

Wykład 8B

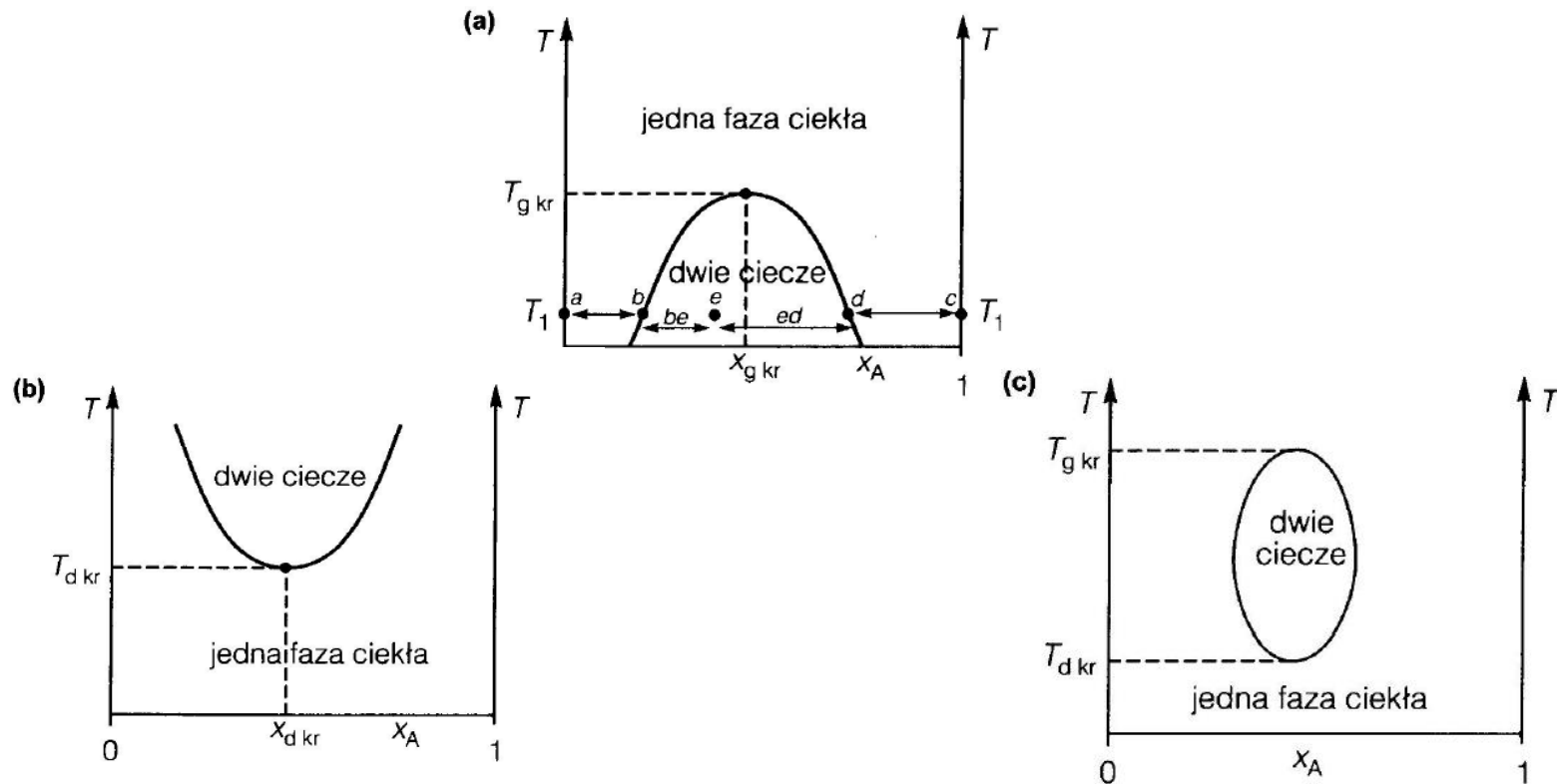
Układy o ograniczonej mieszalności

Układy o ograniczonej mieszalności

Jeżeli dla pewnego składu entalpia swobodna mieszania ($\Delta G_{\text{miesz}} > 0$) jest dodatnia, to mieszanie nie jest procesem samorzutnym a układ wykazuje ograniczoną mieszalność

$$(\Delta G_{\text{miesz}} > 0)$$

Diagramy fazowe temperatura-skład

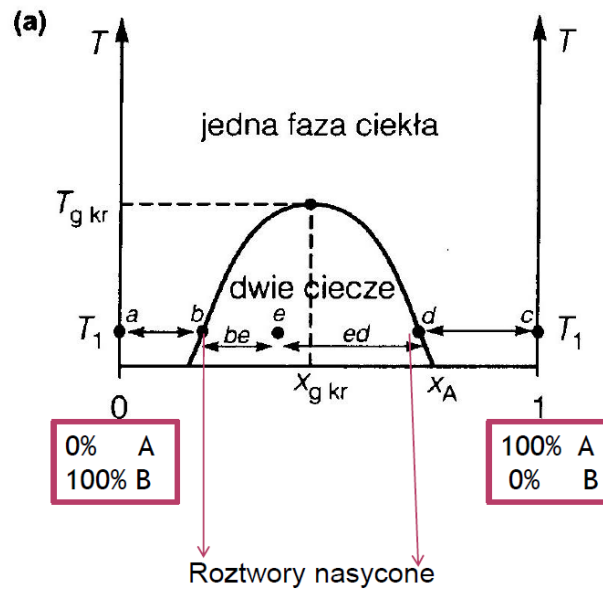


Schematyczne diagramy fazowe temperatura-skład dla mieszaniny dwóch cieczy o ograniczonej mieszalności wykazujące: (a) górną krytyczną temperaturę mieszania, (b) dolną krytyczną temperaturę mieszania, (c) górną i dolną krytyczną temperaturę mieszalności.

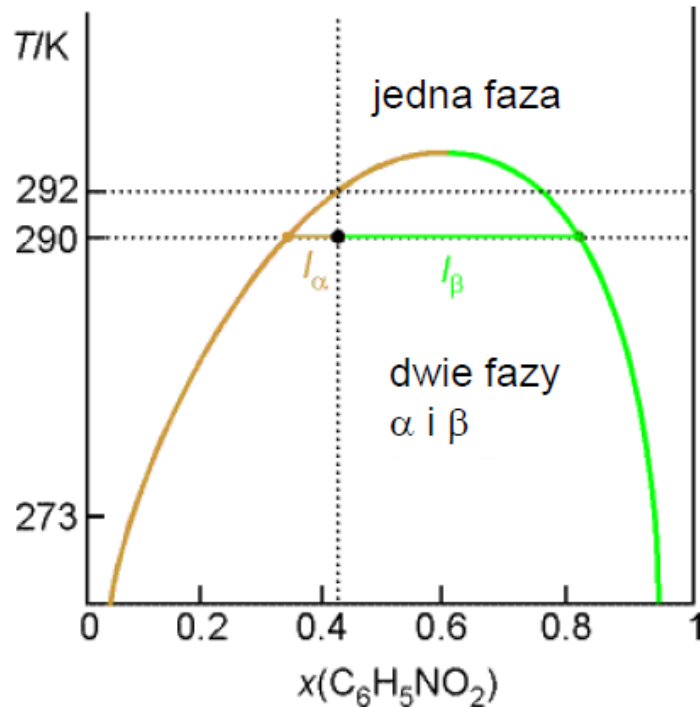
Reguła dźwigni

Liczba moli cieczy o składzie x_b
Liczba moli cieczy o składzie x_d

$$\frac{n_b}{n_d} = \frac{ed}{be}$$



Przykład: układ z górną krytyczną temperaturą mieszania

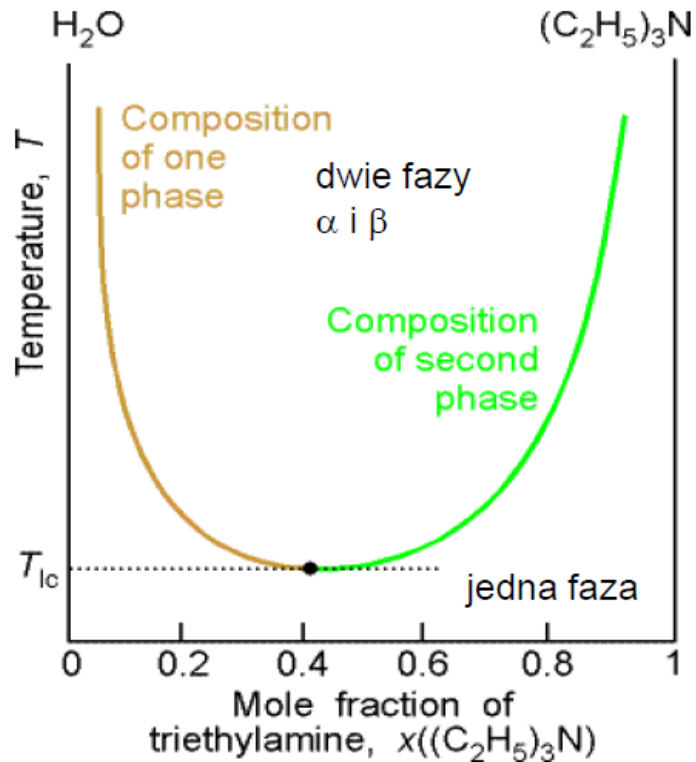


Reguła dźwigni l_β / l_α określa stosunek liczby moli cieczy fazy α i liczby moli cieczy fazy β

- faza α – nasycony roztwór nitrobenzenu w *n*-heksanie
- faza β – nasycony roztwór *n*-heksanu w nitrobenzenie

Nitrobenzen - *n*-heksan ($T_{g\text{ kr}} = 293$ K)

Układ z dolną krytyczną temperaturą mieszania



W temperaturach $T < 292 \text{ K}$ trietyloamina tworzy z wodą słabe kompleksy, co zapewnia mieszalność składników.

Trietyloamina - woda ($T_{d \text{ kr}} = 292 \text{ K}$)

Układ z górną i dolną krytyczną temperaturą mieszania P

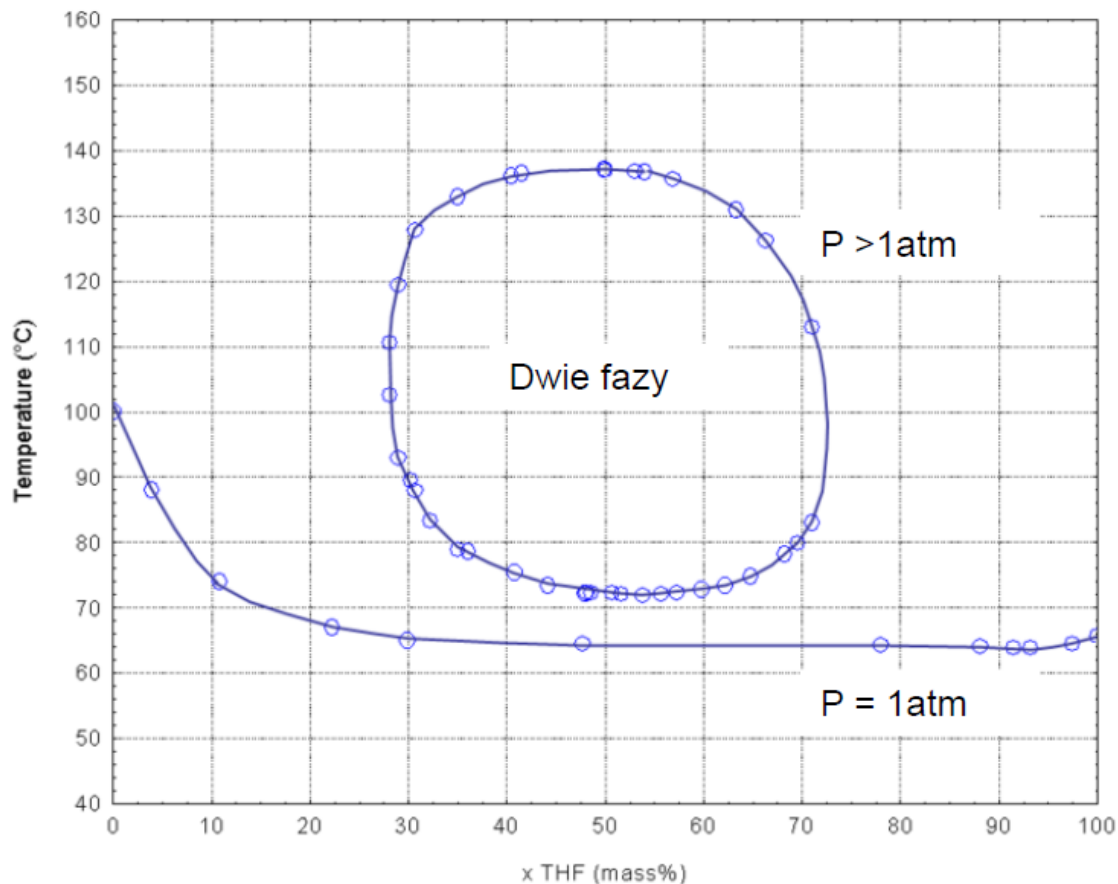
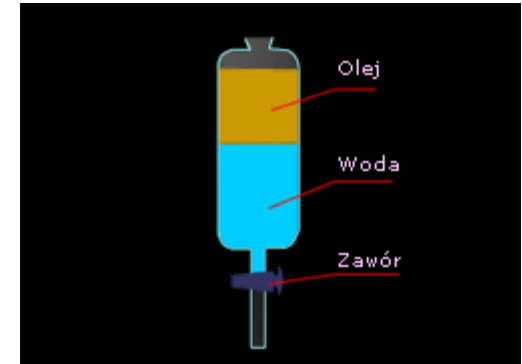


Diagram fazowy tetrahydrofuran-woda (na podstawie J. Sobr i in. Coll. Czech. Chem. Commun. 37, 2653 (1972); W. Hayduk i in. J. Chem. Eng. Data 18, 373 (1973))

Ciecze nie mieszające się wzajemnie

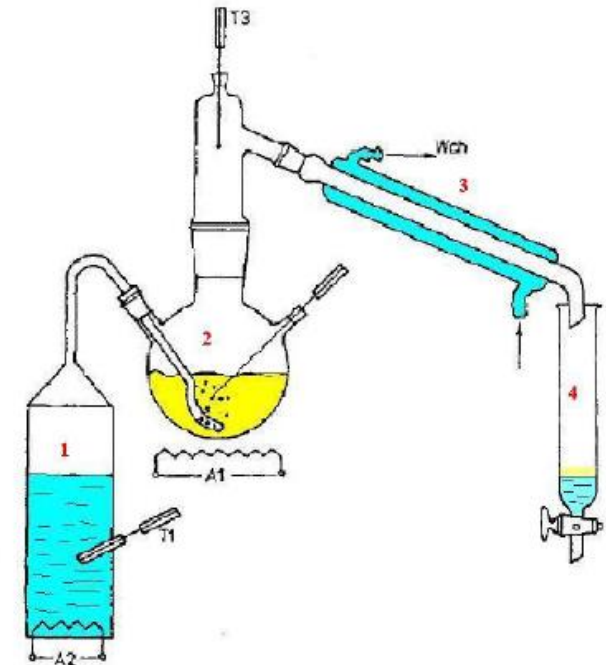
- Prężność roztworu cieczy niemieszających się wzajemnie jest sumą prężności czystych składników:



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

- Temperatura wrzenia mieszaniny jest niższa od temperatury wrzenia niżej wrzącego składnika.
- Zjawisko to stosuje się w destylacji z parą wodną.

Destylacja cieczy nie mieszających się wzajemnie. Destylacja z parą wodną



Jeśli mieszanina wrze pod ciśnieniem 1atm, to zawartość składników w destylacie określa równanie:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{X_B}{X_A} = \frac{p_B^* / p_{atm}}{p_A^* / p_{atm}} = \frac{p_B^*}{p_A^*} = \frac{(p_{atm} - p_A^*)}{p_A^*}$$

skład destylatu jest taki sam jak skład pary

Przykład 1. Mieszanina chlorobenzenu i wody pod ciśnieniem 98,7 kPa wrze w temperaturze 90,3 °C. Prężność pary wodnej w tej temperaturze równa się 70,7 kPa.

Ułamek molowy wody w parze wynosi:

$$X_{w(g)} = \frac{p_w^*}{p_{zew}} = \frac{70,7 \text{ kPa}}{98,7 \text{ kPa}} = 0,7163$$

Skład pary odpowiada składowi destylatu. Ułamek molowy chlorobenzenu w destylacie wynosi:

$$X_{ch(c)}' = X_{ch(g)} = 1 - X_{w(g)} = 1 - 0,7163 = 0,2837$$

Przykład 2. W czasie destylacji z parą wodną mieszanina oleju organicznego z wodą znajdująca się pod ciśnieniem 100 kPa wrze w temperaturze 99 °C. Prężność pary wodnej w tej temperaturze równa się 97,3 kPa. Zbierany podczas destylacji tej mieszaniny kondensat zawiera 10 % wag. substancji organicznej. Oblicz masę cząsteczkową oleju.

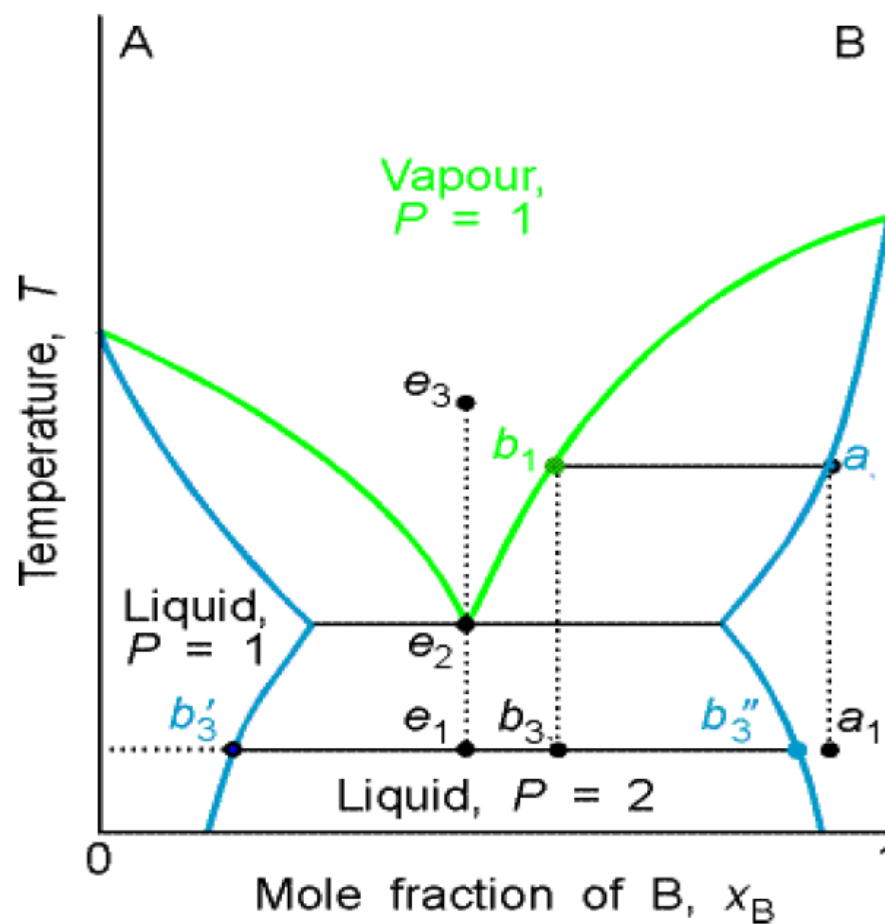
Prężność oleju: $p_{olej}^* = (100 - 97,3) \text{ kPa} = 2,7 \text{ kPa}$

Ułamek molowy oleju w kondensacie: $x_{olej}' = \frac{2,7 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 0,027$

Masa molowa oleju $M_{olej} = 72,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$y_{olej} = \frac{100\%}{1 + \frac{n_w}{n_{olej}} \cdot \frac{M_w}{M_{olej}}} = \frac{100\%}{1 + \frac{0,973}{0,027} \cdot \frac{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{M_{olej}}} = 10\%$$

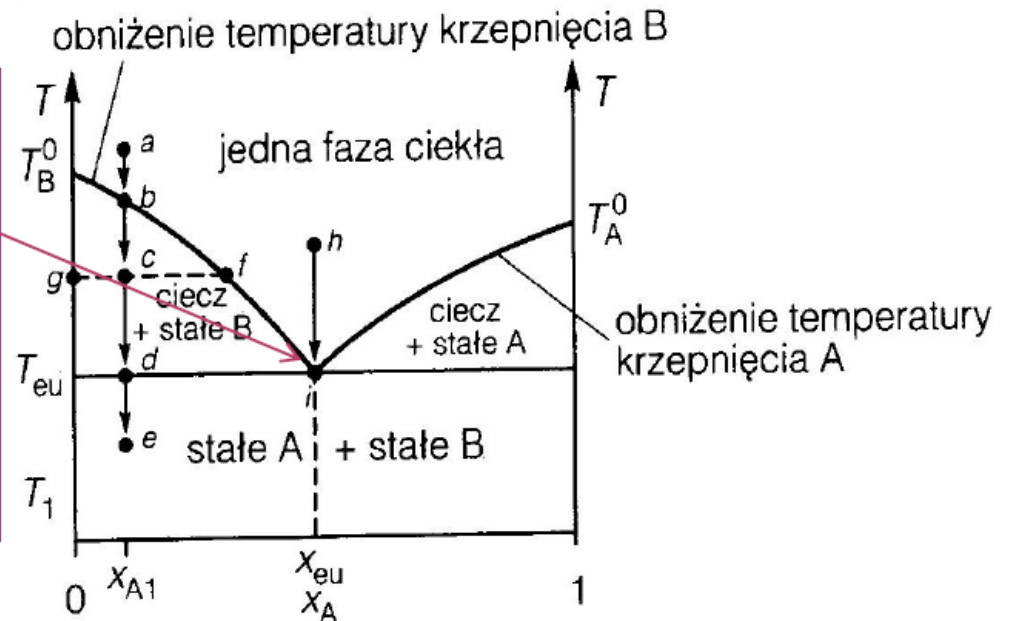
Destylacja w układach z ograniczoną mieszalnością. Heteroazeotropia



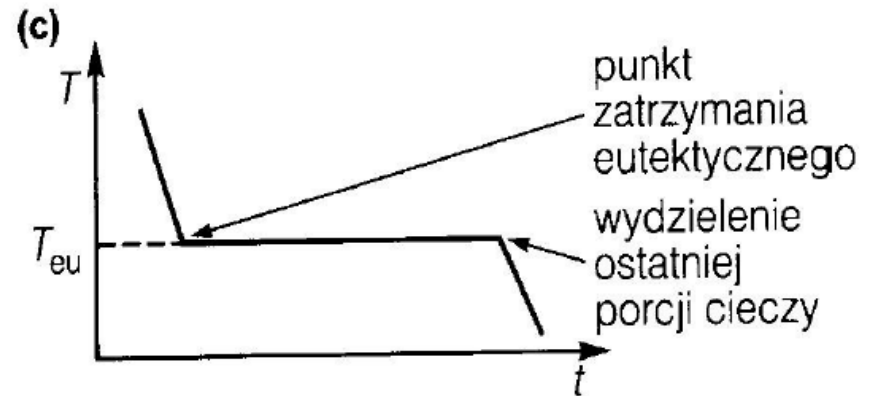
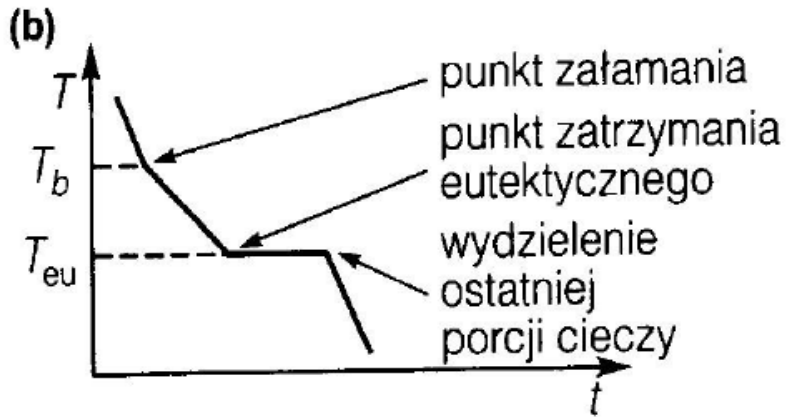
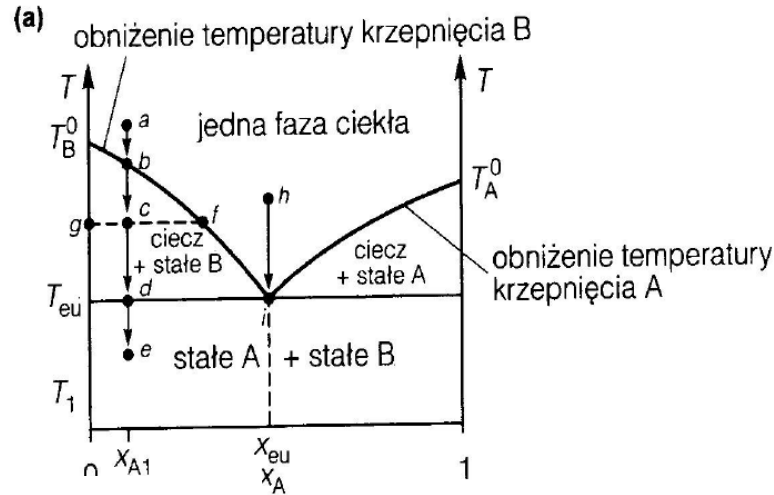
Eutektyki

- Układy o nieograniczonej mieszalności wzajemnej w fazie ciekłej, ale nie mieszają się w fazie stałej (krystalizują w odmiennych układach krystalograficznych)
- Eutektyki są odpowiednikami mieszanin azeotropowych

- **Punkt eutektyczny** odpowiada najniższej temperaturze krzepnięcia mieszaniny składników A i B.
- Składy obu faz, ciekłej i stałej, są w tym punkcie identyczne.

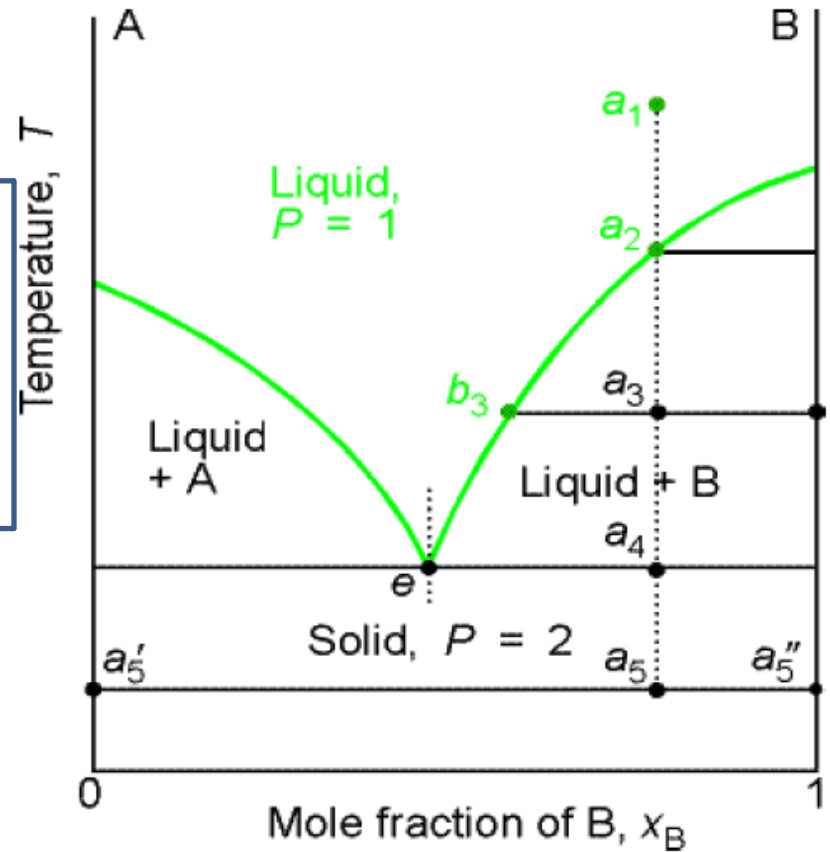


Krzywa chłodzenia



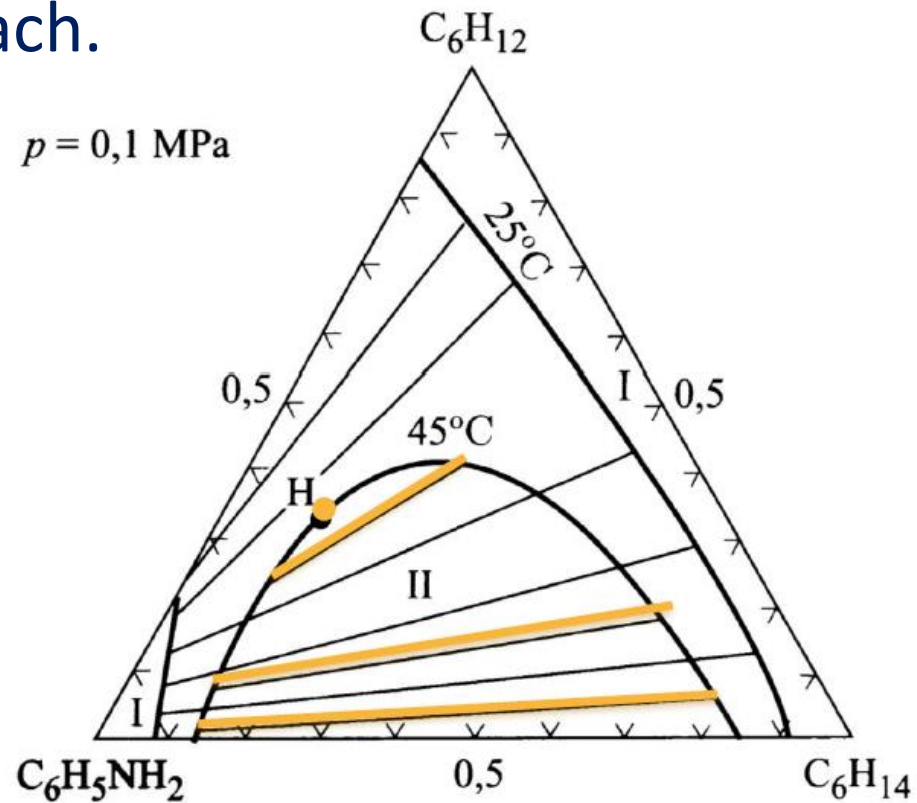
Eutektyki proste

- Sn(67%) –Pb(33%) (tzw. lut), temperatura eutektyczna $t_E = 183 \text{ } ^\circ\text{C}$
- NaCl (23%) –H₂O(77%), temperatura eutektyczna $t_E = -21,1 \text{ } ^\circ\text{C}$



Układ dwóch cieczy niemieszających się wzajemnie można zhomogenizować dodając substancji rozpuszczalnej w obu cieczach.

Izotermy rozpuszczalności w układzie anilina, heksan i metylocyklopentan w 45 i 25 oC: I –jedna faza, II –dwie fazy; konody oznaczają składy roztworów równowagowych (układy reprezentowane przez punkty leżące na konodzie rozwarstwiają się na dwie fazy o składach określonych punktami końcowymi konody;
H –punkt homogenizacji w temperaturze 45 oC. W punkcie H składy obu faz wyrównują się.



konoda – odcinek izotermy (bd) zawarty w obszarze dwufazowym,
1) końce konody wskazują jakie fazy współistnieją oraz jaki jest ich skład chemiczny

$$\mu_S^I(p, T) = \mu_S^{\otimes I}(p, T) + RT \ln a_S^I$$

$$\mu_S^{II}(p, T) = \mu_S^{\otimes II}(p, T) + RT \ln a_S^{II}$$

$$\mu_S^{\otimes II}(p, T) + RT \ln a_S^{II} = \mu_S^{\otimes I}(p, T) + RT \ln a_S^I$$

$$\ln K_N(p, T) = \frac{\mu_S^{\otimes II}(p, T) - \mu_S^{\otimes I}(p, T)}{RT}$$

Przykładowe wartości współczynnika podziału Nernsta w temperaturze pokojowej.

$$\frac{a_S^I}{a_S^{II}} \approx \frac{x_S^I}{x_S^{II}} \approx \frac{m_S^I}{m_S^{II}} = K_N(T)$$

- Podział składnika rozpuszczalnego w dwóch cieczach wzajemnie niemieszających się opisuje prawo podziału Nernsta.
- Prawo Nernsta obowiązuje również, gdy rozpuszczalniki wykazują częściową mieszalność

Zastosowanie w ekstrakcji

Substancja	Rozpuszczalnik I	Rozpuszczalnik II	K_N
Br ₂	woda	CCl ₄	0,0441
Br ₂	woda	CS ₂	0,0130
I ₂	woda	CCl ₄	0,0117
I ₂	woda	CS ₂	0,0017
C ₆ H ₅ OH	woda	C ₆ H ₆	1,4409