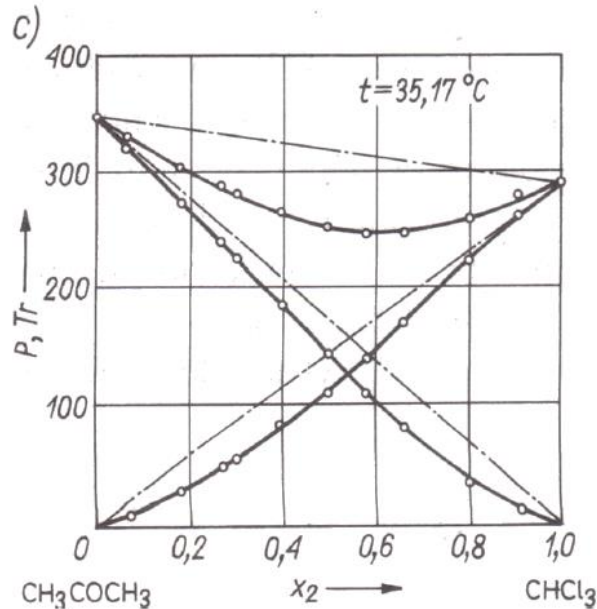
Mieszanki o składzie azeotropowym nie można rozdzielić metodą destylacji frakcyjnej

Rodzielanie składu azeotropowego



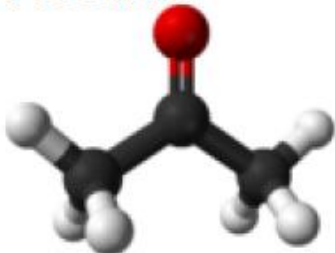
1. (A \rightarrow B) destylacja pod niskim ciśnieniem P_1
2. Zwiększenie ciśnienia do P_2
3. (C \rightarrow D) destylacja pod ciśnieniem P_2
4. Obniżenie ciśnienia do P_1
5. Destylacja pod ciśnieniem P_1 do uzyskania zadanej czystości
6. 5%woda+95% tetrahydrofuran $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 8 \text{ atm}$

Ujemne odchylenia od prawa Raoult'a



Prężności roztworu i jego składników w funkcji składu

Aceton



Chloroform

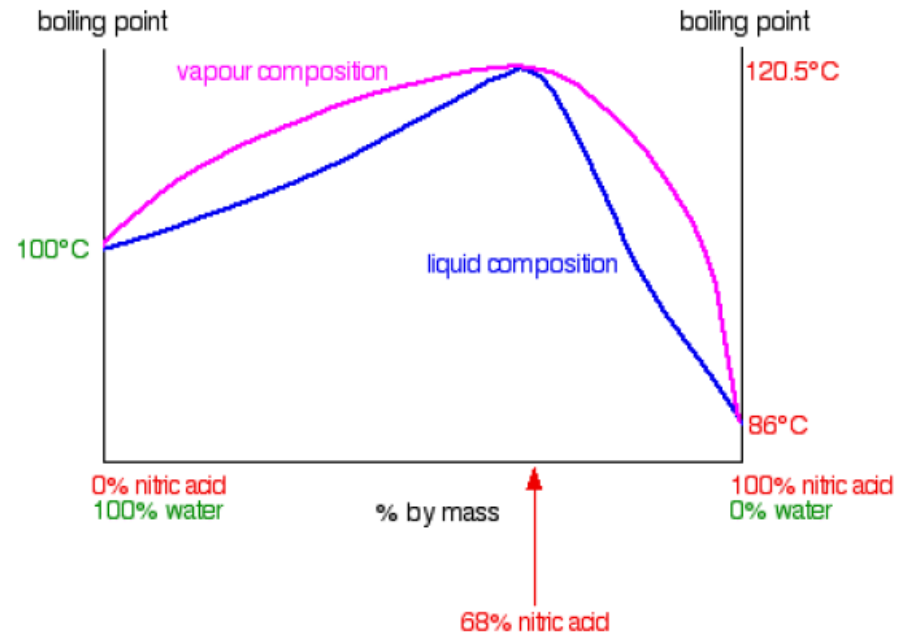
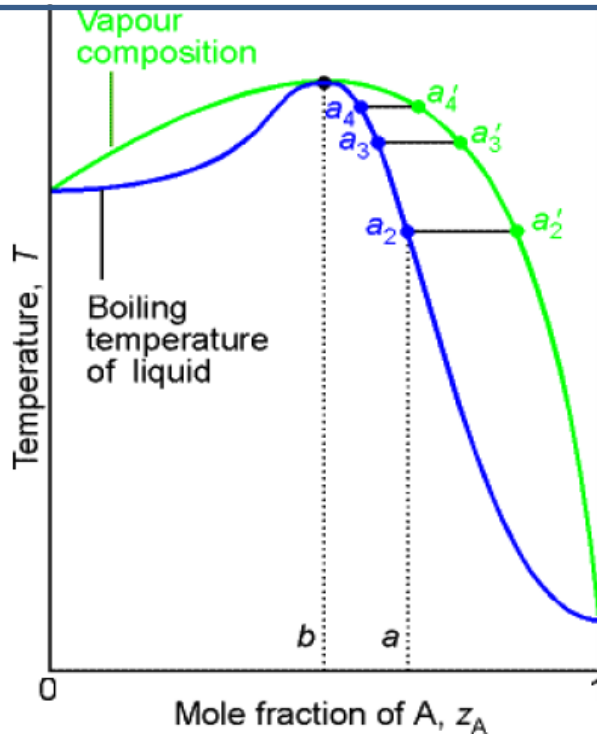


Dla roztworów dwuskładnikowych

$$p_{\text{roztw}} < x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

Silne przyciąganie cząsteczek różnoimiennych powoduje, że prężności obu składników są mniejsze od oczekiwanych z prawa Raoult'a. Takie roztwory cechuje minimum prężności oraz maksimum temperatury wrzenia.

Azeotrop wysokowrzący lub ujemny - dla pewnego składu oddziaływania A-B są silniejsze od oddziaływań A-A i B-B i występuje maksimum temperatury wrzenia.



Przykłady:

$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (68% wag. kwasu, $t_{\text{wrz}} = 120,5^\circ\text{C}$),

$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (71.6% wag. kwasu, $t_{\text{wrz}} = 110^\circ\text{C}$)

Obserwowane odchylenia od prawa Raoula mogą sięgać dziesiątków procent. Odchylenia od prawa Daltona są rzędu kilku procent.

Roztwory doskonałe	Lewis Randall (1923)	Roztwory rzeczywiste
$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln(x_{i(c)})$	\longrightarrow	$\mu_i(p, T) = \mu_i^*(p, T) + RT \ln(a_{i(c)})$

$$a_i = \exp\left[\frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT}\right] = f(p, T, x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Aktywność składnika (wielkość bezwymiarowa)

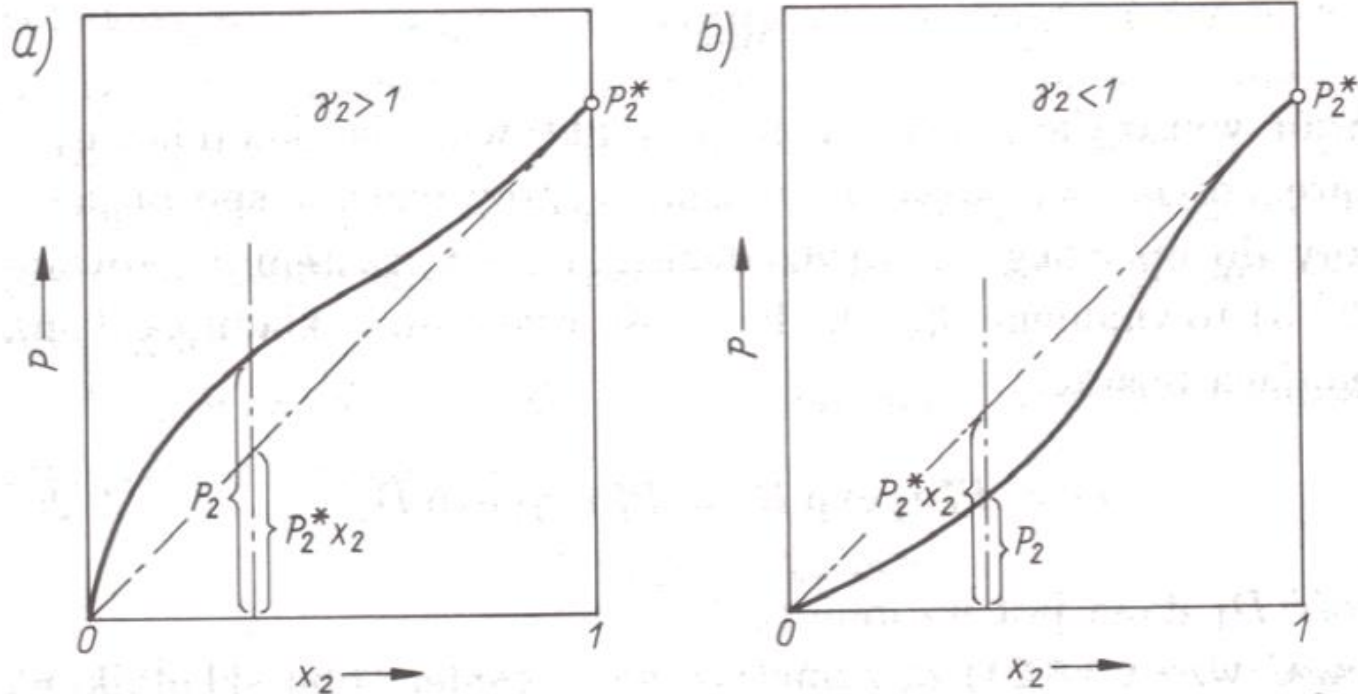
$$p_A = a_A p_A^*$$

$$p_B = a_B p_B^*$$

$$p_{\text{roztw}} = a_A p_A^* + a_B p_B^*$$

Geometryczna interpretacja współczynnika aktywności

$$a_{A(B)} = X_{A(B)} \gamma_{A(B)}$$



a) dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a $\gamma > 1$ b) ujemne odchylenia od prawa Raoult'a $\gamma < 1$

Przykład. Mieszanina aceton-metanol, w której ułamek molowy acetonu wynosi 0,4 wykazuje w temperaturze 57,2 oC prężność 1 atm. Ułamek molowy acetonu w fazie gazowej wynosi 0,516, a prężności czystego acetonu i metanolu w podanej temperaturze są odpowiednio równe 786 Tr i 551 Tr. Oblicz aktywności i współczynniki aktywności składników.

Prężności cząstkowe z prawa Daltona :
aceton (760 Tr)·0,516=392,2 Tr
metanol (760 Tr)·0,484= 367,8 Tr

Prężności oczekiwane z prawa Raoult'a
aceton (786 Tr)·0,4=314,4 Tr
metanol (551 Tr)·0,6= 330,6 Tr

Roztwór wykazuje dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a.
Aktywności składników:

$$a_a = \frac{p_a}{p_a^*} = \frac{392,2 \text{ Tr}}{786 \text{ Tr}} = 0,499$$

$$a_m = \frac{p_m}{p_m^*} = \frac{367,8 \text{ Tr}}{551 \text{ Tr}} = 0,668$$

Współczynniki aktywności składników:

$$\gamma_a = \frac{a_a}{x_{a(c)}} = \frac{0,499}{0,4} = 1,248$$

$$\gamma_m = \frac{a_m}{x_{m(c)}} = \frac{0,668}{0,6} = 1,113$$

Niesymetryczny układ odniesienia

Roztwory idealne rozcieńczone

Roztwory rzeczywiste

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(p, T) + RT \ln(x_{i(c)}) \longrightarrow \mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(p, T) + RT \ln(a_{i(c)})$$

$$a_i = \exp\left[\frac{\mu_i - \mu_i^\ominus}{RT}\right] = f(p, T, x_i)$$

Aktywność składnika

$$a_i = \frac{p_i}{K_H}$$

$$p_i = K_H a_i = K_H x_{i(c)} \gamma_i$$

Współczynnik aktywności składnika

$$\gamma_i = \frac{p_i}{K_H x_{i(c)}}$$

Współczynnik aktywności składnika w roztworze jest wielkością bezwymiarową

Układy skondensowane (ciecze, ciała stałe)

$$a_i = x_i \gamma_i$$

$$a_i = \frac{m_i}{m_0} \gamma_{i(m)}$$

$$m_0 = 1 \text{ mol/kg}$$

$$a_i = \frac{c_i}{c_0} \gamma_{i(c)}$$

$$c_0 = 1 \text{ mol/L}$$

Aktywność i współczynnik aktywności gazy

Gazy

$$a_i = \frac{p_i}{p^o} f_i$$

lotność

współczynnik lotności

ciśnienie standardowe

The diagram illustrates the equation for the activity of a gas, $a_i = \frac{p_i}{p^o} f_i$. The term a_i is labeled as 'lotność' (volatility). The term f_i is labeled as 'współczynnik lotności' (volatility coefficient). The term p^o is labeled as 'ciśnienie standardowe' (standard pressure). The term p_i is not explicitly labeled but represents the partial pressure of the gas.