

Mieszanki gazów (płynów)

Sposób obliczania (uśredniania) współczynników występujących w równaniach;

Do równania Redlicha- Kwonga – stałe dla mieszanin:

$$b_{miesz} = \sum_i x_i b_i$$
$$a_{miesz} = \left(\sum_i x_i \sqrt{a_i} \right)^2$$

gdzie x jest ułamkiem molowym składnika i.

Parametry pseudokrytyczne – wzory Kaya

$$T_{cm} = \sum_i x_i T_{ci} \qquad p_{cm} = \sum_i x_i p_{ci}$$

⇓

obliczenie parametrów zredukowanych

korzystanie z tablic i wykresów uniwersalnych

Mieszanki gazowe

- średnie wartości współczynnika ściśliwości $Z_m = \sum_i x_i Z_i$

- średnie wartości czynnika acentrycznego $\omega_m = \sum_i x_i \omega_i$

- ciśnienie cząstkowe składnika mieszaniny gazowej $p_i = p x_i$

Równowagi fazowe

- układ fazowy bez zmiany faz:

* wymiennik ciepła bez zmiany stanu skupienia

* rurociąg

- układ ze zmianą fazy i układy wieloskładnikowe

* wymiennik ciepła z odparowaniem

* kolumny rektyfikacyjne i absorpcyjne

* reaktory

* ekstraktory

* i wiele innych

Rodzaje mediów występujących w instalacjach

- gazy i pary

- ciecze jednoskładnikowe

- roztwory

* mieszaniny cieczy

* gazy rozpuszczone w cieczach

* ciała stałe rozpuszczone w cieczach

- zawiesiny

* w cieczach

* w gazach

$$\bar{M} = \sum_i M_i x_i$$

$$\bar{\rho} = \sum_i \frac{n_i M_i}{V}$$

Równowaga termodynamiczna

$$Z = \sum_i n_i Z_i \quad (Z\text{- ogólna funkcja}) \text{ wielkość cząstkowa molowa}$$

Stan, w którym wszystkie siły wymuszające zmianę parametrów stanu układu zerują się.

W stanie równowagi funkcje termodynamiczne (U, H, G) opisujące stan energetyczny układu osiągają minimum.

$$dU=dH=dG=0$$

$$dG=VdP-SdT$$

dla zamkniętego układu dwufazowego $dG=dG_1 + dG_2$

Lotność gazów i cieczy

lotność- aktywność ciśnieniowa; jest potrzebna do obliczania funkcji termodynamicznych, jak entalpia i entropia w stanie nieidealnym i do wyznaczania równowag fazowych;

W praktyce oblicza się współczynnik lotności (fugatywności) Φ dla czystego gazu jest stosunkiem jego lotności do ciśnienia:

$$\Phi = \frac{f}{P}$$

Dla składnika i w mieszaninie – stosunkiem lotności tego składnika do jego ciśnienia parcjalego:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{y_i P}$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} f_i = p_i \quad f_i = \Phi_i P_i$$

dla gazu doskonałego $\Phi=1$

Współczynnik lotności

- stosowany głównie do opisu właściwości gazów, ale można go obliczyć dla dowolnego skupienia
- może być uważany za miarę odchylenia od stanu gazu doskonałego

Obliczanie- współczynnik aktywności ciśnieniowej

$$\text{podstawowe równanie: } \ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp$$

V_i – objętość molowa gazu czystego/ cząstkowa molowa objętość składnika; obliczyć na podstawie odpowiedniego równania stanu!

Obliczanie na podstawie współczynnika ściśliwości

$$V_i = Z \frac{RT}{p} \quad \ln \Phi_i^0 = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \Phi(T_r, P_r)$$

Φ_i^0 - współczynnik aktywności ciśnieniowej czystego gazu rzeczywistego

$$V_i^{gaz_doskonko} = \frac{RT}{P}$$

Lotność cieczy

lotność f_i^L składnika i w fazie ciekłej jest odniesiona do zawartości tego składnika w cieczy (ułamek molowego) przez następujące korelacje:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{0L}$$

a_i – aktywność składnika i

γ_i – współczynnik aktywności składnika i

f_i^{0L} – lotność składnika i w stanie standardowym w temperaturze mieszaniny dla arbitralnie wybranego ciśnienia i składu

Równowaga fazowa substancji – rodzaje równowag

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{aq} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

*ciecz-para

*ciało stałe-para

*ciecz-ciało stałe

Równowagi fazowe

ciecz – para

kryterium równowagi termodynamicznej w mieszaninie wieloskładnikowej: $f_i^V = f_i^L$,

f_i^V - faza gazowa (para), f_i^L - faza ciekła

dla fazy gazowej: $\Phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P}$

dla fazy ciekłej: $f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{0L}$

f- lotność

f_i^{0L} - lotność w stanie standardowym

x_i - ułamek molowy składnika i w fazie ciekłej

y_i - ułamek molowy składnika i w fazie gazowej

Φ_i zależy od T, P

gdy nie mieszanina wieloskładnikowa, to też od ułamków molowych!

gdy $p \rightarrow 0$ to $\Phi_i \rightarrow 1$ dla wszystkich składników, dlatego dla małych ciśnień często przyjmuje się, że współczynnik lotności jest równy jedności;

fugatywność czystego gazu = ciśnienie dla bardzo niskich ciśnień

fugatywność w mieszaninie = ciśnienie parcjalne

fugatywność ma wymiar ciśnienia

używa się współczynnika fugatywności $\Phi_i = \frac{f_i}{P}$, $\bar{\Phi}_i = \frac{\bar{f}_i}{P y_i}$

Rodzaje komponentów

-od rodzaju komponentów zależą równania stanu wiążące parametry stanu

*dla składników czystych $F(P,V,T)=0$

*dla roztworów $F(P, V, T, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$

-gazy doskonałe

*zerowa objętość cząstek

*brak oddziaływań między cząstkami $PV = RT$

-gazy rzeczywiste

*równanie van der Waalsa

Rodzaje roztworów

-roztwory doskonałe

*mieszanki gazowe (też przy dużym ciśnieniu)

1) ułamek objętości jest taki sam jak objętość czystego składnika w tej samej T i P

2) ciekłe mieszanki bardzo podobnych substancji

Interpretacja molekularna roztworu doskonałego

Mieszanka, w której właściwości różnych cząstek (oddziaływania i entropie) są takie same.

Bliskie doskonałości: benzen + toluen, $H_2O + D_2O$

Duże odchylenia od doskonałości: $H_2O +$ etanol

*spełniają prawa:

1) Lewisa- Randała $\bar{f}_i = x_i f_i$

2) Amagata $V = \sum_i n_i V_i$

3) Raulta $p_i = y_i p = x_i p_{cz} = x_i V p_i$

*roztwory doskonałe mogą tworzyć gazy nie będące gazami doskonałymi

$V_i = V_i^0$ - czysty składnik

$\Phi_i(T, p, x_i) \cong \Phi_i^0(T, p)$

PRZYKŁAD

Wyznaczyć aktywność ciśnieniową azotu w $T=1000K$, $p=10^8 Pa$, przyjmując, że spełnia równanie stanu

$pV = RT + bp$, gdzie $b = 39 \frac{cm^3}{mol}$ dla 1000K, niezależnie od ciśnienia.

$$V = \frac{RT}{p} + b$$

$$\ln \Phi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad \ln \Phi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{RT}{p} + b - \frac{RT}{p} \right) dp \quad \ln \Phi = \frac{1}{RT} \int_0^p b dp$$

$$\ln \Phi = \frac{bp}{RT} = \frac{39 \times 10^{-6} \times 10^8}{8,314 \times 1000} = 0,4691 \Rightarrow \Phi_{N_2} = 1,599$$

$$f_{N_2} = \Phi p = 1,599 \times 10^8 Pa \approx 1,6 \times 10^8 Pa$$

Metoda UNIQUAC i UNIFAC

dają dobre przybliżenie równowagi fazowej ciecz – para i ciecz – ciecz dla układów dwu- i wieloskładnikowych, które zawierają nieelektrolity (wodę, aminy, alkohole, ketony, estry, węglowodory...)

UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R,$$

γ_i^c - część kombinatoryczna

γ_i^R - część resztkowa

molowa nadmiarowa entalpia swobodna to suma dwóch wielkości:

-kombinatorycznej (różnica rozmiarów i powierzchni cząstki)

-resztkowej (oddziaływanie sił międzycząsteczkowych)

UNIFAC

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{i} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k$$

część kombinatoryczna używana bezpośrednio

Równowagi fazowe

najprostsze fazy: stany skupienia

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$$

Równowaga rozpuszczania ciał stałych

roztwór nasycony, rozpuszczalność

Równowaga rozpuszczania cieczy

-o nieograniczonej rozpuszczalności

-o ograniczonej rozpuszczalności- mieszaniny

Inne:

-równowaga absorpcyjna (absorpcja- definicja)

-proces ekstrakcji (ekstrakcja- definicja)