

Ισορροπία φάσεων

Φροντιστήριο 1

Σύντομη επανάληψη

Θέμα συζήτησης: Δυαδικά μίγματα 2 φάσεων (ατμός-υγρό) σε ισορροπία.

x_i : γραμμομοριακό κλάσμα υγρού

y_i : γραμμομοριακό κλάσμα ατμού

Ιδανικά μίγματα για χαμηλές πιέσεις ($P < 10 \text{ atm}$)

Νόμος Raoult (υγρή φάση): $P_i = x_i P_i^0$

Νόμος Dalton (αέρια φάση): $P_i = y_i P$

Όπου P_i^0 η τάση ατμών του καθαρού συστατικού στην θερμοκρασία του μίγματος και P_i η μερική πίεση του συστατικού i στο μίγμα.

Στην ισορροπία: $P_i(\text{υγρού}) = P_i(\text{ατμού}) \rightarrow x_i P_i^0 = y_i P$

Συντελεστής κατανομής του συστατικού i (K_i)

Για καταστάσεις ισοροπίας και για ιδανικά μίγματα:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \rightarrow K_i = \frac{\frac{P_i}{P}}{\frac{P_i}{P_i^0}} \rightarrow K_i = \frac{P_i P_i^0}{P_i P} \rightarrow K_i = \frac{P_i^0}{P} \quad (1)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$y_A = K_A x_A \quad (2)$$

$$y_B = K_B x_B = K_B (1 - x_A) = K_B \left(1 - \frac{y_A}{K_A}\right) \rightarrow$$
$$\rightarrow 1 - y_A = K_B \left(1 - \frac{y_A}{K_A}\right) \rightarrow y_A \left(1 - \frac{K_B}{K_A}\right) = 1 - K_B \rightarrow y_A = \frac{K_A - K_A K_B}{K_A - K_B} \quad (3)$$

και αν αντικαταστήσουμε το y_A της (3) στην (2) τότε:

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} \quad (4)$$

Σχετική Πτητικότητα α_{AB}

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{\frac{P_A^0}{P}}{\frac{P_B^0}{P}} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

Εξαγωγή σχέσης μεταξύ y_A και x_A μέσω α_{AB} :

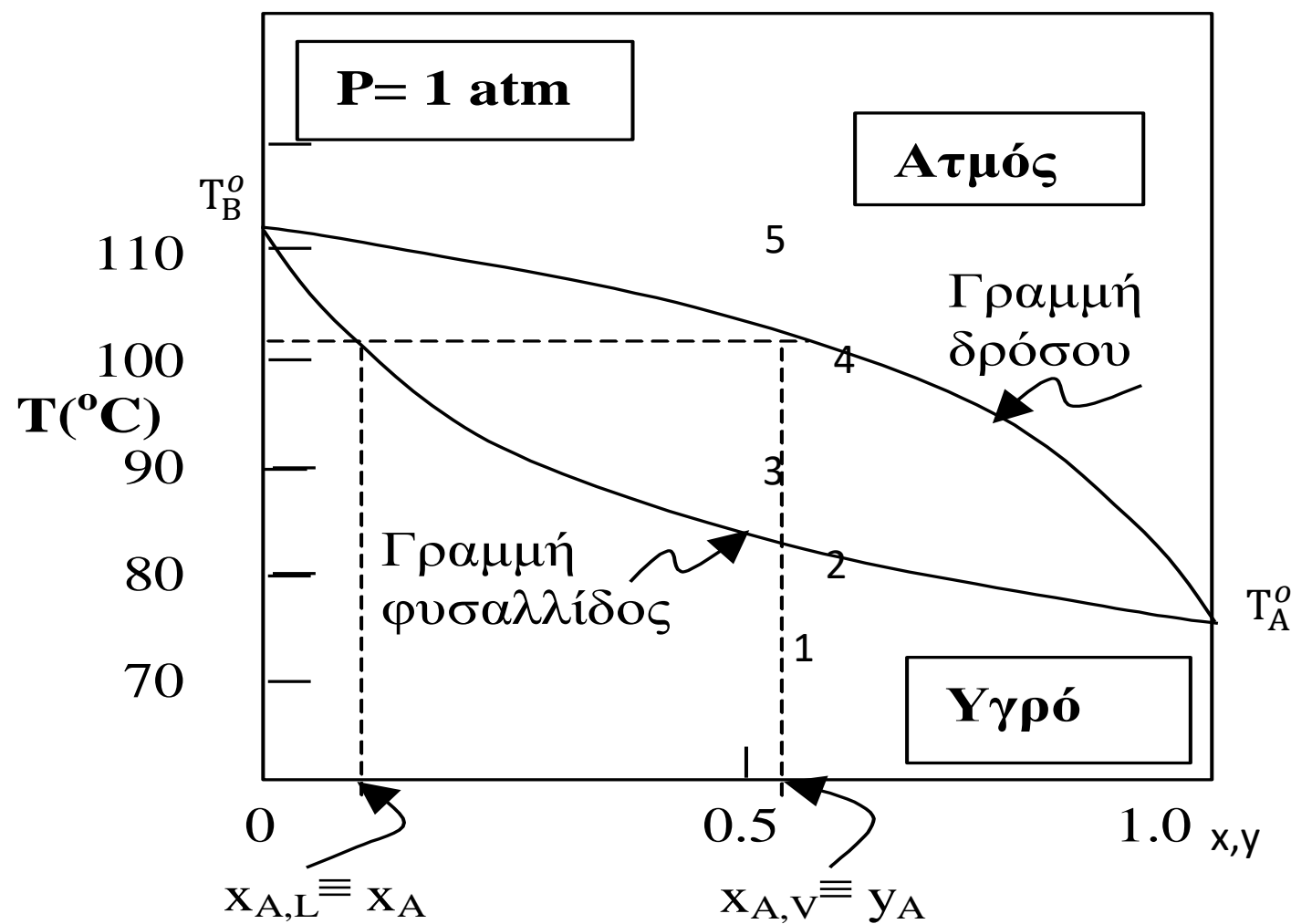
$$\frac{y_A}{x_A} = \alpha \frac{y_B}{x_B} \rightarrow y_A = \alpha x_A \frac{y_B}{x_B} \rightarrow y_A = \alpha x_A \frac{1-y_A}{1-x_A} \rightarrow y_A = \frac{\alpha x_A - \alpha x_A y_A}{1-x_A} \rightarrow$$

$$\rightarrow y_A - y_A x_A = \alpha x_A - \alpha x_A y_A \rightarrow \alpha x_A y_A - y_A x_A = \alpha x_A - y_A \rightarrow$$

$$\rightarrow x_A y_A (a - 1) + y_A = \alpha x_A \rightarrow y_A [x_A (a - 1) + 1] = \alpha x_A \rightarrow$$

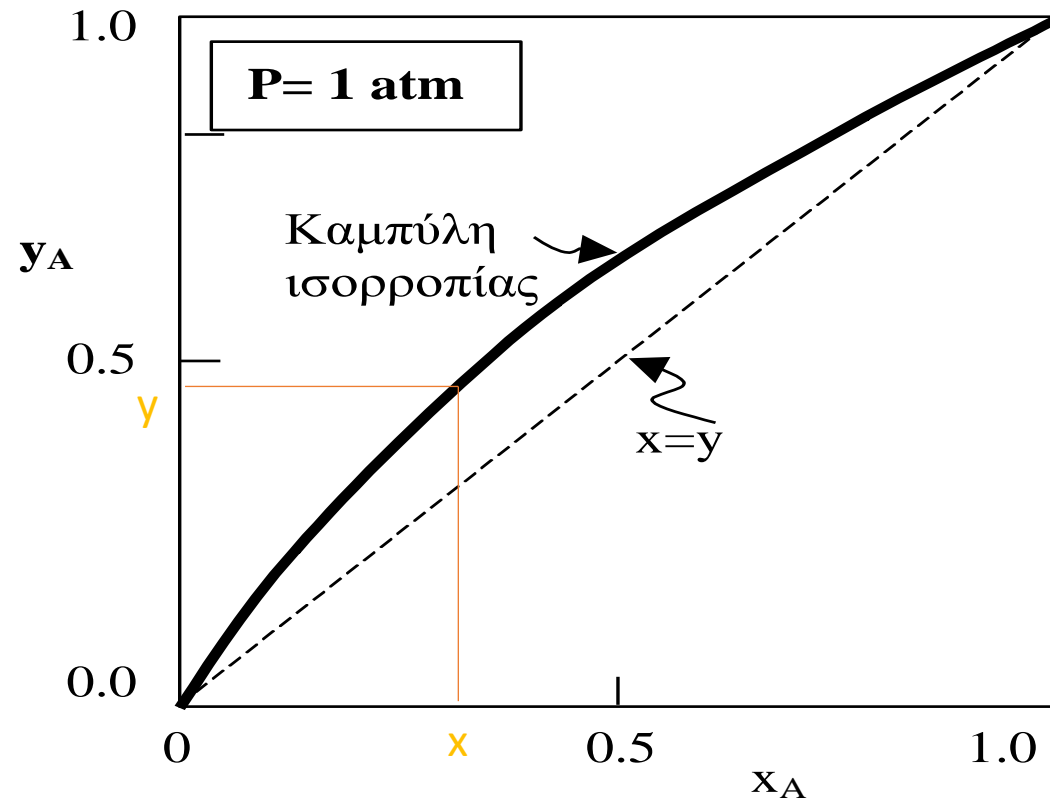
$$\rightarrow y_A = \frac{\alpha x_A}{1 + x_A (a - 1)}$$

Διάγραμμα ισορροπίας T vs x,y με σταθερή P



1. Υπόψυκτο υγρό
2. Κορεσμένο υγρό και λίγος ατμός
3. Κορεσμένο υγρό και κορεσμένος ατμός
4. Κορεσμένος ατμός και λίγο υγρό
5. Υπέρκορος ατμός

Διάγραμμα ισορροπίας y vs x για σταθερή P



Μπορεί να προκύψει από το προηγούμενο διάγραμμα παίρνοντας όλα τα ζεύγη x, y .

Παράδειγμα 1

Υπολογισμός της καμπύλης βρασμού και της καμπύλης δρόσου του μίγματος βενζολίου τολουολίου σε πίεση 1 atm.

T (°C)	80.1	85	90	95	100	105	110	110.6
P_A^o (βενζόλιο)	760	877	1016	1168	1344	1532	1742	1800
P_B^o (τολουόλιο)	-	345	405	475	557	657	743	760

1 atm = 760 mmHg

Θα γίνει η υπόθεση, ότι το μίγμα είναι ιδανικό, ώστε να χρησιμοποιηθούν οι νόμοι Raoult και Dalton

Από Raoult: $P_A = x_A P_A^0$ (1)

$$P_B = x_B P_B^0 = (1 - x_A) P_B^0 = P_B^0 - x_A P_B^0 \quad (2)$$

Από την ολική πίεση: $P_{tot} = P = P_A + P_B \rightarrow P = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$ (3)

$(2),(3) \rightarrow P = x_A P_A^0 + P_B^0 - x_A P_B^0 \rightarrow P - P_B^0 = x_A (P_A^0 - P_B^0) \rightarrow$

$$\rightarrow x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} \quad (4)$$

Σε συνδυασμό με τον νόμο Dalton: $P_A = y_A P$ και $P_A = x_A P_A^0$,

$$y_A P = x_A P_A^0 \xrightarrow{(4)} y_A = \frac{P_A^0 (P - P_B^0)}{P (P_A^0 - P_B^0)} \quad (5)$$

Ενδεικτικός υπολογισμός:

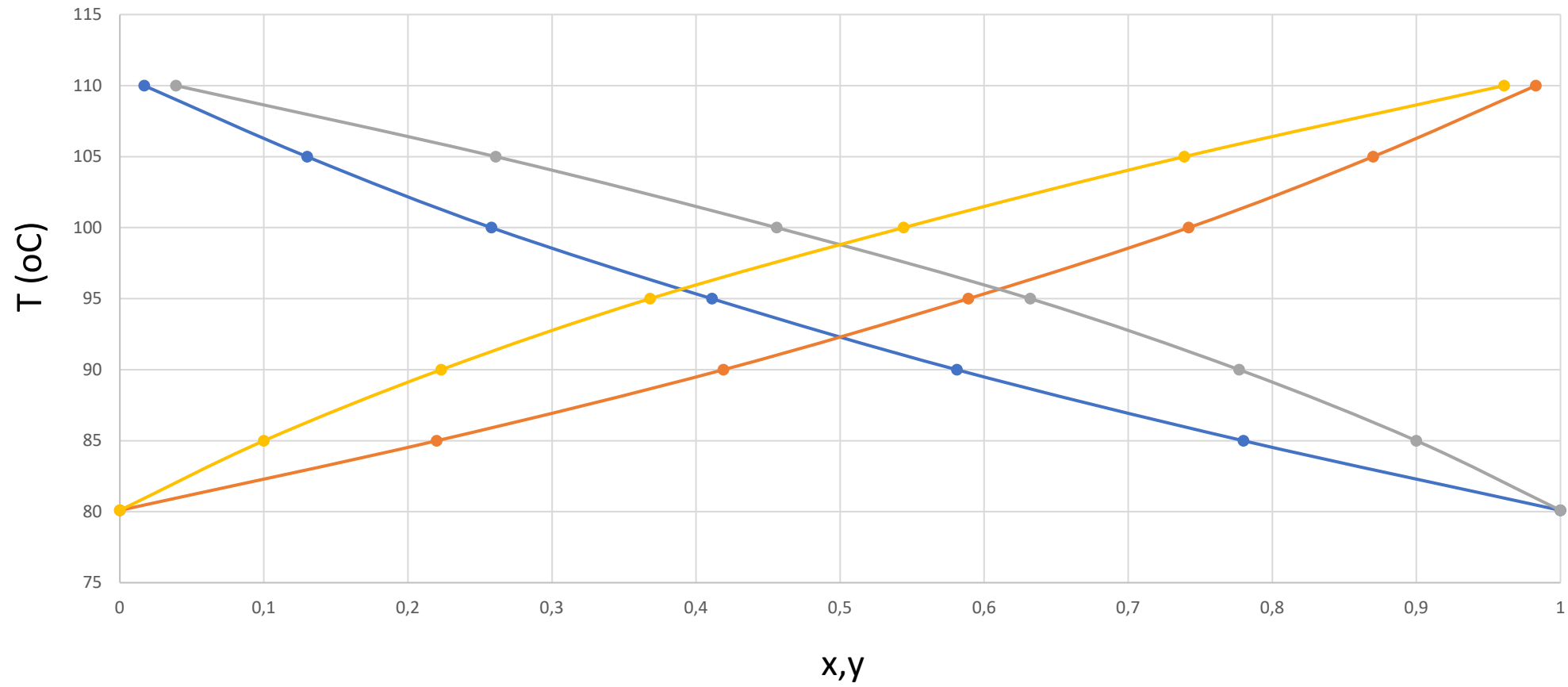
για $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_A^0 = 1344\text{ mmHg}$, $P_B^0 = 557\text{ mmHg}$

$$x_A = \frac{P - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0} = \frac{760 - 557}{1344 - 557} = 0.258 \text{ και } x_B = 1 - x_A = 0.742$$

$$y_A = \frac{P_A^0(P - P_B^0)}{P(P_A^0 - P_B^0)} = \frac{P_A^0 x_A}{P} = \frac{1344}{760} \times 0.258 = 0.456 \text{ και } y_B = 0.544$$

T (°C)	80.1	85	90	95	100	105	110	110.6
x_A	1	0.780	0.581	0.411	0.258	0.130	0.017	-
x_B	0	0.22	0.419	0.589	0.742	0.870	0.983	-
y_A	1	0.9	0.777	0.632	0.456	0.261	0.039	-
y_B	0	0.1	0.223	0.368	0.544	0.739	0.961	-

Διάγραμμα T – x,γ



Παράδειγμα 2

Να κατασκευαστεί το διάγραμμα ισορροπίας για μίγμα η-πεντάνιο και η-επτάνιο σε $P = 45 \text{ psi}$ ($1 \text{ psi} = 0.068 \text{ bar}$).

- Βάσει συντελεστών κατανομής (K_A και K_B)
- Βάσει των τάσεων ατμών (P_A^0 και P_B^0), αν ισχύει ο νόμος Raoult.

Θα χρειαστούμε:

$$y_A = \frac{K_A - K_A K_B}{K_A - K_B} \quad (1)$$

$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} \quad (2)$$

$$x_B = 1 - x_A = \frac{K_A - 1}{K_A - K_B} \quad (3)$$

$$y_B = 1 - y_A \quad (4)$$

Πρέπει να προσδιορίσουμε την θερμοκρασιακή περιοχή που θα εργαστούμε από το διάγραμμα τάσης ατμών διάφορων ουσιών έναντι της θερμοκρασίας και από το διάγραμμα των συντελεστών K_i με την θερμοκρασία για δεδομένη πίεση.

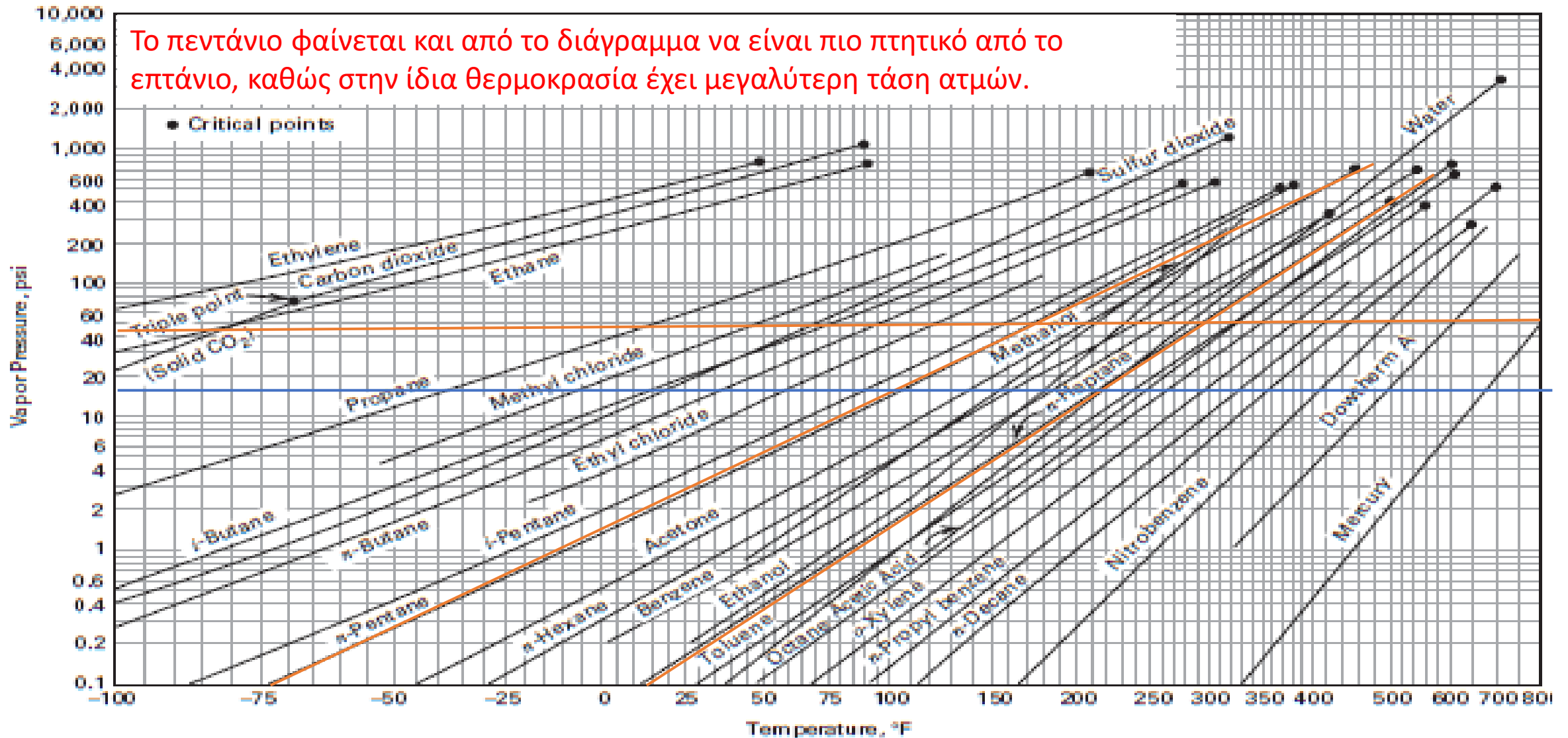


Figure 2.1 Vapor pressure of some common industrial chemicals.

α) Αφού το πεντάνιο είναι πιο πτητικό από το επτάνιο τότε $K_A > K_B$ και $K_A - K_B > 0$ (5). Από τις σχέσεις (2) και (3) με την βοήθεια της (5) βλέπουμε ότι:

$$x_A = \frac{1-K_B}{K_A-K_B} \quad (2)$$

$$x_B = 1 - x_A = \frac{K_A-1}{K_A-K_B} \quad (3)$$

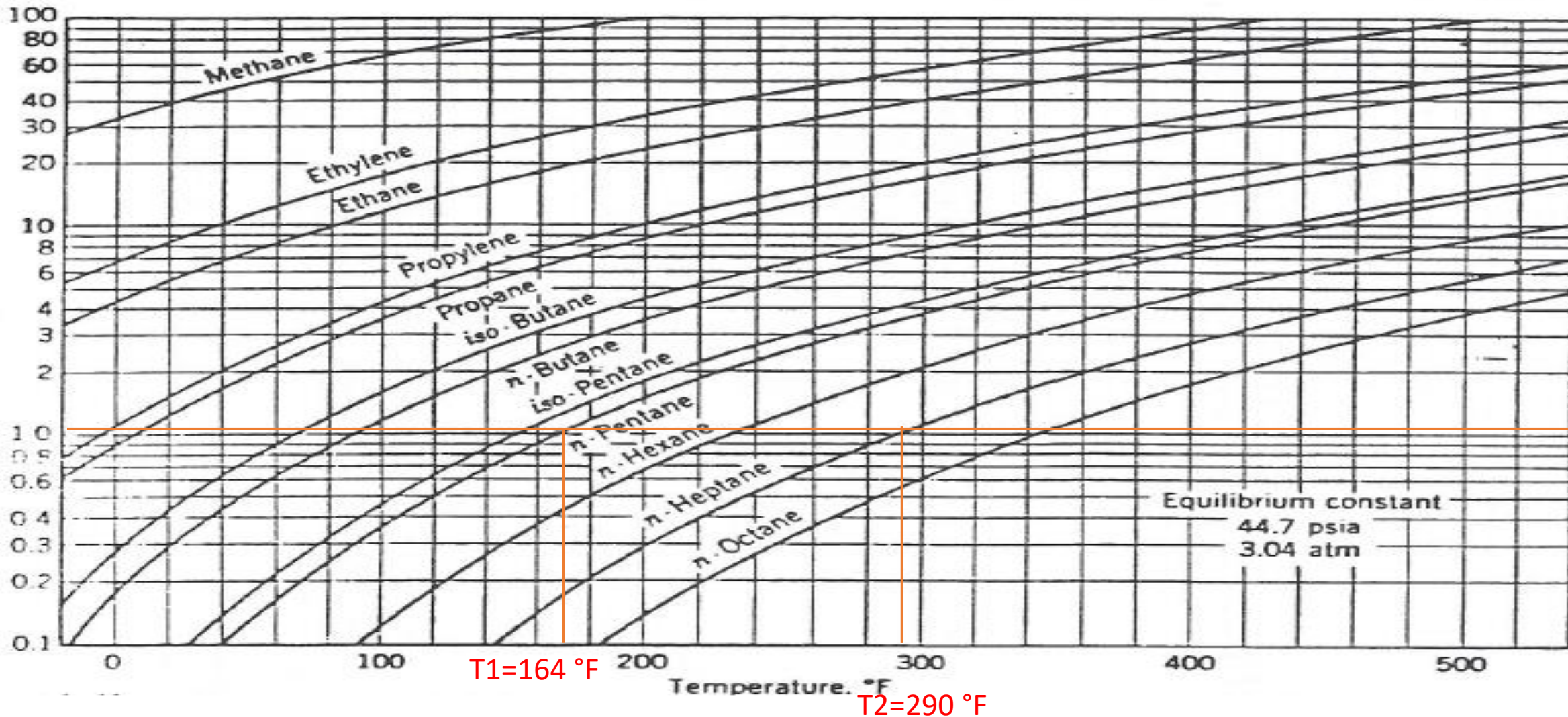
Με x_A και x_B να είναι γραμμομοριακά κλάσματα πάντα μεταξύ 0 και 1.

$1 - K_B > 0 \rightarrow K_B < 1$ για το μη πτητικό συστατικό

$K_A - 1 > 0 \rightarrow K_A > 1$ για το πτητικό συστατικό

Πρέπει να προσδιορίσουμε την θερμοκρασιακή περιοχή που θα εργαστούμε από το διάγραμμα τάσης ατμών διάφορων ουσιών έναντι της θερμοκρασίας και από το διάγραμμα των συντελεστών K_i με την θερμοκρασία για δεδομένη πίεση.

(a) At 44.7 psi (308.2 kN/m²) = P



Για $164 < T < 290$ ($^{\circ}\text{F}$) και από τις σχέσεις

$$x_A = \frac{1-K_B}{K_A-K_B} \quad (2)$$

$$x_B = 1 - x_A \quad (3)$$

$$y_A = K_A x_A$$

$$y_B = 1 - y_A \quad (4)$$

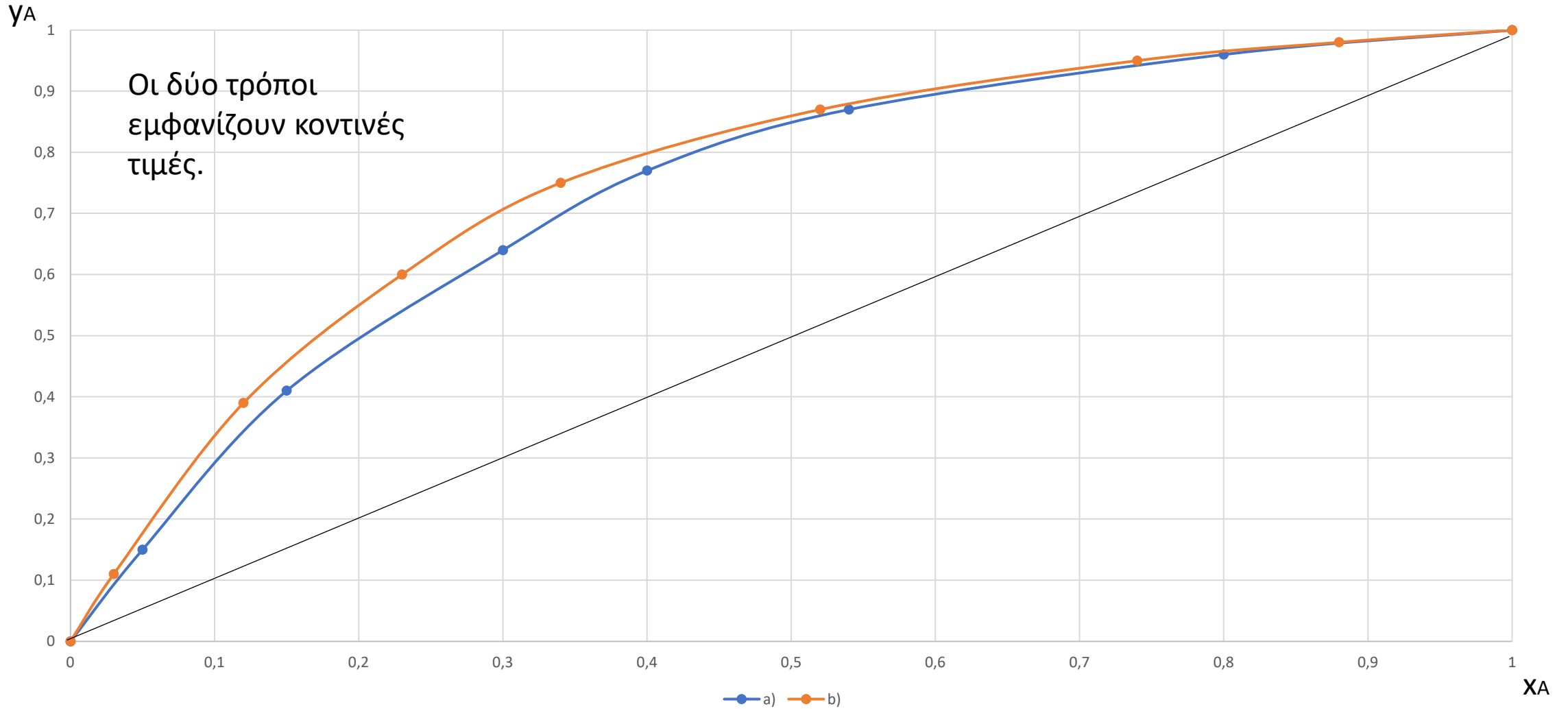
Συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας:

T ($^{\circ}\text{F}$)	165	180	200	220	240	260	280	290
KA	1	1.2	1.6	1.9	2.15	2.7	3.1	3.3
KB	0.16	0.2	0.29	0.39	0.51	0.7	0.89	1
xA	1	0.8	0.54	0.4	0.3	0.15	0.05	0
yA	1	0.96	0.87	0.77	0.64	0.41	0.15	0

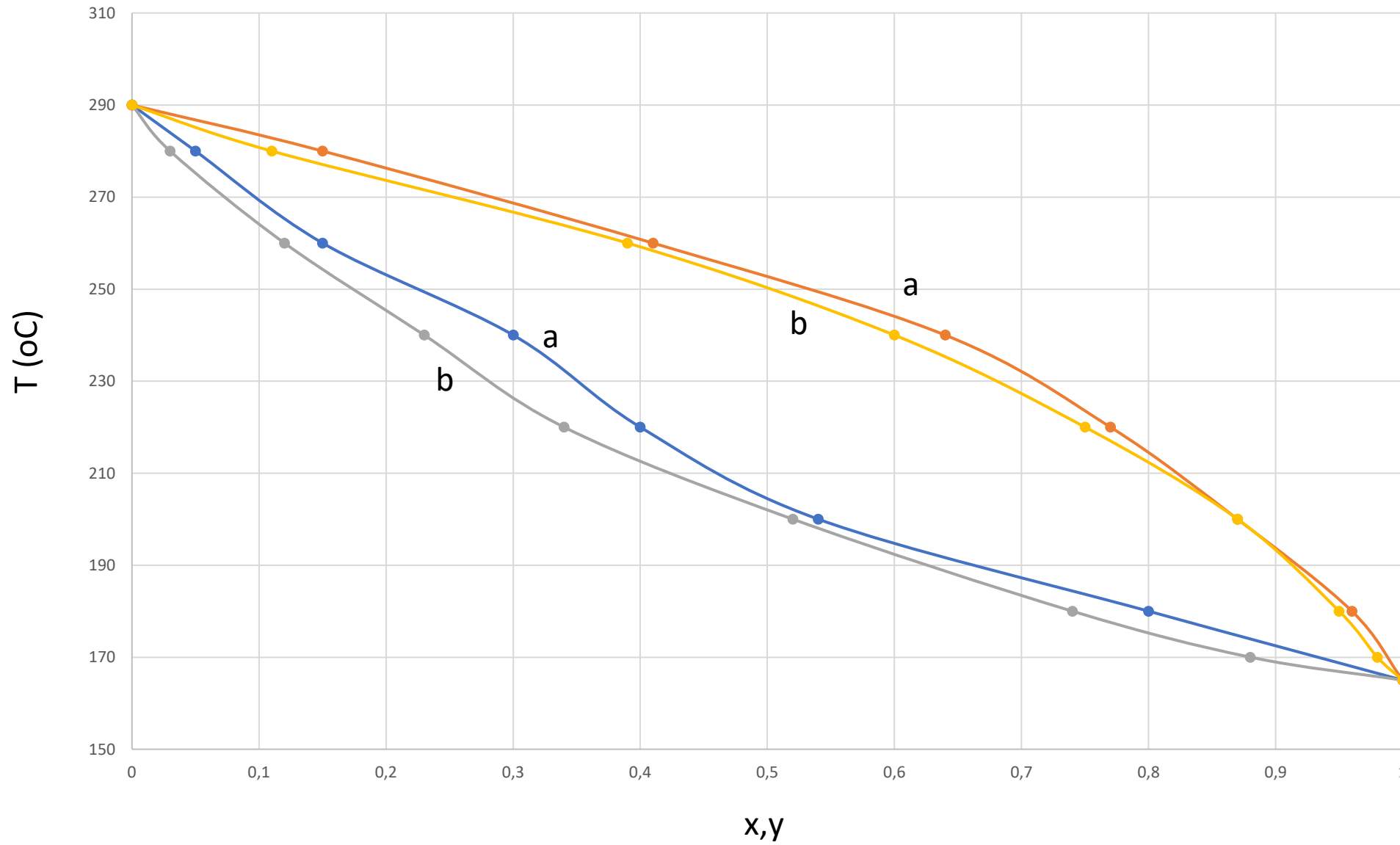
b) Από τις σχέσεις $x_A = \frac{P - P_B^o}{P_A^o - P_B^o}$ και $y_A = \frac{P_A^o x_A}{P}$, για 45 psi από το διάγραμμα τάσης ατμών διάφορων ουσιών έναντι της θερμοκρασίας προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

T (°F)	165	170	180	200	220	240	260	280	290
P_A^o	45	50	58	76	100	120	150	200	210
P_B^o	6.6	7.1	8.8	12	17	23	31	41	46
x_A	1	0.88	0.74	0.52	0.34	0.23	0.12	0.03	0
y_A	1	0.98	0.95	0.87	0.75	0.6	0.39	0.11	0

Διάγραμμα ισοροπίας x_A , y_A



Διάγραμμα T – x, γ



Παράδειγμα 3

Να σχεδιαστεί το διάγραμμα ισορροπίας ιδανικού δυαδικού μίγματος με σχετική πτητικότητα $\alpha_{AB} = 3$.

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{1-y_A}{1-x_A}} = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \longrightarrow y_A(1-x_A) = \alpha_{AB}x_A(1-y_A) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow y_A - x_A y_A = \alpha_{AB}x_A - \alpha_{AB}x_A y_A \longrightarrow x_A y_A (\alpha_{AB} - 1) + y_A = \alpha_{AB}x_A \longrightarrow$$

$$\longrightarrow y_A [x_A (\alpha_{AB} - 1) + 1] = \alpha_{AB}x_A \longrightarrow y_A = \frac{\alpha_{AB}x_A}{1+x_A(\alpha_{AB}-1)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow y_A = \frac{3x_A}{1+2x_A} \quad (1)$$

Για διάφορα x_A υπολογίζω τα y_A από την σχέση (1):

x_A	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
y_A	0	0.25	0.428	0.562	0.66	0.75	0.818	0.875	0.923	0.964	1

Διάγραμμα Ισοροπίας

