

TÖBBKOMPONENSÚ RENDSZEREK FÁZISEGYENSÚLYAI

EMLÉKEZTETŐ

Termikus, mechanikai és anyagátmeneti egyensúly intenzív állapotjelzőkkel kifejezett feltételrendszerét már kidolgoztuk! Alkalmazzuk több komponens és több fázis esetére!

Egyszerűség kedvéért legyen két komponensünk és két fázisunk!

A feltételrendszer:

$$T_{\alpha}=T_{\beta}.$$

$$p_{\alpha}=p_{\beta}.$$

$$\mu_{1\alpha}=\mu_{1\beta}.$$

$$\mu_{2\alpha}=\mu_{2\beta}.$$

A kémiai potenciálokra kicsit részletesebben:

$$\begin{aligned}\mu_{1\alpha}^*(T, p) + RT \ln a_{1\alpha} &= \mu_{1\beta}^*(T, p) + RT \ln a_{1\beta} \\ \mu_{2\alpha}^*(T, p) + RT \ln a_{2\alpha} &= \mu_{2\beta}^*(T, p) + RT \ln a_{2\beta}\end{aligned}$$

Valamely paraméter infinitezimális megváltozása az összes paraméter egymástól nem független infinitezimális kis megváltozását vonja maga után amennyiben az egyensúly fennmarad a paraméter változtatása után is:

$$dT_{\alpha}=dT_{\beta}.$$

$$dp_{\alpha}=dp_{\beta}.$$

$$d\mu_{1\alpha}=d\mu_{1\beta}.$$

$$d\mu_{2\alpha}=d\mu_{2\beta}.$$

A kémiai potenciál megváltozására pontosabban:

$$d\mu_i = v_i dp - s_i dT + RT d \ln a_i ,$$

s ebből

$$v_{1\alpha} dp - s_{1\alpha} dT + RT d \ln a_{1\alpha} = v_{1\beta} dp - s_{1\beta} dT + RT d \ln a_{1\beta} ,$$

s ugyanígy a 2.komponensre!

Az egyes specifikus esetekben ezeket az egyenleteket használjuk majd!

FOLYADÉK-GŐZ EGYENSÚLYOK: A HENRY- ÉS A RAOULT-TÖRVÉNY

Folyadékelegy egyensúlya gőzeleggyel

- a folyadékelegy minden komponense jelen van a gőzfázisban
- ideális esetben ismert a Raoult-törvény: a komponensek gőznyomása arányos a folyadékfázisbeli móltörttel.
- Két komponensre:

$$p_1 = p_1^* x_1 \text{ és } p_2 = p_2^* x_2$$

A Raoult törvény az egyensúlyok feltételéből vezethető le. A mechanikai és termikus egyensúly mellett fennáll az anyagátmeneti egyensúly is:

$$\begin{aligned}\mu_{1f} &= \mu_{1g} \\ \mu_{2f} &= \mu_{2g},\end{aligned}$$

azaz

$$\begin{aligned}\mu_{1f}^*(T, p) + RT \ln a_{1f} &= \mu_{1g}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln f_1 \\ \mu_{2f}^*(T, p) + RT \ln a_{2f} &= \mu_{2g}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln f_2\end{aligned}$$

A két egyenlet közül az elsőt átrendezve:

$$\ln \frac{f_1}{a_{1f}} = \frac{\mu_{1f}^*(T, p) - \mu_{1g}^\circ(T, p^\circ)}{RT} = \text{konstans}$$

Ezért

$$\frac{f_1}{a_{1f}} = \text{konstans}$$

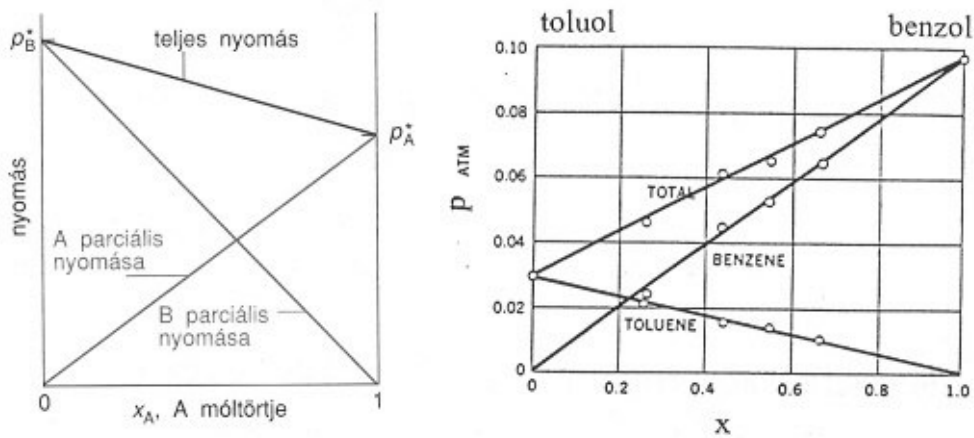
Ideális elegyekre és feltételezve a gőzfázis ideális viselkedését az egyenlet a

$$\frac{p_1}{x_{1f}} = \text{konstans}$$

alakra egyszerűsíthető, ami máris adja a $p_1 = p_1^* x_{1f}$ Raoult-egyenletet!

Ideális kétkomponensű (bináris) elegyek gőznyomás diagramja

ÁBRA: Atkins 7.9. és RM. 6.4a



Független változó: móltört, x_A : $0 \rightarrow 1$, x_B : $1 \rightarrow 0$

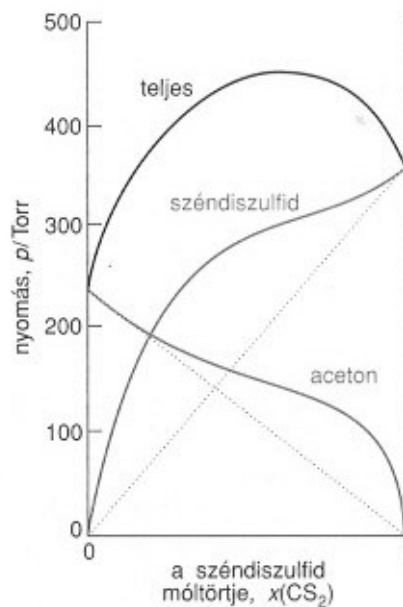
Függő változó: p_i intenzív mennyiség ($i=A$ vagy B).

Ne feledkezzünk meg a hőmérséklet szerepéről sem!

Mindkét komponens követi az ideális viselkedést!

Reális kétkomponensű (bináris) elegyek gőznyomás diagramja

ÁBRA: Atkins 7.12.

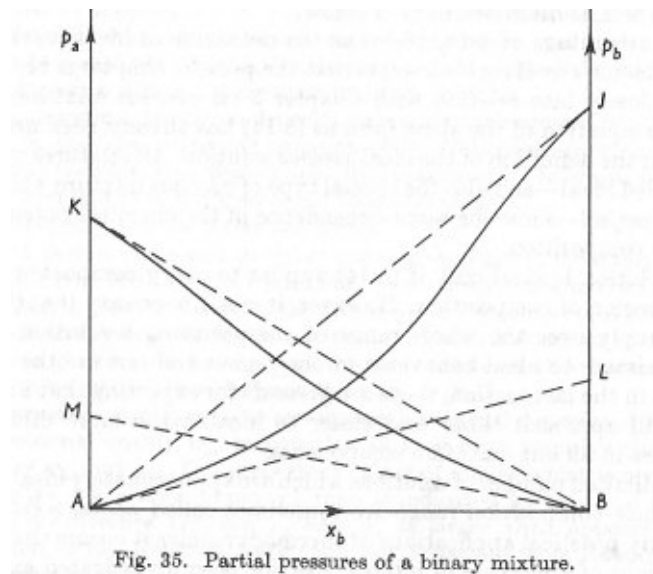


7.12. ábra A különböző folyadékok (jelen esetben a szén-diszulfid és az acetone) elegye jelentős mértékben eltér az ideális viselkedéstől.

A viselkedés nem ideális, mégis vannak olyan szakaszai a parciális gőznyomásoknak, ahol lineáris viselkedés fedezhető fel!

Ideálisan híg elegyek: a Raoult és a Henry-törvény

ÁBRA: Denbigh Fig. 35



- Független változó (fordítva mint fenn): móltört, $x_A: 1 \rightarrow 0$, $x_B: 0 \rightarrow 1$
- K: tiszta „A” gőznyomása
- J: tiszta „B” gőznyomása
- AJ görbe: „B” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében
- BK görbe: „A” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében
- AJ szaggatott egyenes: „B” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében, ha érvényes a Raoult-törvény. Vegyük észre, hogy ha $x_B \rightarrow 1$ (J környéke), akkor ideális a viselkedés.
- BK szaggatott egyenes: „A” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében, ha érvényes a Raoult-törvény. Vegyük észre, hogy ha $x_A \rightarrow 1$ (K környéke), akkor ideális a viselkedés.
- Ahol a Raoult törvény igaz az egyik komponensre (a már majdnem tiszta oldószerre), a másik komponensre általában nem. Mindazonáltal, a kis mennyiségű másik komponensre is fennállhat (ahogy sok esetben fenn is áll!) egy egyenes arányosság az összetétel és a gőznyomás között! Ez az egyenes arányosság a Henry-törvény. Természetesen az arányossági tényező nem a tiszta gőznyomás, hanem az úgynevezett Henry-féle állandó. Az elegy neve: ideálisan híg elegy!

Az ábrán:

- AL szaggatott egyenes: „B” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében, ha érvényes a Henry-törvény. Vegyük észre, hogy ha $x_B \rightarrow 0$ (A pont környéke), akkor ideális a viselkedés. A BL szakasz adja a Henry-állandót!
- BM szaggatott egyenes: „A” parciális nyomásának változása az elegy folyadék összetételének függvényében, ha érvényes a Henry-törvény. Vegyük észre, hogy ha $x_A \rightarrow 0$ (B pont környéke), akkor ideális a viselkedés. Az AM szakasz adja a Henry-állandót!

A gőznyomások tehát az ábra bal oldalán $x_A \rightarrow 1$ és $x_B \rightarrow 0$:

$$p_A = p_A^* x_A$$
$$p_B = K_B x_B$$

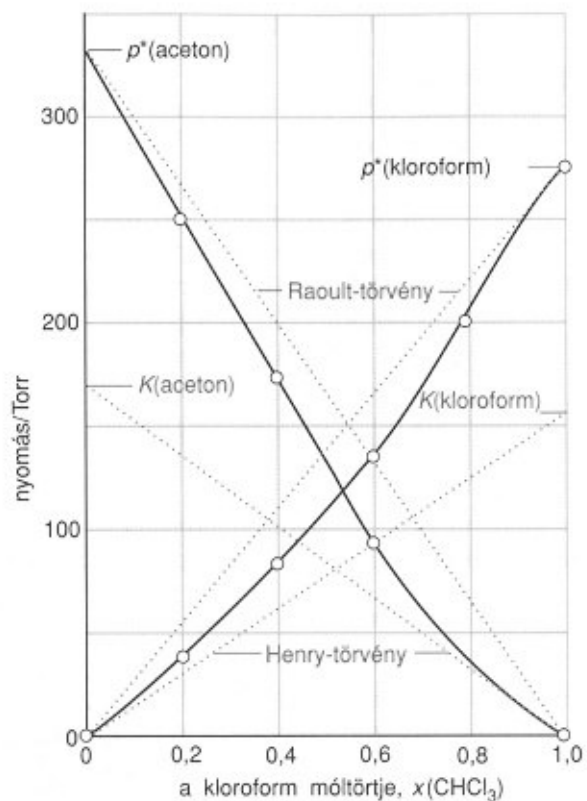
A kémiai potenciálok összetétel-függése ugyanebben a régióban:

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$
$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

Vegyük azonban észre, hogy míg $\mu_A^*(T, p)$ a tiszta „A” komponens kémiai potenciálja, $\mu_B^*(T, p)$ azt a hipotetikus kémiai potenciált jelenti, melyet „B” komponens felvenne, akkor ha tiszta állapotának határesetében is úgy viselkedne, mint ideálisan híg oldatában!

Valódi példa: kloroform-aceton elegy

ÁBRA: Atkins 7.15.



7.15. ábra A kloroform (triklórmétán)–aceton (propanon) elegy kísérleti parciális gőznyomásai a 7.3. példa adatai szerint. A K -értékeket a híg oldat gőznyomásának extrapolálásával kaptuk a példában leírtak szerint.

GŐZNYOMÁSGÖRBÉK

Ideális elegy – ideális gáz

Eddig a rendszer gőznyomását a folyadékelegy összetételének függvényében ábráztuk. Hogyan néz ki a gőznyomás – gőzösszetétel függvény?

Ideális esetben: gőznyomás – folyadék-összetétel függvény: Raoult-törvény
Mi lesz a gőzfázis összetétele?

Ideális gáz feltételezéssel:

$$y_i = \frac{p_i}{p},$$

ahol y_i az i -ik komponens gőzfázisbeli összetétele, p_i parciális nyomása.

A bináris elegy két komponense móltörtjének hányadosa:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_2},$$

majd alkalmazva a Raoult-törvényt:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^* x_1}{p_2^* x_2} = \frac{p_1^* x_1}{p_2^* (1 - x_1)}.$$

Az első komponens folyadék fázisbeli összetételét kifejezve:

$$x_1 = \frac{y_1}{y_1 + (1 - y_1) p_1^* / p_2^*},$$

vagy

$$y_1 = \frac{p_1^* x_1}{p_1^* x_1 + p_2^* (1 - x_1)}$$

Ebből írjuk fel a gőznyomás – gőzösszetétel függvényt!

A függvényt ismerjük a folyadék-összetétel függvényében:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^* x_1 + p_2^* x_2 = p_1^* x_1 + p_2^* (1 - x_1) = (p_1^* - p_2^*) x_1 + p_2^*$$

Ezt a görbét (egyenest) már láttuk. Neve: likvidusz görbe.

Ismerve a folyadék-összetétel – gőzösszetétel összefüggést:

$$p = (p_1^* - p_2^*) x_1 + p_2^* = \frac{y_1 (p_1^* - p_2^*)}{y_1 + (1 - y_1) p_1^* / p_2^*} + p_2^*$$

A kifejezés végső formája átrendezés után:

$$p = \frac{p_1^*}{y_1 + (1 - y_1) p_1^* / p_2^*} = \frac{p_1^* p_2^*}{p_1^* - y_1 (p_1^* - p_2^*)}$$

Ez nem egyenes egyenlete még ideális esetben sem! Neve: vapor görbe.

A gőzfázis móltörtjeinek arányát kifejező

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^* x_1}{p_2^* x_2}$$

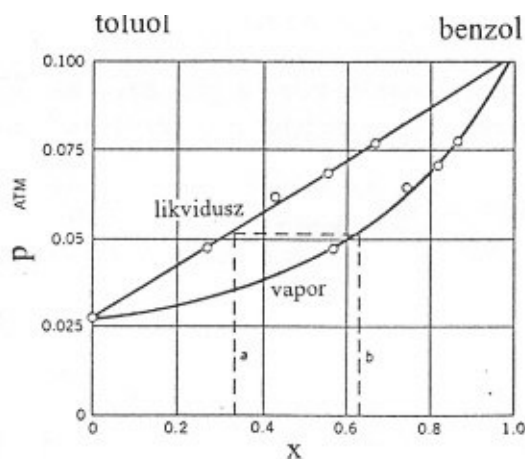
egyenletből azonnal látható, hogy ha $p_1^* > p_2^*$, akkor

$$\frac{y_1}{y_2} > \frac{x_1}{x_2}.$$

Ez azt jelenti, hogy a gőzfázisban az 1. anyag móltörtje nagyobb a folyadékfázis móltörtjénél. Ezt a komponenst illékonyabb komponensnek nevezzük.

Általában az elegy gőznyomását a folyadék és a gőzfázis-összetételének függvényében egy ábrán szokták ábrázolni. Ez két görbe, két különböző függvény, melyeknek különbözőek a független változói. A likvidusz görbe esetén a független változó a folyadék-összetétel, míg a vapor görbe esetén a gőzösszetétel!

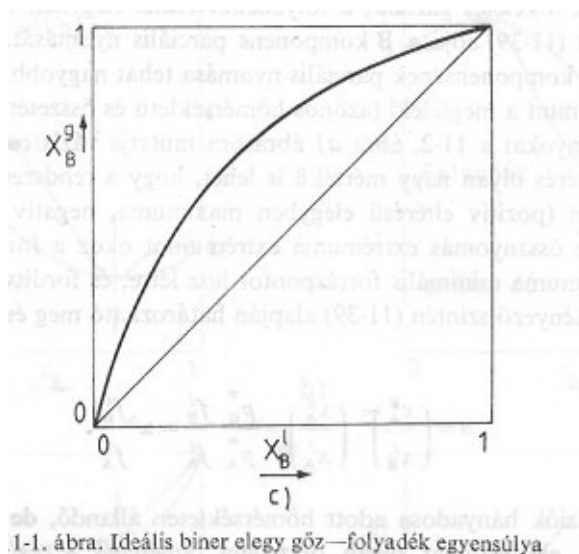
ÁBRA: RM 6.4c



Figyelem! A legáltalánosabb esetben még a gőznyomás – folyadék-összetételtől való függése sem egyenes! Később látunk erre példát!

A gőzfázis összetételét a folyadékfázis összetétele függvényében feltüntető ábra az egyensúlyi görbe.

ÁBRA: Liszi-Ruff-Schiller-Varsányi 11.1.

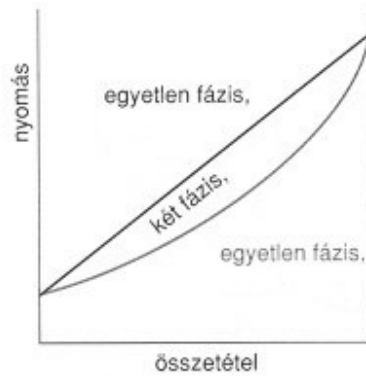


Általában az illékonyabb komponens egyensúlyi görbét szokás ábrázolni. Ekkor az egyensúlyi görbe az átló fölött halad!

A fázisdiagramok értelmezése

A fázisdiagram (gőznyomás diagram) pontjai:

ÁBRA: Atkins 8.12. (javítva!)

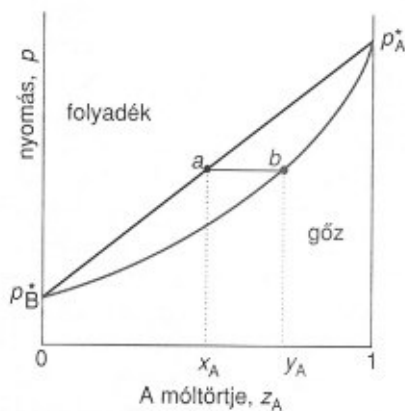


8.12. ábra A nyomás-összetétel diagram (gőznyomásdiagram) általános képe.

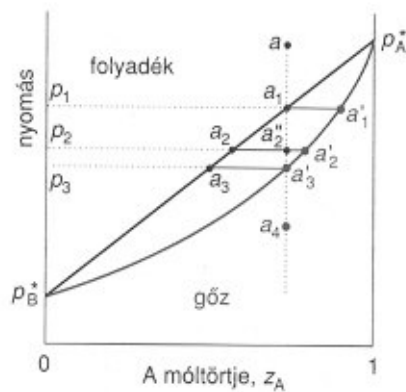
- A diagram egy adott, állandó hőmérsékletre tartozik!
- A független változó? A rendszer teljes összetétele, a folyadék és a gőzfázis-összetétele!
- A függő változó az egyensúlyi nyomás (gőznyomás).
- A likvidusz görbe felett: csak folyadékfázis van jelen.
- A vapor görbe alatt: csak gázfázis van jelen.
- Az előbbi pontokhoz tehát adott hőmérséklet, nyomás és összetétel tartozik, valamint egy fázis!

- Mi van a görbe pontjain, valamint a görbe közötti pontokkal?
 - A két fázis egyszerre van jelen, egyensúlyban van!
 - Az adott pont a rendszer teljes összetételét adja meg, s ebből kiszámítható a két fázis relatív aránya (emelőszabály ld. Atkins).
 - Az értelmezéshez hajtsunk végre egy kísérletet! Csökkentsük rendszerünk egyensúlyi nyomását egy dugattyú segítségével (állandó hőmérsékleten)!

ÁBRA: Atkins 8.9 és 8.10.



8.9. ábra Az ideális elegy teljes gőznyomása így függ az egész rendszerre vonatkozó A móltörtjétől. A két görbe közötti pontok a folyadékhoz és a gőzhöz egyaránt tartoznak. Ezen a tartományon kívül csak az egyik fázis van jelen. A móltörtjét z_A jelöli, jelentése a szövegben olvasható.



8.10. ábra A gőznyomás-összetétel diagram pontjait a szövegben értelmezzük. Az a -n áthaladó függőleges vonal az izoplett, az egész rendszerre vonatkozó állandó összetételt mutatja.

- A rendszer a folyadék fázisbeli „a” pontból indul (z_A összetételnél)!
- p_1 nyomáson (a_1 pontnál) z_A összetételnél a rendszerben megjelenik a gőzfázis is, melynek összetétele A-ra nézve az a_1' pontnál olvasható le!
- A nyomást tovább csökkentve (p_2 nyomásra) a folyadékfázis összetétele a likvidusz görbe mentén, a gőzfázis összetétele a vapor görbe mentén változik, a folyadékfázisra az a_2 pontnál, a gőzfázisra az a_2' pontnál olvasható le!
- A folyadékfázis p_3 nyomáson eltűnik, a gőzfázis összetétele azonossá válik a kiindulási z_A összetétellel.

FORRÁSPONT-DIAGRAMOK

Eddigi tárgyalás során a gőznyomás-diagramokat tekintettük:

p – összetétel diagram, állandó T -n.

De tekinthetjük a kétdimenziós felületek másik vetületét, s ábrázolhatjuk állandó nyomáson a hőmérséklet-összetétel függvényt is!

Ezek a forráspont-diagramok:

T – összetétel diagram, állandó p -n

Ezek a görbék tehát állandó nyomáson a fázisegyensúly hőmérsékletét adják meg.

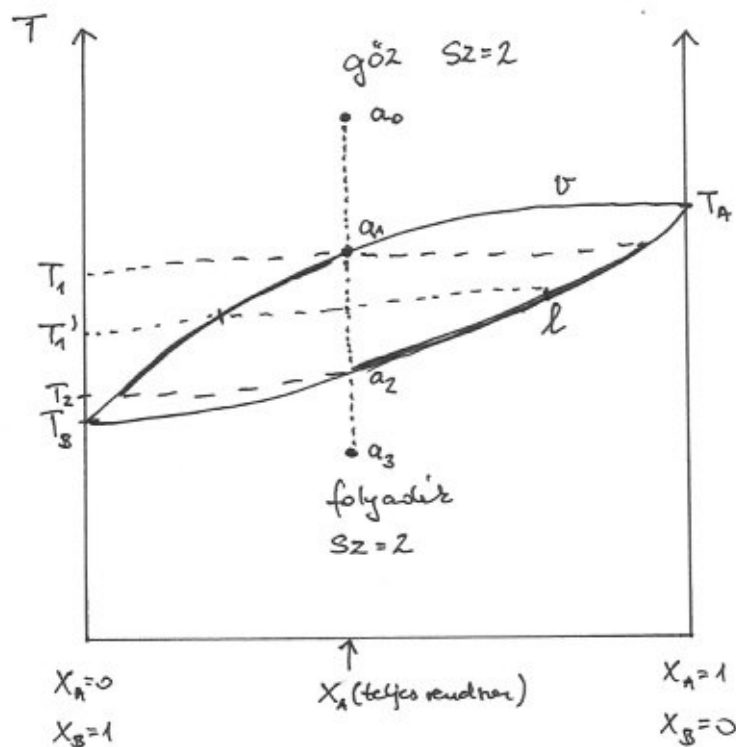
A forráspont-diagramok megkonstruálása:

Adott nyomáson azt a hőmérsékletet ábrázoljuk, amelyen az adott összetételű folyadék egyensúlyban van a gőzfázissal (melynek nyomása, az a bizonyos „adott” nyomás, leggyakrabban 1 atm): likvidusz görbe, forráspont görbe.

Ugyanezen a hőmérsékleten és nyomáson az adott összetételű folyadékkal egyensúlyban lévő gőzfázis összetételéhez vesszük fel az egyensúlyi hőmérsékletnek megfelelő pontot: vapor görbe, harmatpont görbe.

Ideális elegy forráspont-diagramja

ÁBRA



Vegyük észre, hogy

- a likvidusz görbe és a vapor görbe helyet cserélt
- likvidusz görbe: az egyensúlyi folyadékfázis összetétele függvénye
- vapor görbe: az egyensúlyi gőzfázis összetétele függvénye

- a diagram alsó része felel meg a tiszta folyadékfázisnak
- a diagram felső része felel meg a tiszta gőzfázisnak
- a két görbe közötti terület a kétfázisú tartomány
- annak a komponensnek, melynek kisebb a tiszta állapothoz tartozó gőznyomása, magasabb a forráspontja

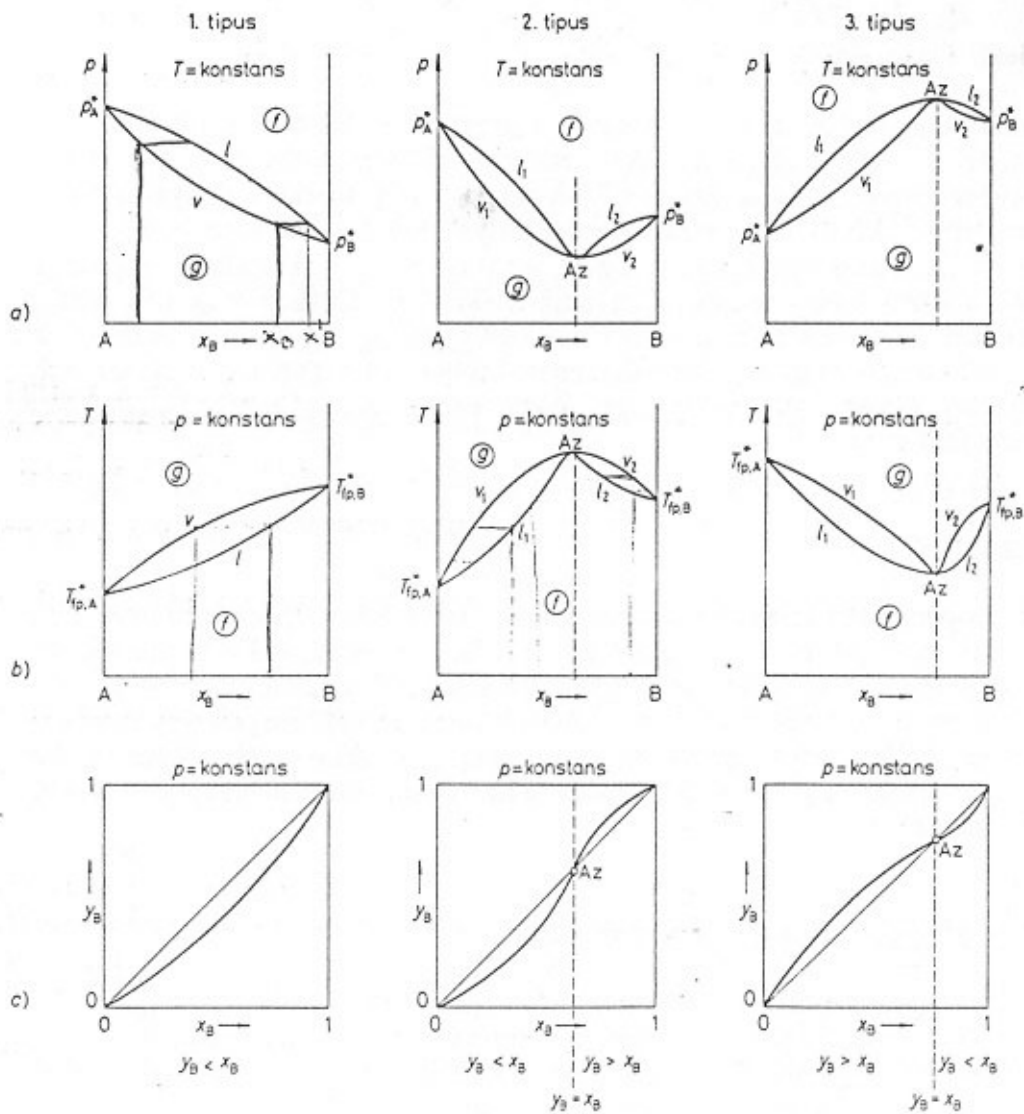
- a diagram jellemző görbéi még ideális elegy esetén sem egyenesek
- egy hűtési, vagy fűtési kísérlet hasonló következtetésekhez vezet, mint azt láttuk már a gőznyomásgörbéknél.

Forráspont-diagramok típusai

- nincs szélsőérték
- van szélsőérték
 - minimum
 - maximum
- korlátolt elegyedésnél (ld. később)

Tipikus forráspont (és gőznyomás) diagramok

ÁBRA: RM. 6.5.



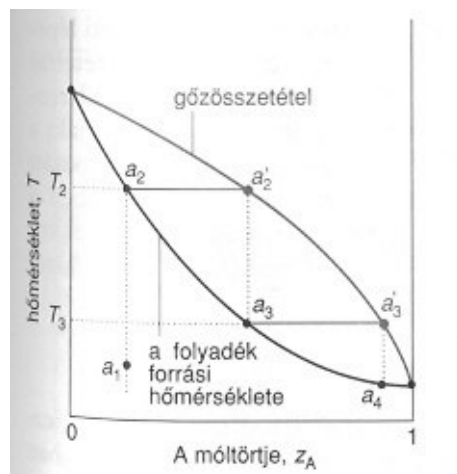
Desztilláció

Elválasztás-technika egyik alapvető művelete a desztilláció. Alapja az a már általunk is tanulmányozott tapasztalat, hogy elegyek esetén a folyadékfázis és a gőzfázis egyensúlyi összetétele eltér.

Az elegy egyszerű fűtésénél a folyadékfázis és a gőzfázis összetétele folyamatosan változik, s ez a tény önmagában még nem teszi lehetővé a komponensek egyszerű szétválasztását.

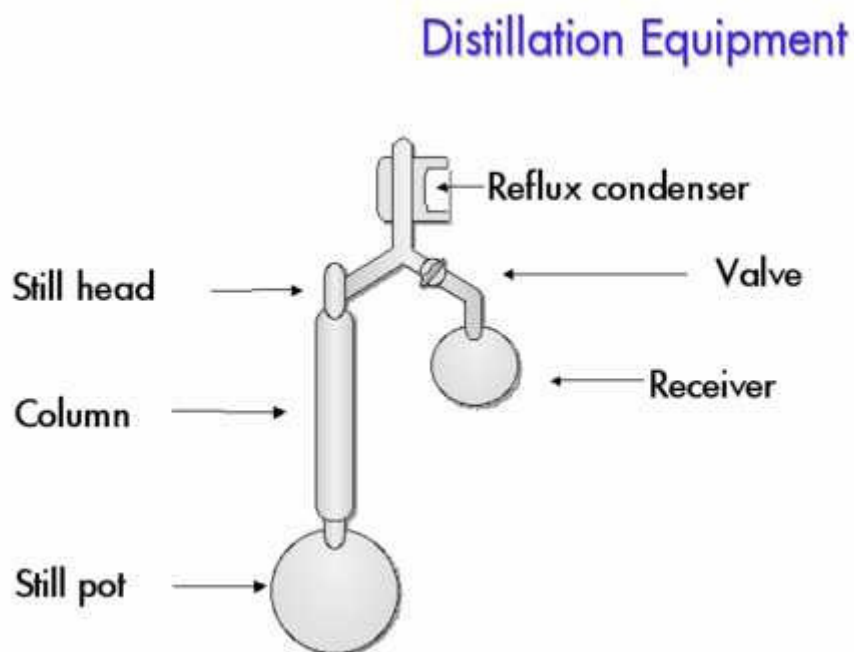
Azonban, ha az elegy melegítése, majd a megfelelő folyadék-gőz egyensúly beállása után, a gőzfázist lehűtve kondenzáljuk, újra elpárologtatjuk, és így tovább, akkor elvben eljuthatunk az illékonyabb komponens tiszta kondenzátumához.

ÁBRA: Atkins 8.14.



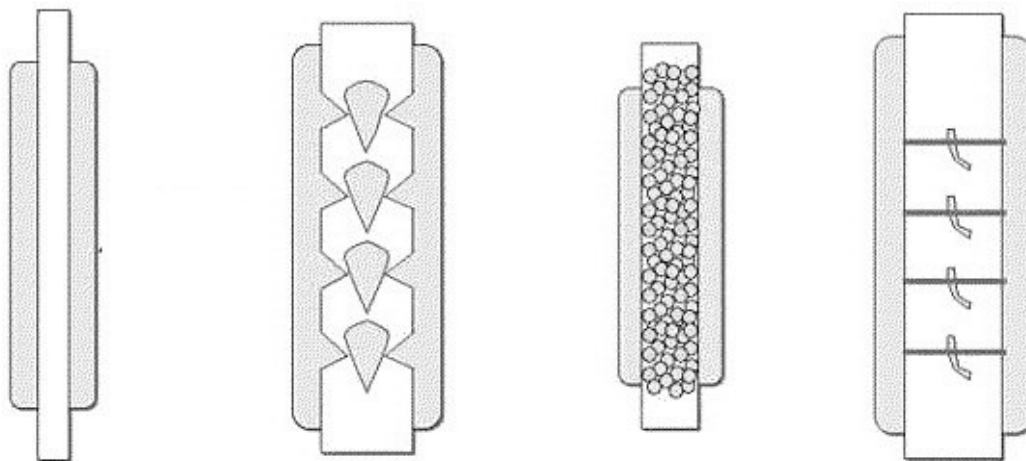
A frakcionált desztilláció során a forralási és kondenzációs lépéseket desztilláló kolonnákban egymást követően és sorozatosan hajtják végre. A desztilláló kolonnákban tányérok, vagy nagy felületű folytonos töltet van.

Egyszerű desztilláló berendezés sémája:
<http://ull.chemistry.uakron.edu/chemsep/distillation/>



Az oszlopok:

Nyitott cső, Vigreux-oszlop, töltött oszlop és Oldershaw-oszlop



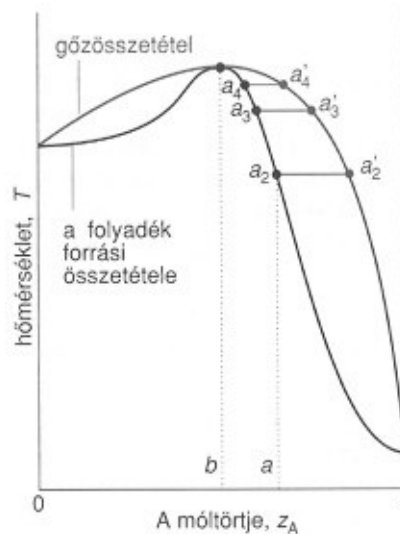
A desztilláló berendezést jellemző legfontosabb mennyiség az elméleti tányérszám, mely az elválasztás fokát adja meg. Ez azon elpárologtatási és lecsapási lépések száma, mely ahhoz szükséges, hogy egy adott összetételű desztillátumból a kívánt összetételű kondenzátumot kapjuk.

Azeotrópok

Maximum vagy minimum jelenik meg a forráspont diagramon.

Maximum (minimum a gőznyomás diagramon): a gőznyomás (a folyadék-összetétel függvényében) alacsonyabb lesz mint ideális esetben. A két komponens kölcsönhatása stabilizálja a folyadékot a tiszta komponensekhez képest. Az elegyedési excessz szabadentalpia ezekben az esetekben negatív: a reális elegyedés kedvezőbb az ideálisnál. Példa: salétromsav-víz elegy.

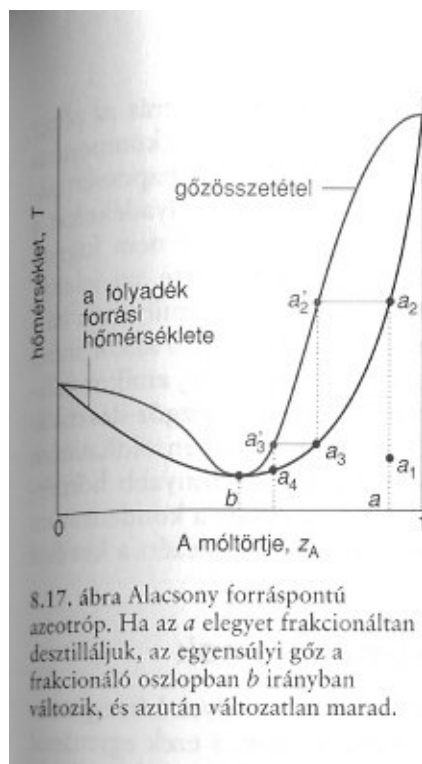
ÁBRA: Atkins 8.16.



8.16. ábra Magas forráspontú azeotróp. Ha az a összetételű folyadékelegyet desztilláljuk, a visszamaradó folyadék b összetétele nem változik.

Minimum (maximum a gőznyomás diagramon): a gőznyomás (a folyadék-összetétel függvényében) magasabb lesz mint ideális esetben. A két komponens kölcsönhatása destabilizálja a folyadékot a tiszta komponensekhez képest. Az elegyedési excessz szabadentalpia ezekben az esetekben pozitív: a reális elegyedés kedvezőtlenebb az ideálisnál. Példa: etanol-víz elegy.

ÁBRA: Atkins 8.17.



Az ideálistól eltérő viselkedés természetesen nem minden esetben eredményez szélsőértéket.

Az I. Konovalov-törvény szerint a gőz abban a komponensben gazdagabb, amelyik hozzáadása az elegyhez növeli az összes gőznyomást (egy adott összetételnél az illékonyabb komponens). A törvény alkalmazása különösen érdekes szélsőértékekkel rendelkező görbék esetén!

A II. Konovalov-törvény a szélsőértéket mutató gőznyomás diagramokra vonatkozik, s kimondja, hogy a szélsőérték helyénél a gőz- és folyadék-összetétel azonos. A szélsőértékhez tartozó összetételű elegyet nevezzük azeotrópoknak.

A II. Konovalov-törvény következménye, hogy az elegy az azeotrópos összetétel elérése után már nem választható szét desztillációval. Ez leolvasható a két fenti görbéről is!