# RAVNOTEŽA: KAPLJEVINA-PARA DVOKOMPONENTNOG SUSTAVA KAD ISPARAVAJU OBJE KOMPONENTE

Pretpostavka: komponente A i B se potpuno miješaju (npr. aceton +voda)

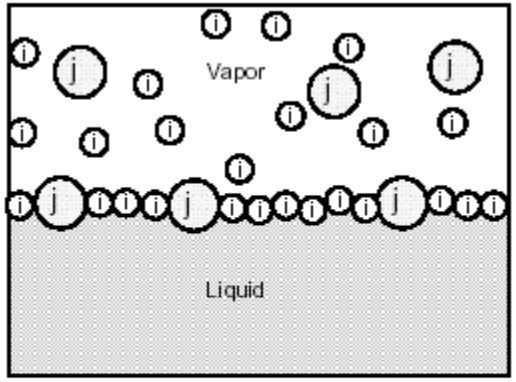



Figure 2. Molecular representation of a binary gas-liquid system.

Koliko varijabli moramo zadati da bi sustav bio definiran?

GIBBSOVO PRAVILO FAZA

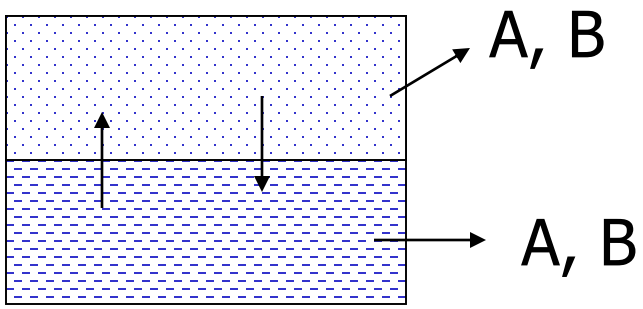
$$S = K + 2 - F$$

1. $T << T_v$ $\rightarrow$dvokomponentni, jednofazni sustav

$$S = 2 + 2 - 1 = 3$$

p, T, $x_A$

2. Područje isparavanja →dvokomponentni, dvofazni sustav




$$S = 2 + 2 - 2 = 2$$

p, $x_{A,}$ T=konst Dijagram tlaka pare

T, $x_A$ p=konst. Dijagram vrenja

Kako se mijenja tlak para smjese ovisno o sastavu ako imamo dvije komponente s različitim tlakom para?

Pretpostavka: Idealna smjesa

(molekule sličnih svojstava)

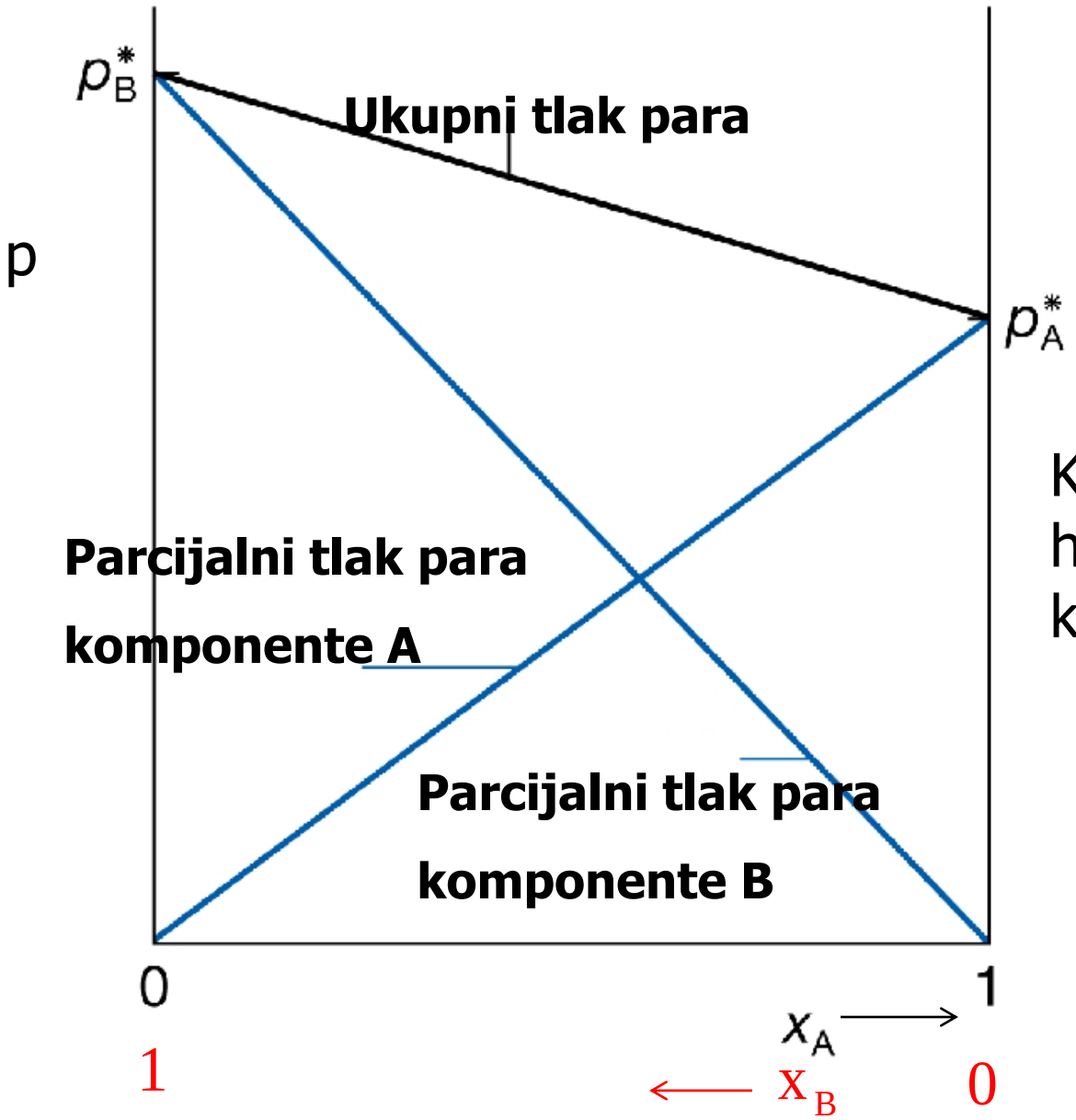
Npr. klorbenzen-brombenzen

toluen-aceton

T=konst.

$$p_A = x_A^{/} \cdot p_A^*$$

$$p_B = x_B^{/} \cdot p_B^*$$




Komponenta B je hlapivija od komponente A

**Parcijalni tlak para pojedine komponente (za idealnu smjesu dviju kapljevina koje isparavaju):**

$$p_A = x'_A \cdot p^*_A$$

$$p_B = x'_B \cdot p^*_B$$

**Ukupni tlak para:**

$$p = p_A + p_B = x'_A \cdot p^*_A + x'_B \cdot p^*_B$$

$$x'_A = (1 - x'_B)$$

$$p = (1 - x'_B)\, p^*_A + x'_B \cdot p^*_B = p^*_A - x'_B \cdot p^*_A + x'_B \cdot p^*_B$$

$$p = p^*_A + x'_B (p^*_B - p^*_A)$$

## SASTAV KAPLJEVINE I PARE U RAVNOTEŽI

**Molarni udio pojedine komponente u pari (Dalton-ov zakon):**

$$x_A'' = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{x_A' \cdot p_A^*}{p_A + p_B}$$

$$x_B'' = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{x_B' \cdot p_B^*}{p_A + p_B}$$

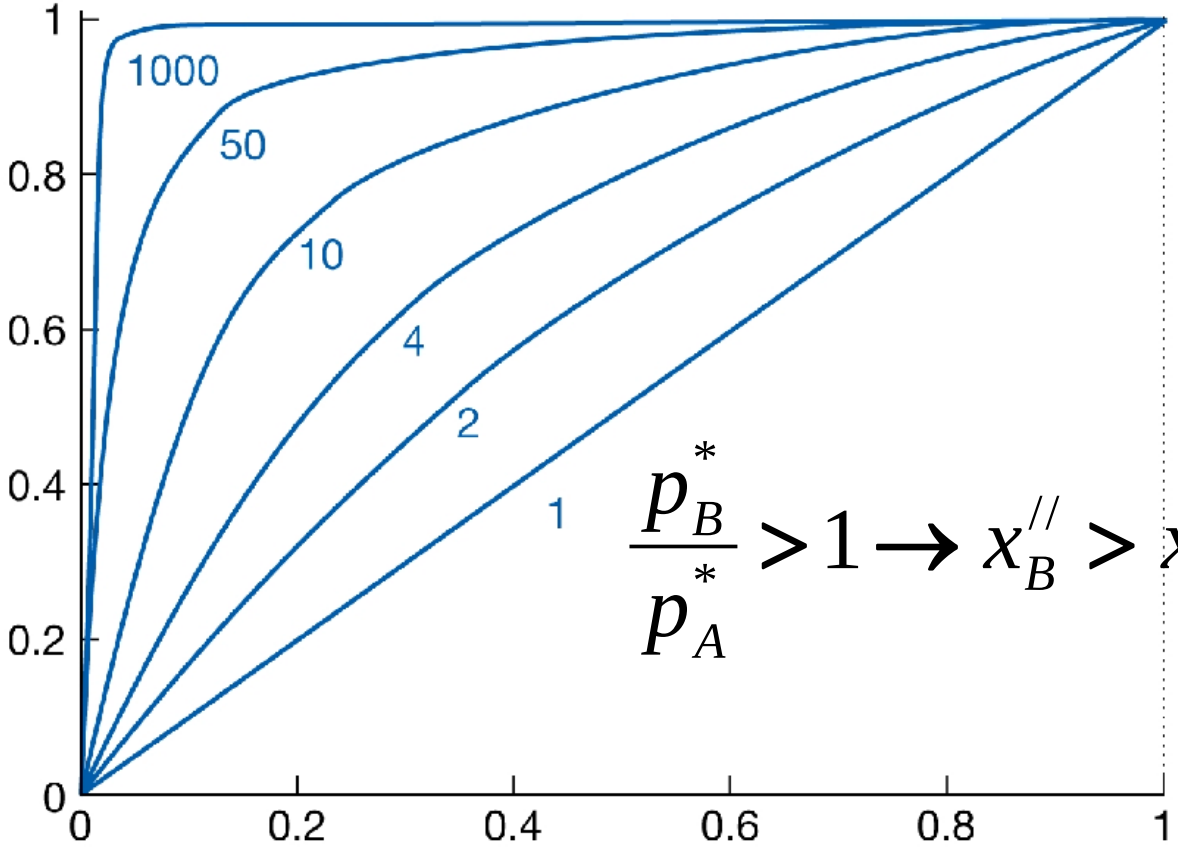
**Omjer molarnih udjela komponenti u parnoj fazi:**

$$\frac{x_A''}{x_B''} = \frac{x_A'}{x_B'} \cdot \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

U slučaju:

$$p_A^* = p_B^*$$

sastav parne faze bio bi jednak sastavu kapljevite faze



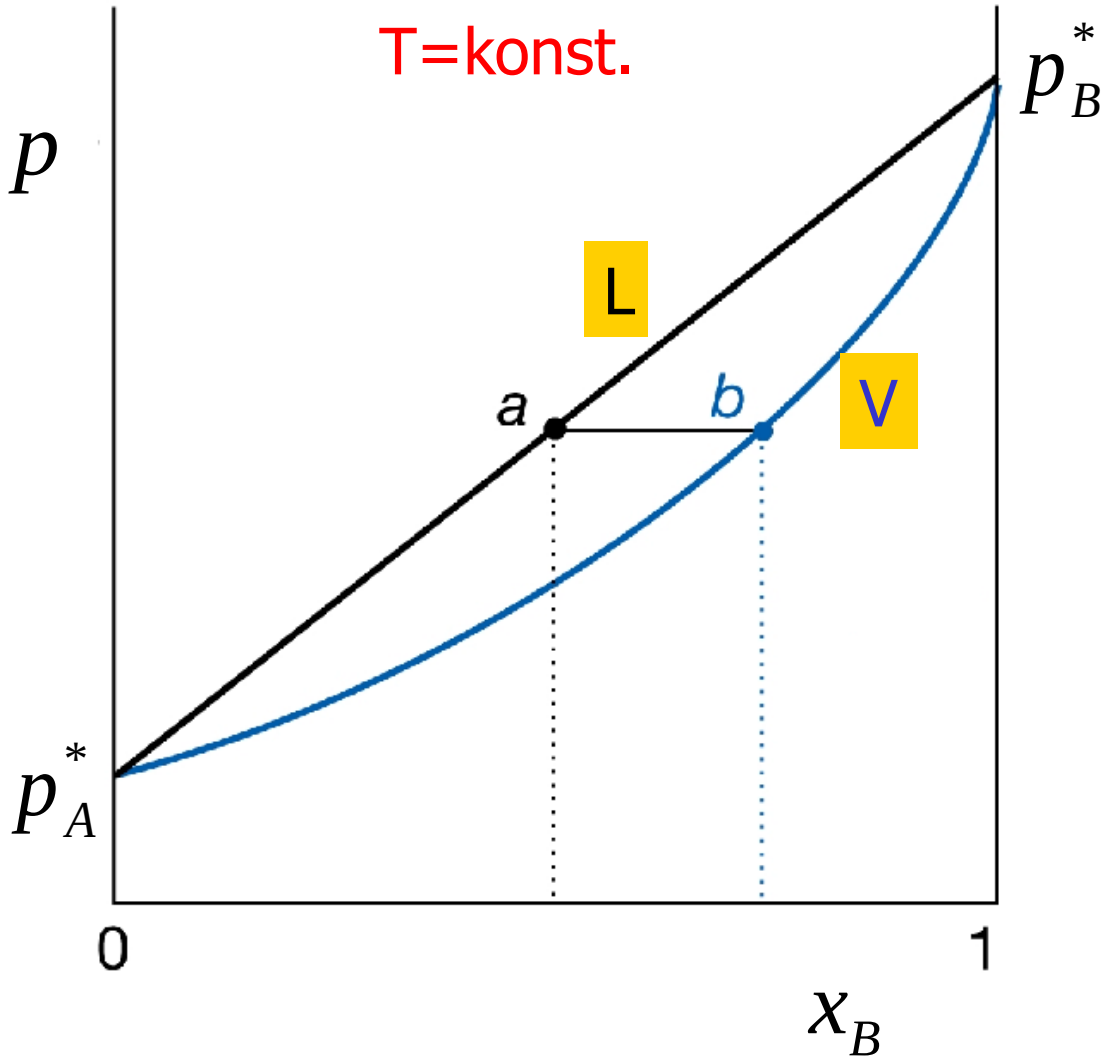

$$\frac{p_B^*}{p_A^*} > 1 \rightarrow x_B^{//} > x_B^{/}$$

$$x_B^{//} = \frac{x_B^{/} \cdot p_B^*}{p_A^* + x_B^{/}(p_B^* - p_A^*)}$$

**Ako A ne isparava:**

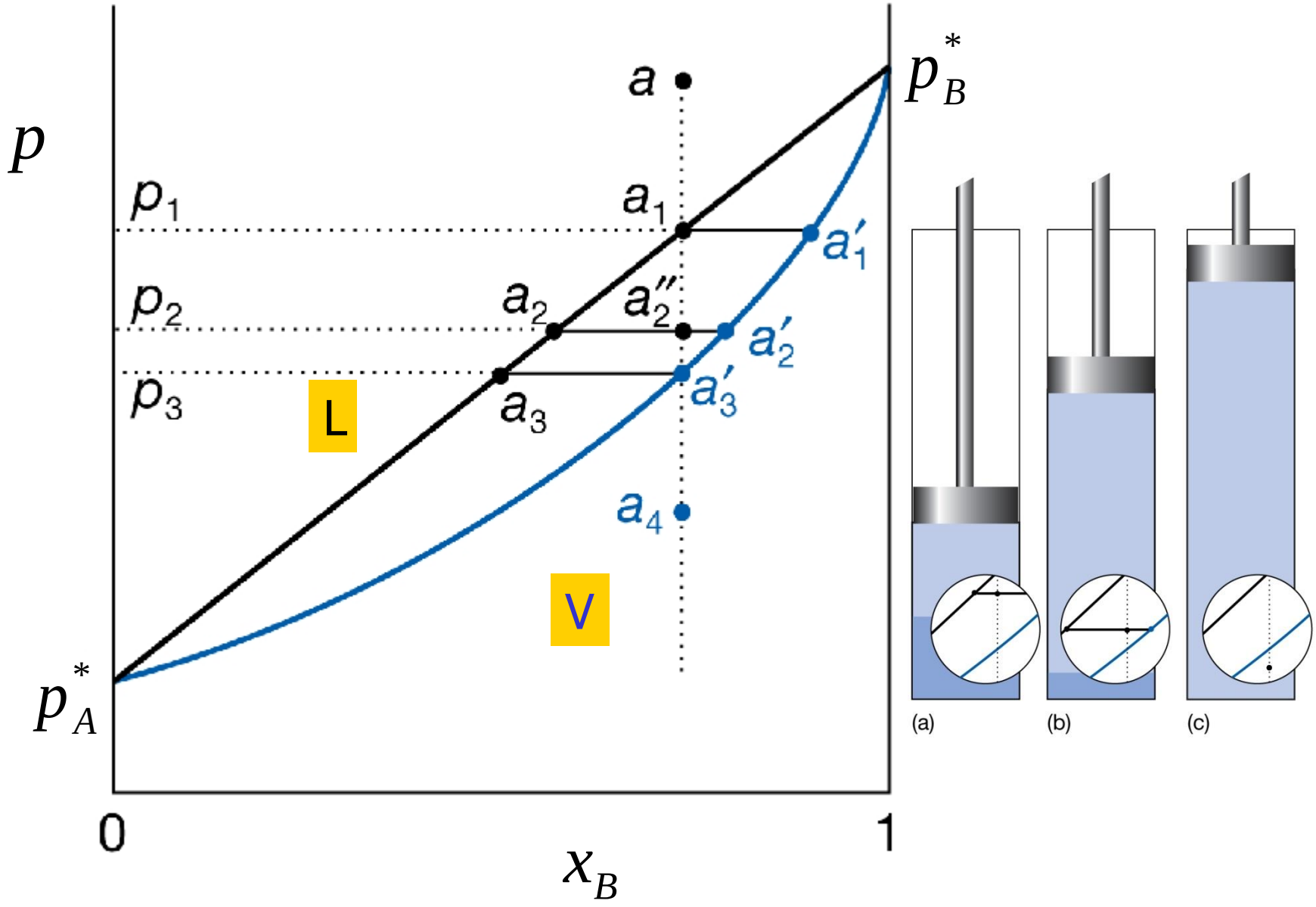
**$p_A^* = 0 \rightarrow x_{A''} = 0$ ($x_{B''} = 1$ )**

**Para koja nastaje iznad kapljevine bogatija je hlapivijom komponentom- para i kapljevina su različitog sastava**

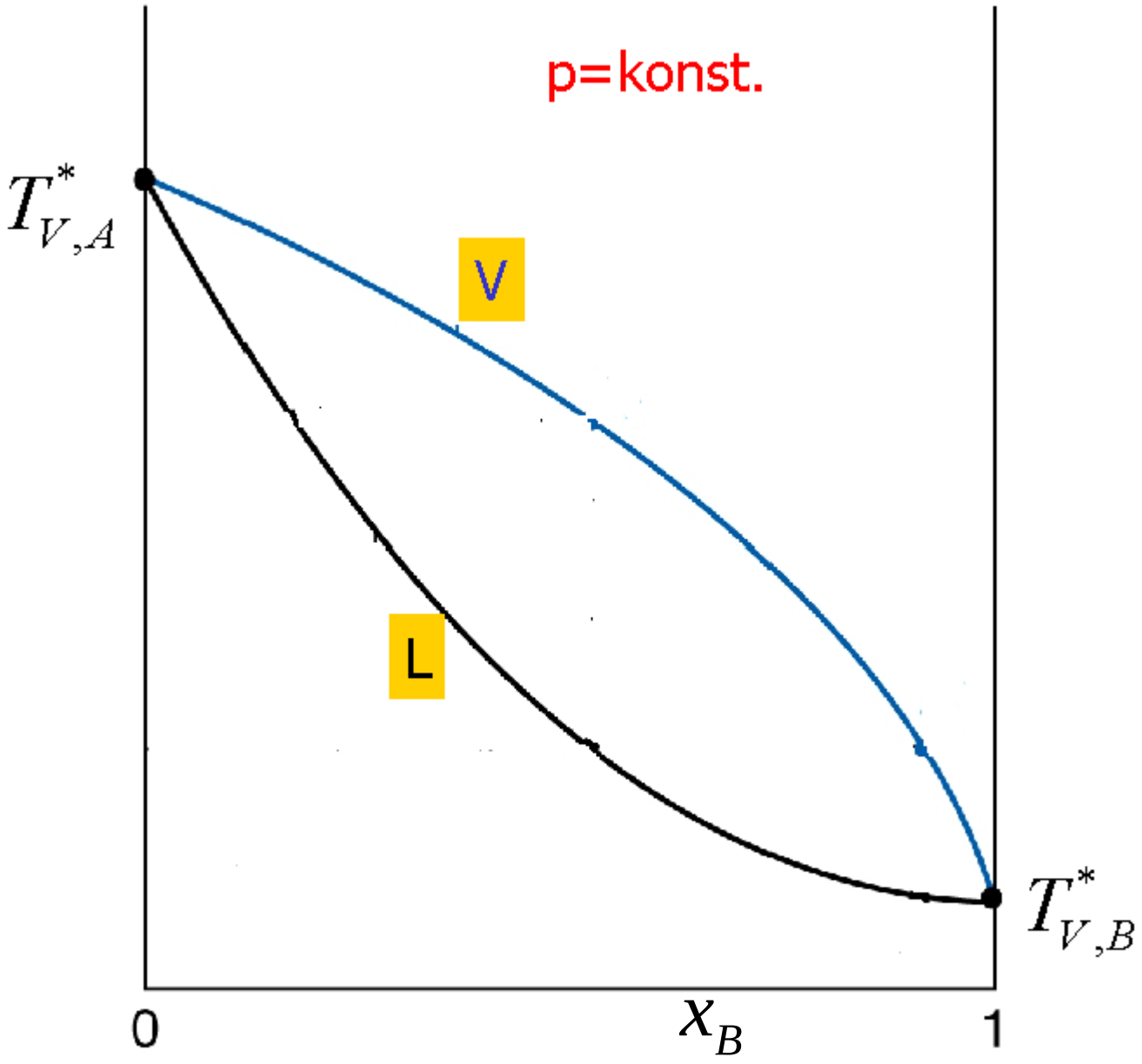



L-ovisnost tlaka pare o sastavu kapljevine

V-ovisnost tlaka pare o sastavu parne faze


p
$p_B^*$
$p_A^*$
a
$a_1$
$a_2$
$a_3$
$a_4$
$a_1'$
$a_2''$
$a_2'$
$a_3'$
$p_1$
$p_2$
$p_3$
L
V
0
1
$x_B$
(a)
(b)
(c)

# DIJAGRAM VRENJA



p=konst.

$T^*_{V,A}$

V

L

$a_2$

$a'_2$

$a_3$

$a'_3$

$a_1$

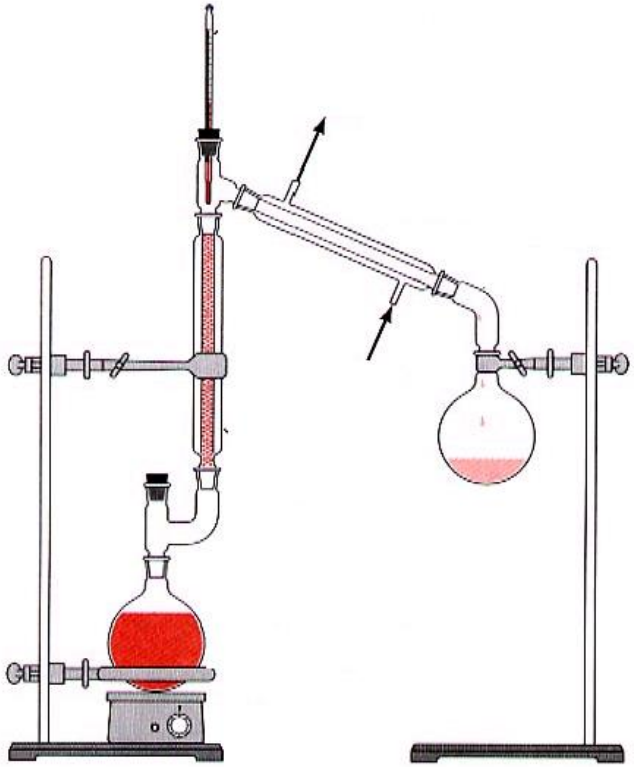
$a_4$

$T^*_{V,B}$

0

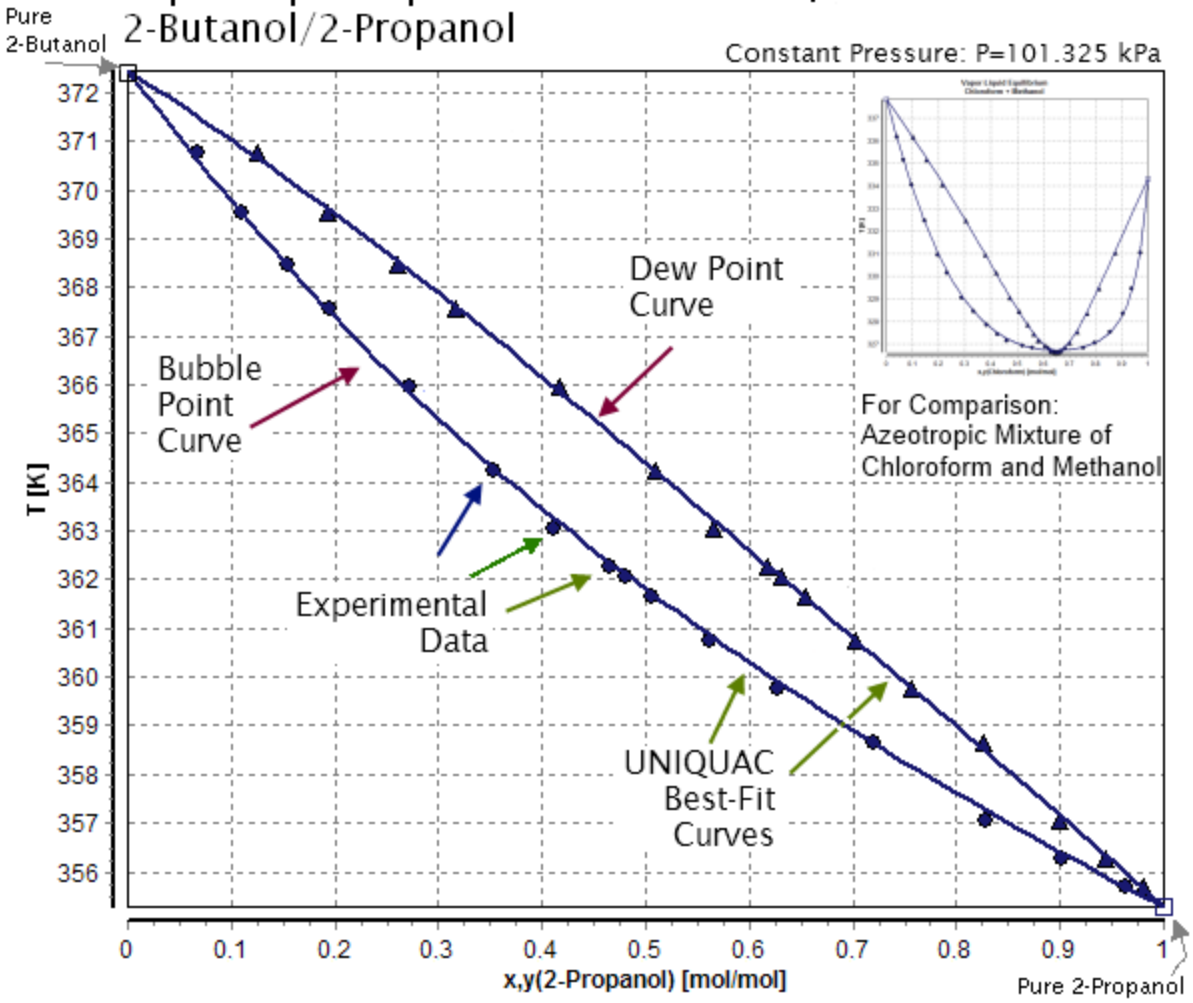
1

$x_B$

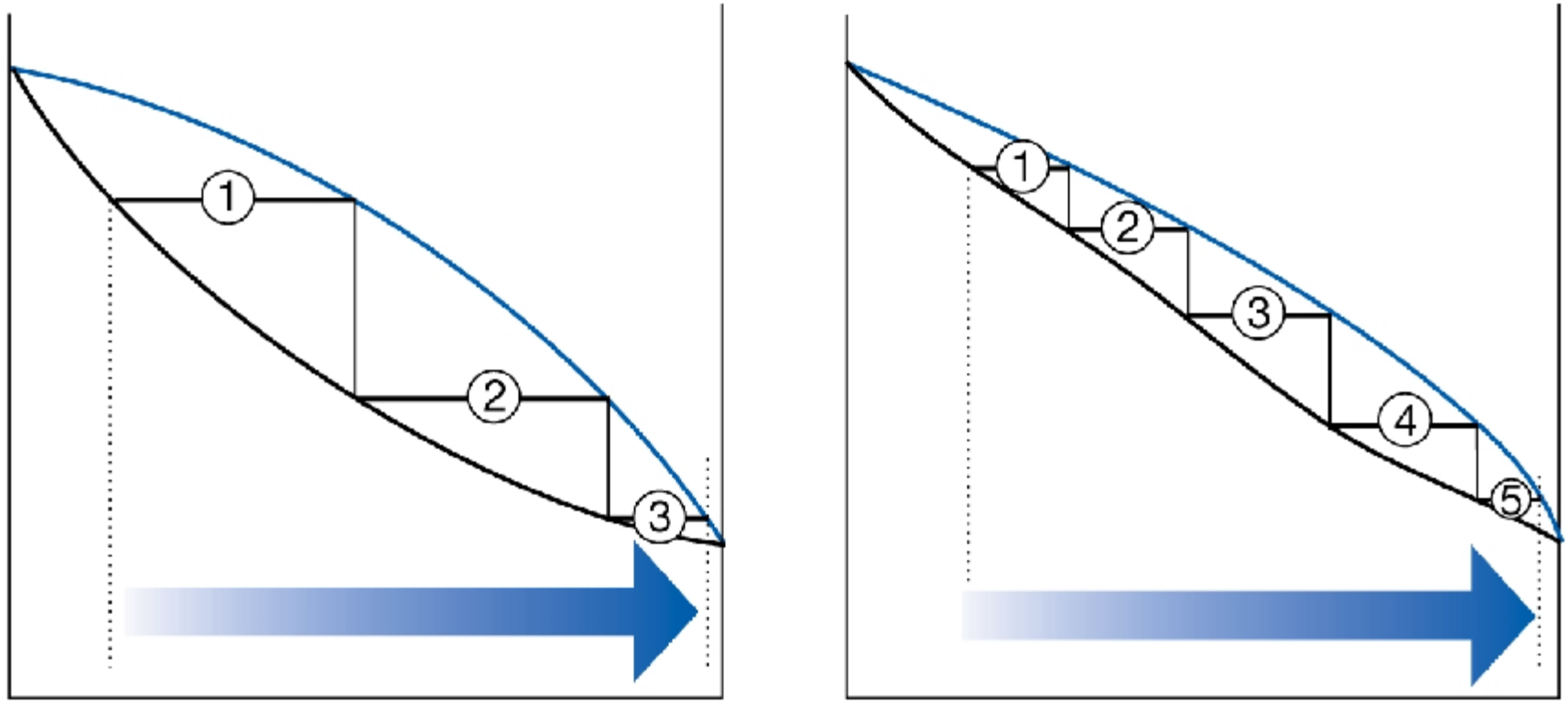




# Vapor-Liquid Equilibrium of a Zeotropic Mixture 2-Butanol/2-Propanol

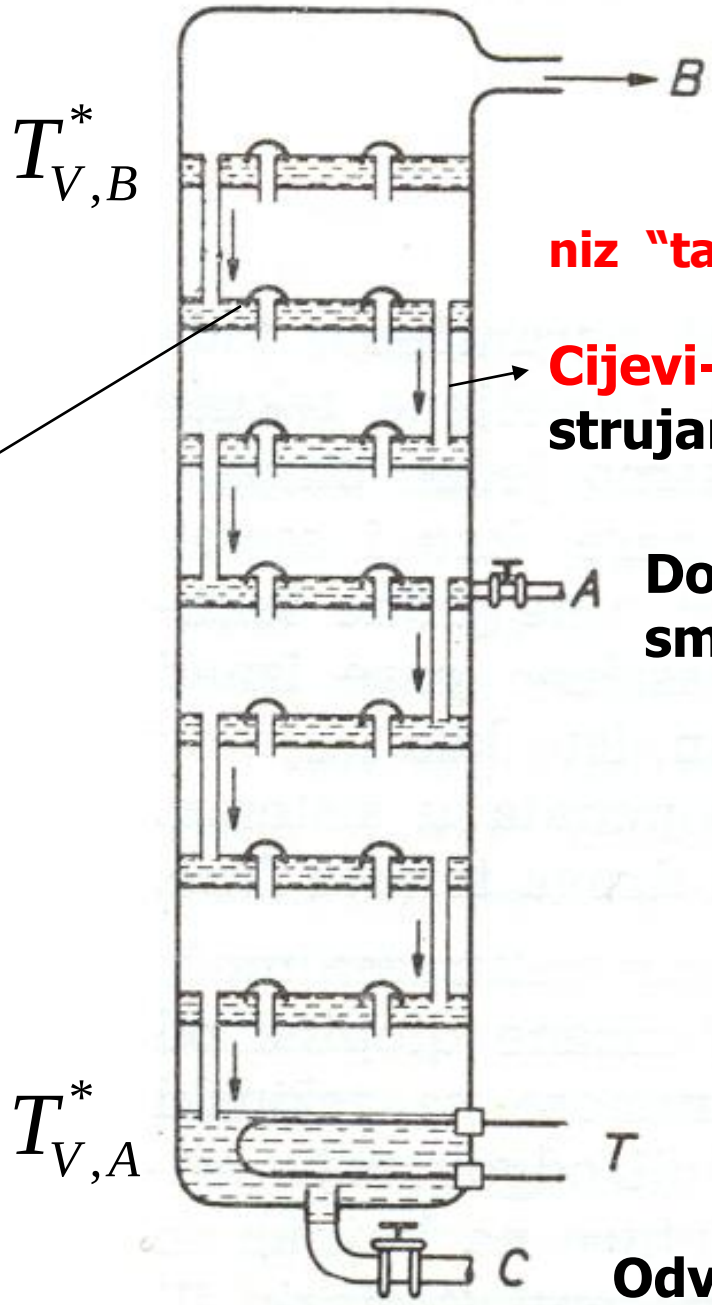



Experimental Data from Dortmund Data Bank
Original Source: Tamir A., Wisniak J., J.Chem.Eng.Data, 20(4), 391-392, 1975




DIJAGRAM VRENJA POKAZUJE KOLIKO TREBA PROVESTI ODVOJENIH DESTILACIJA KAKO BI POSTIGLI ODREĐENI STUPANJ SEPARACIJE KOMPONENTA SMJESE

# Destilacijska kolona




$T^*_{V,B}$

$T^*_{V,A}$

**Odvođenje hlapivije komponente**

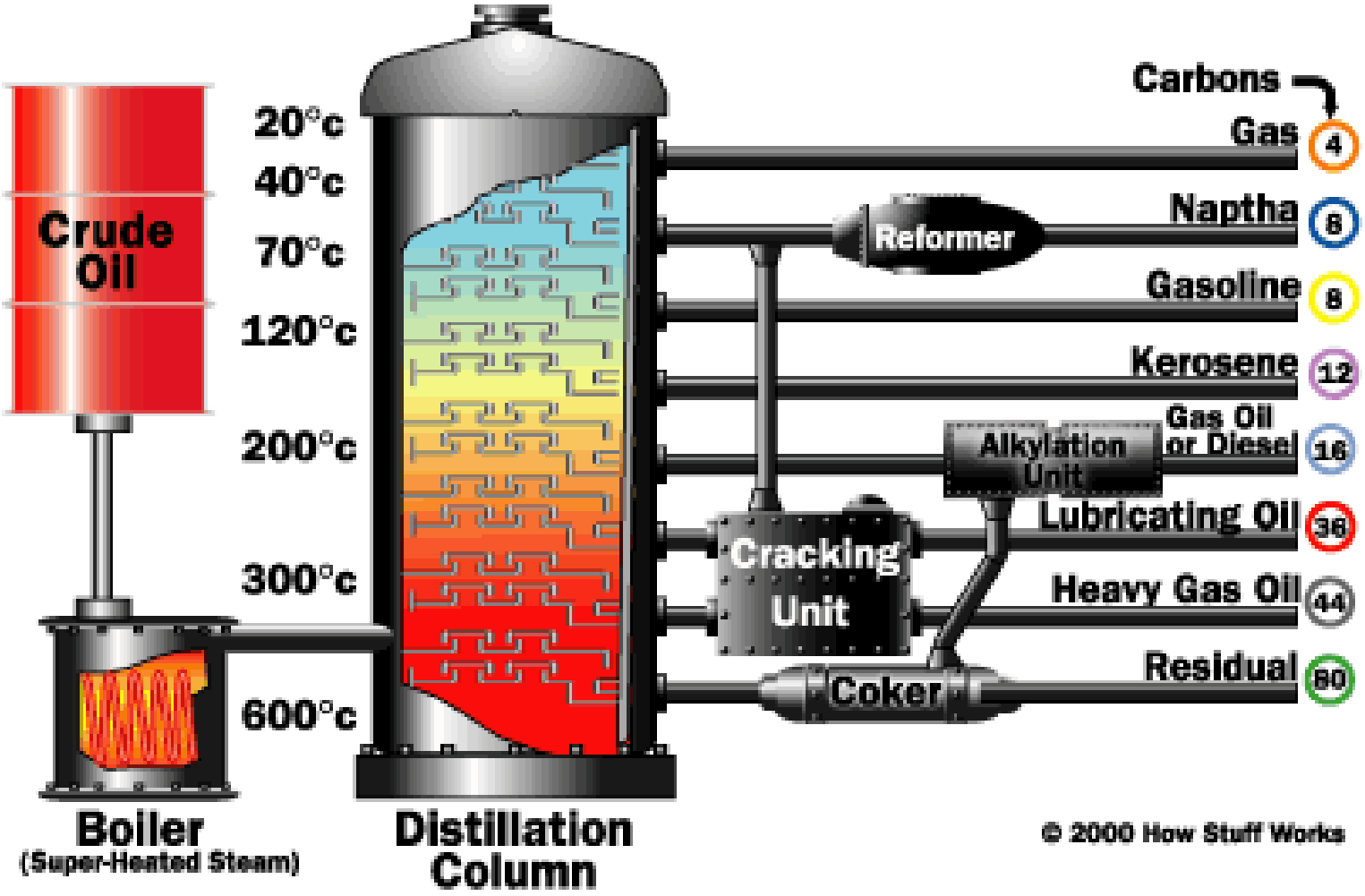
**niz "tavana"**

**Cijevi- "preljevi"- strujanje kondenzata**

**Dovod početne smjese**

**Otvori- "zvona"- strujanje pare**

**Odvođenje manje hlapive komponente**




Kod rektifikacije nafte-na različitim tavanima – različiti produkti

Na svakom tavanu uspostavlja se ravnoteža između kapljevine i pare

Uvjet ravnoteže za svaki tavan (osim za najgornji i najdonji):

$$d\overline{G}^{//}_{m,A} = d\overline{G}^{/}_{m,A}$$

$$d\overline{G}^{//}_{m,A} = \overline{V}^{//}_{m,A}dp - \overline{S}^{//}_{m,A}dT + RTd\ln a^{//}_{A}$$

$$d\overline{G}^{/}_{m,A} = \overline{V}^{/}_{m,A}dp - \overline{S}^{/}_{m,A}dT + RTd\ln a^{/}_{A}$$

$$\overline{V}^{//}_{m,A}dp - \overline{S}^{//}_{m,A}dT + RTd\ln a^{//}_{A} = \overline{V}^{/}_{m,A}dp - \overline{S}^{/}_{m,A}dT + RTd\ln a^{/}_{A}$$

Pretpostavka: T=konst. , dT=0

→ Ovisnost tlaka para o sastavu

$$\bar{V}_{m,A}^{//}dp + RTd\ln a_A^{//} = \bar{V}_{m,A}^{/}dp + RTd\ln a_A^{/}$$

$$(\bar{V}_{m,A}^{//} - \bar{V}_{m,A}^{/})dp = RTd\ln\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}$$

Pretpostavke Clausius-a:

$\bar{V}_{m,A}^{//} >> \bar{V}_{m,A}^{/} \rightarrow \bar{V}_{m,A}^{/}$ možemo zanemariti

$$\bar{V}_m^{//} \approx \frac{RT}{p}$$

$$RT\frac{dp}{p} = RTd\ln\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}$$

$$d\ln p = d\ln\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}} \qquad \int$$

$$\int_{p_A^*}^{p} d\ln p = \int_{\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}=1}^{\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}} d\ln\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}$$

$$\ln\frac{p}{p_A^*} = \ln\frac{a_A^{/}}{a_A^{//}}$$

$$p = \frac{a_A^{/}}{a_A^{//}} p_A^*$$

Pretpostavka: p=konst. ,  dp=0

Ovisnost vrelišta o sastavu

$$\bar{V}_{m,A}^{//}dp - \bar{S}_{m,A}^{//}dT + RTd\ln a_A^{//} = \bar{V}_{m,A}^{/}dp - \bar{S}_{m,A}^{/}dT + RTd\ln a_A^{/}$$

$$(\bar{S}_{m,A}^{//} - \bar{S}_{m,A}^{/})dT = RTd\ln\frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}$$

$$\Delta S_{isp} = \frac{\Delta H_{isp}}{T_V}$$

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_V}dT = RTd\ln\frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}$$

$$T \approx T_V$$

$$dT = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}} d \ln \frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}$$

$$\int_{T_{V,A}^*}^{T_V} dT = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}} \int_{\frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}=1}^{\frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}} d \ln \frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}$$

$$(T_V - T_{V,A}^*) = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}} \ln \frac{a_A^{//}}{a_A^{/}}$$

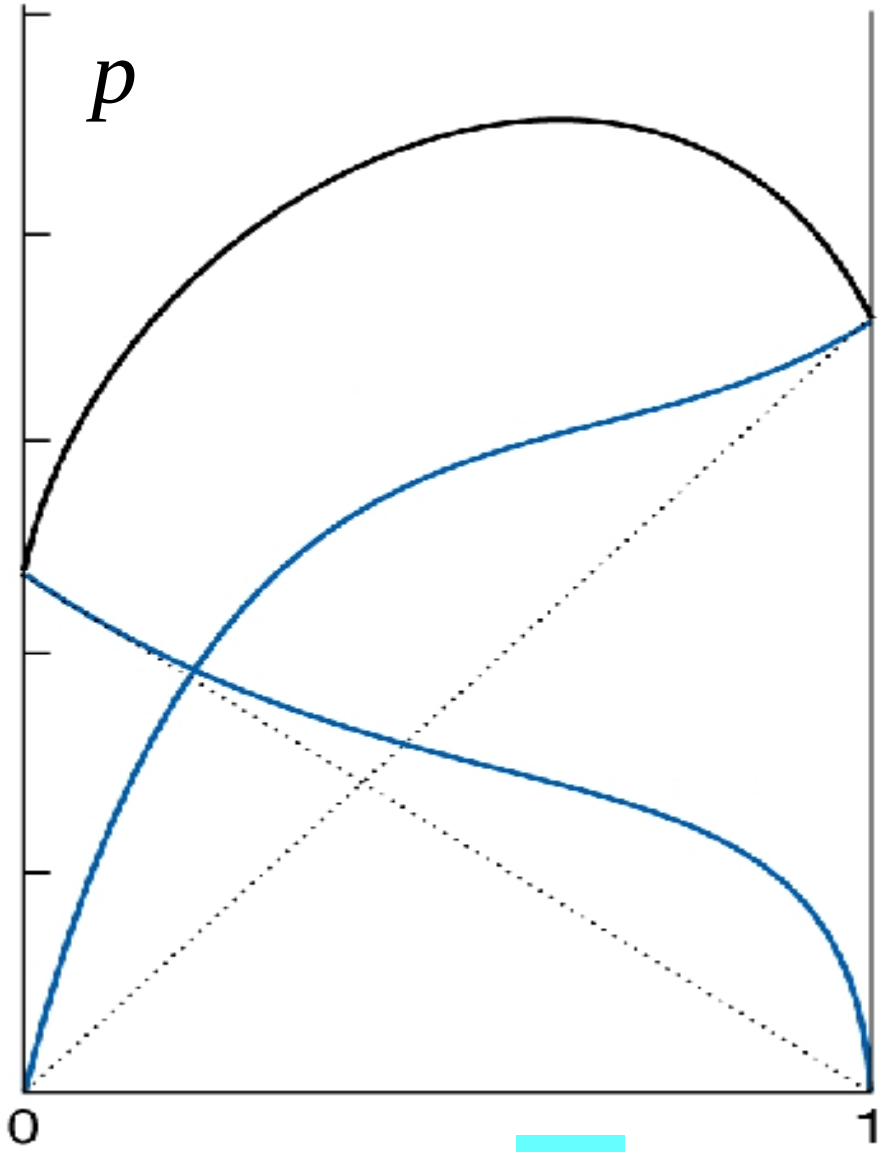
Poznavajući sastav kapljevite smjese i vrelište možemo izračunati sastav pare

## Neidealne kapljevite smjese

-pokazuju POZITIVNO ili NEGATIVNO odstupanje tlaka para od RAOULTOV-OG ZAKONA

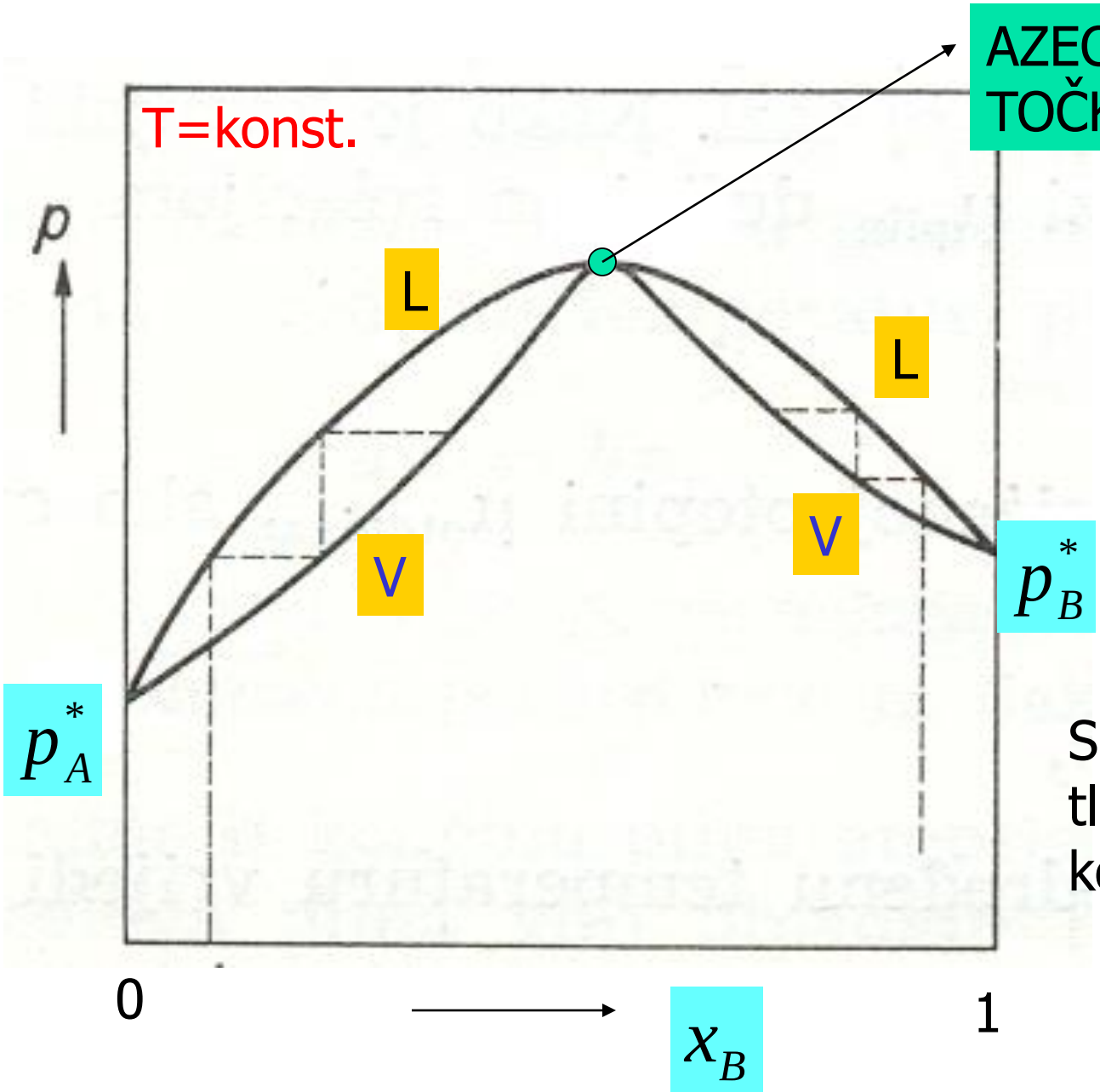
Kompleksniji dijagrami (tlaka pare i vrenja)

# Pozitivno odstupanje od Raoult-ovog zakona




**Privlačne sile između istovrsnih molekula su veće od privlačnih sila između raznovrsnih molekula.**

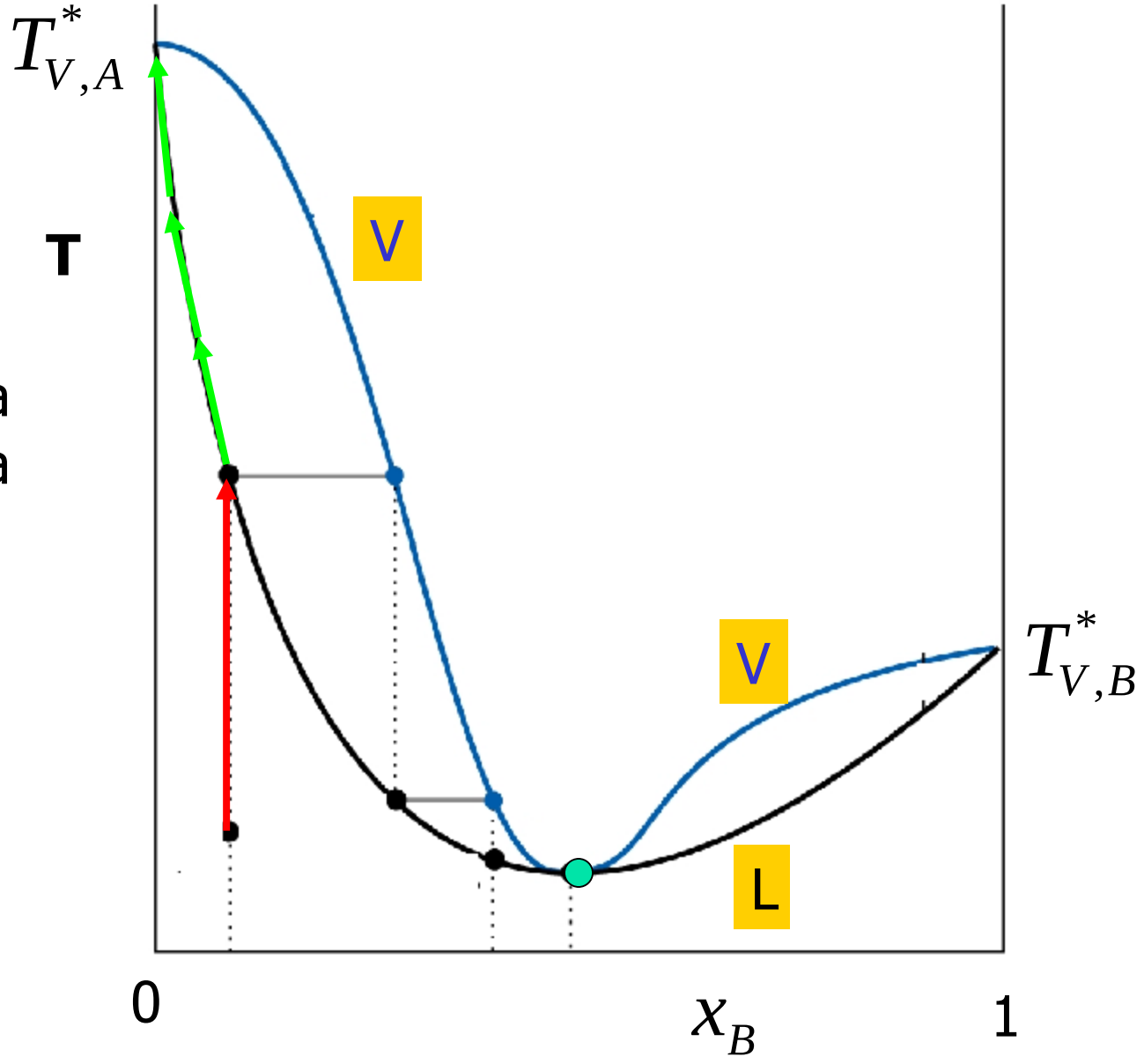
# DIJAGRAM TLAKA PARE SMJESA KOJE POKAZUJU POZITIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA



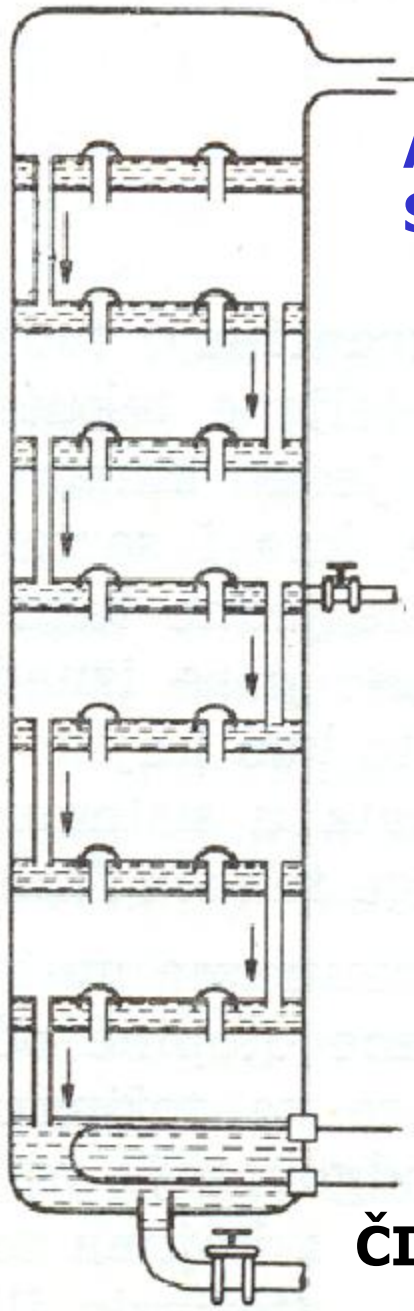

Smjese imaju viši tlak para od čistih komponenata

# DIJAGRAMI VRENJA SMJESA KOJE POKAZUJU POZITIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA

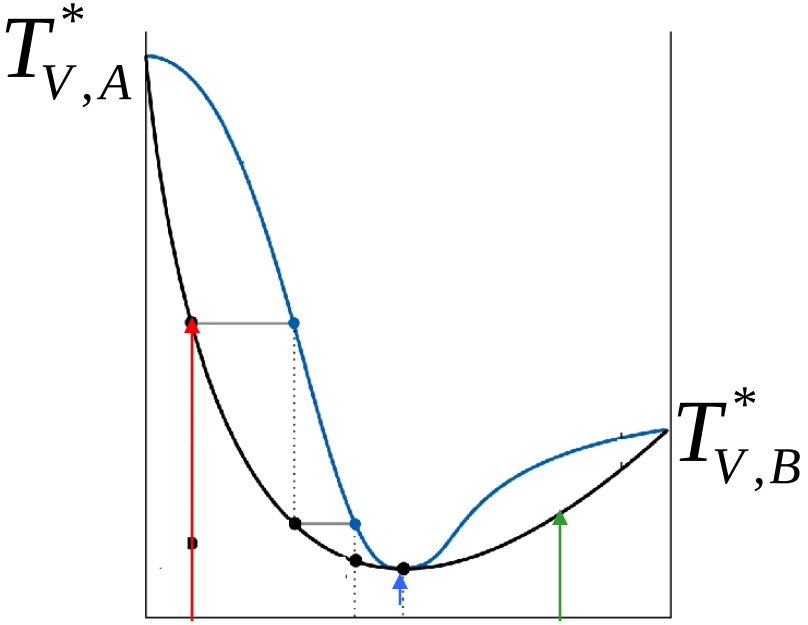
Vrelište smjesa niže od vrelišta čistih komponenata



| Smjesa<br>Vrelište čiste komp. (°C) | Azeotropni sastav | Vrelište azeotropne smjese (°C) |
|---|---|---|
| Etanol : voda<br>78,2 100 | 95,6% : 4,4% | 78,17 |
| Benzen : voda<br>80,1 100 | 91.1% : 8,9% | 69,4 |
| Etanol : benzen<br>78,2 80,1 | 32,4% : 67,6% | 67,8 |
| Fenol : voda<br>181,8 100 | 9,2% : 90,8% | 99,5 |

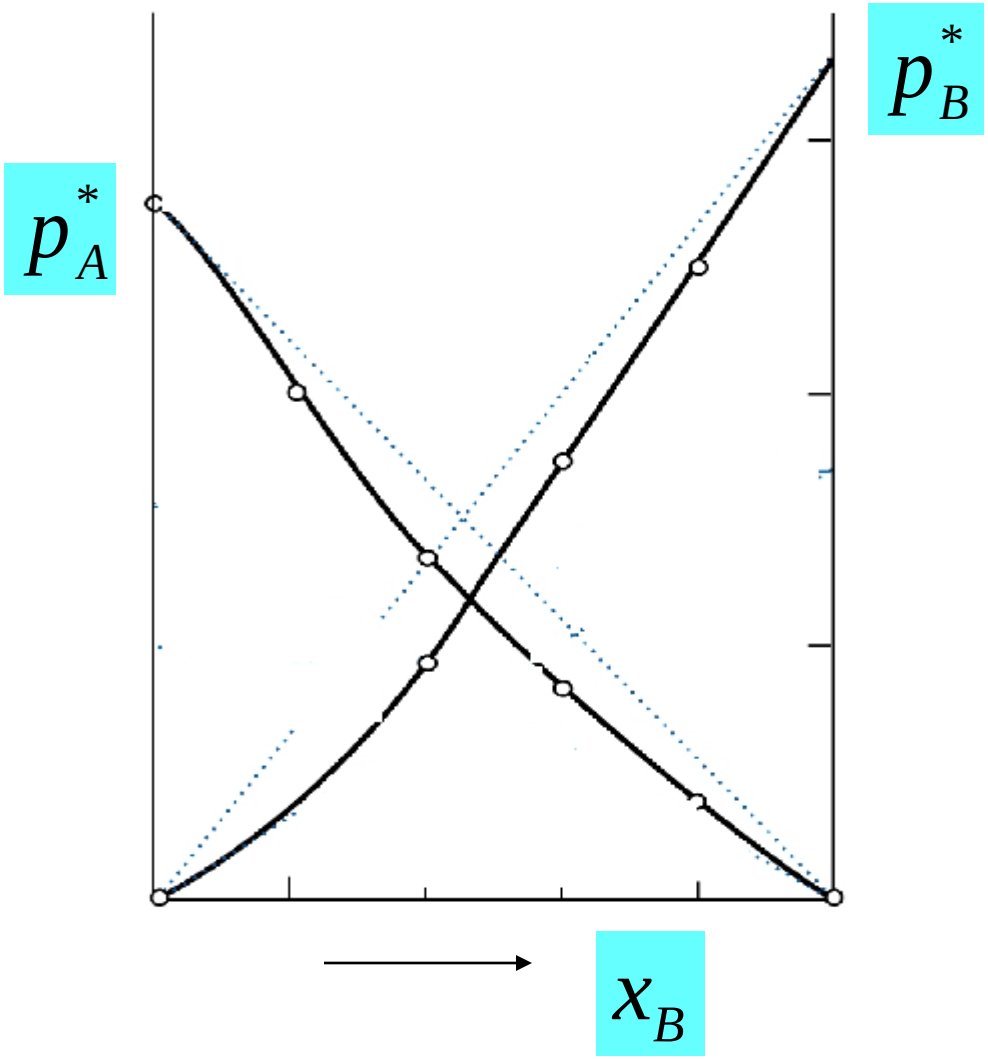


**AZEOTROPNA SMJESA**




**ČISTA KOMPONENTA (A ili B)**

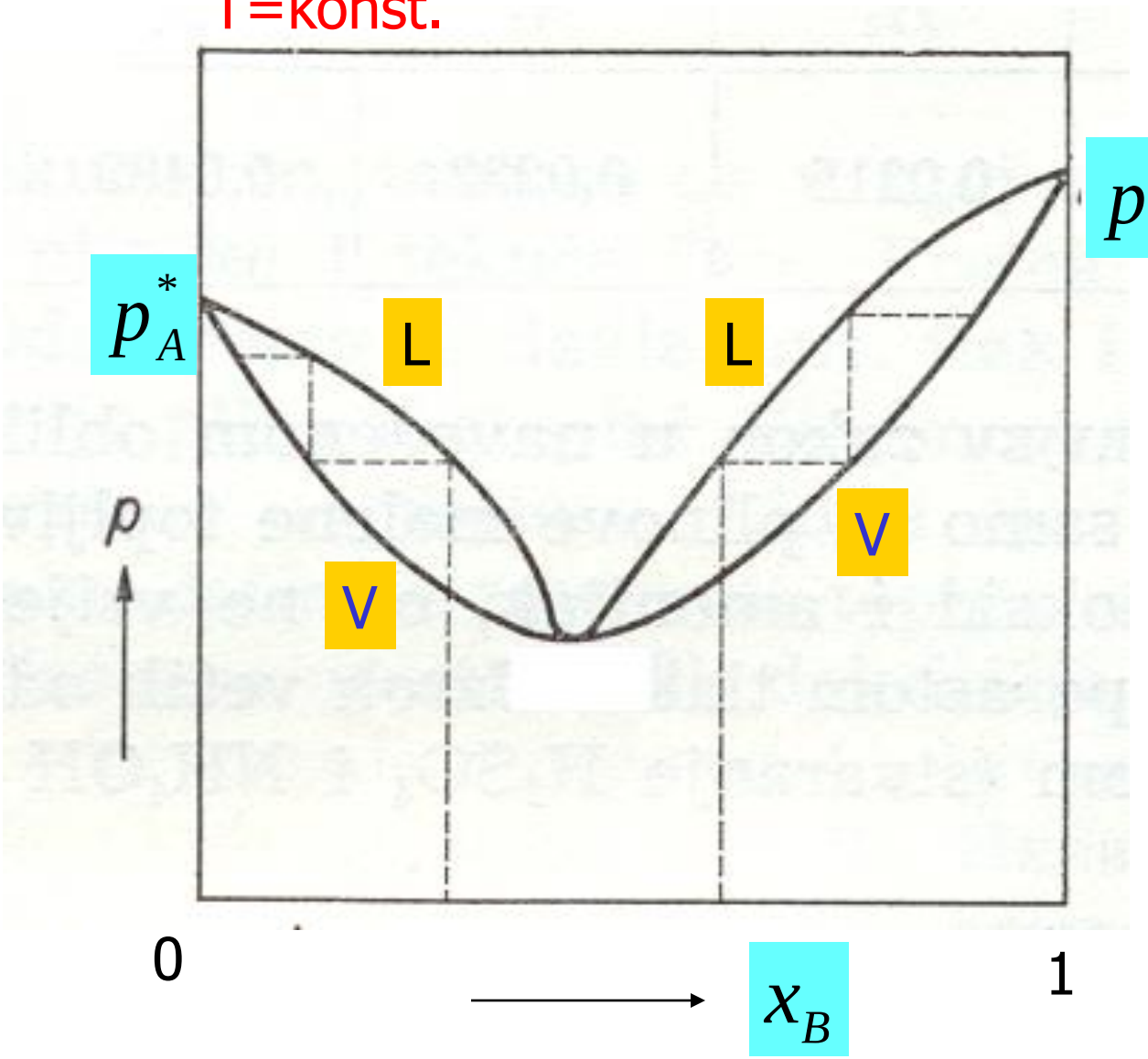
# Negativno odstupanje od Raoult-ovog zakona




**Privlačne sile između raznovrsnih molekula su veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula.**

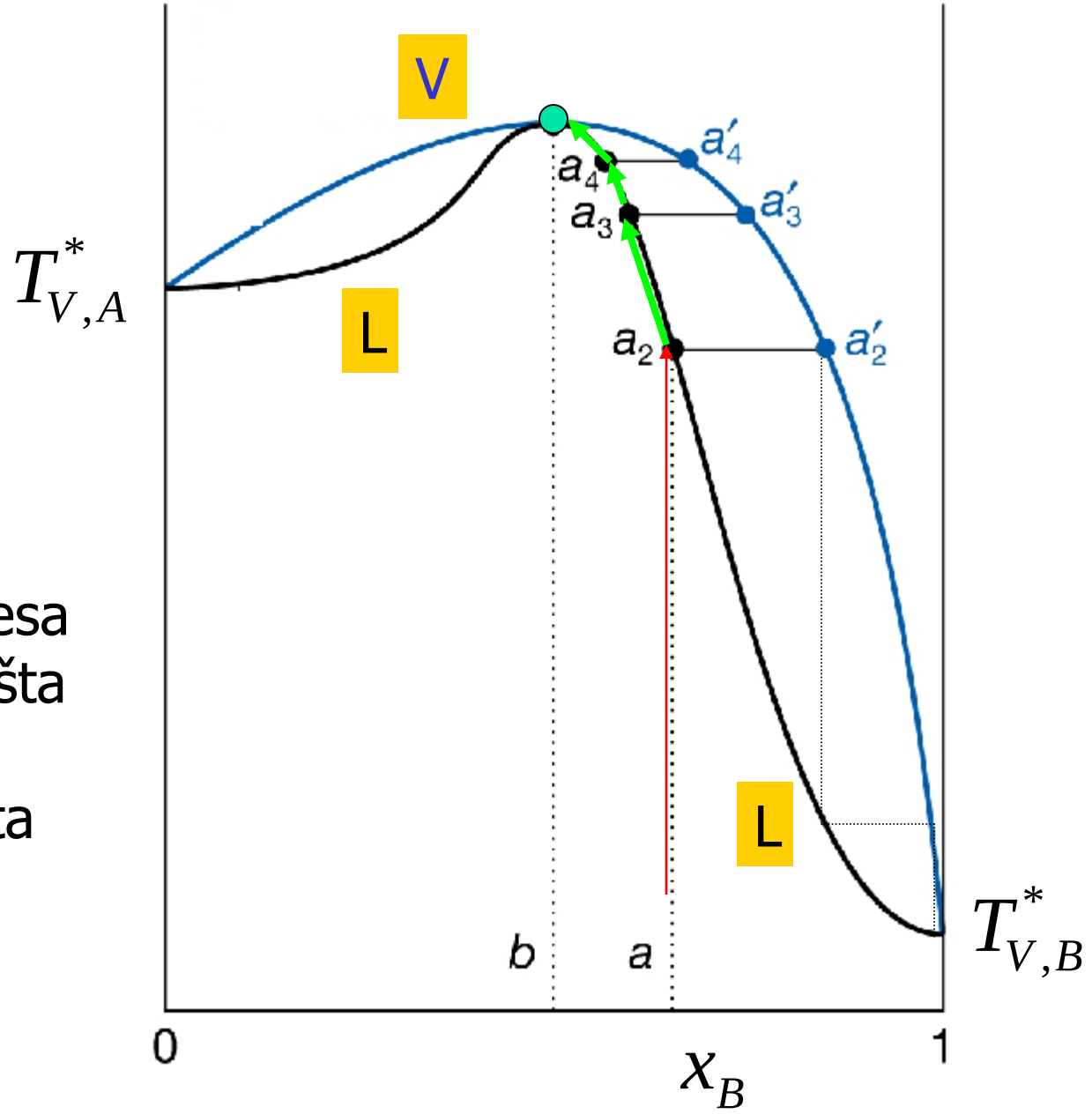
# DIJAGRAM TLAKA PARE SMJESA KOJE POKAZUJU NEGATIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA

T=konst.




Smjese imaju niži tlak para od čistih komponenata

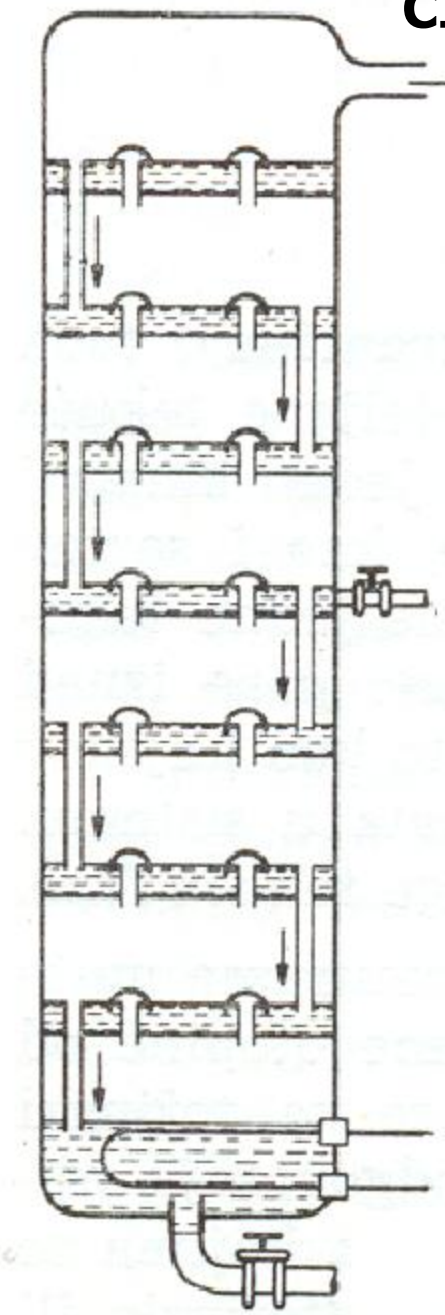
# DIJAGRAMI VRENJA NEIDEALNIH SMJESA KOJE POKAZUJU NEGATIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA

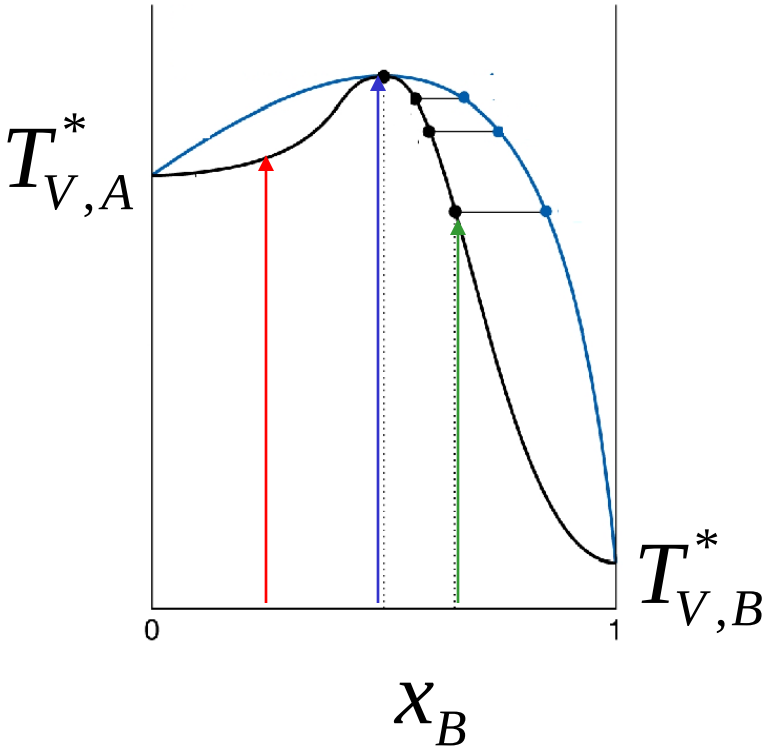



Vrelište smjesa više od vrelišta čistih komponenata

| Smjesa<br>Vrelište čiste komp. (°C) | Azeotropni sastav | Vrelište azeotropne smjese (°C) |
|---|---|---|
| Aceton : kloroform<br>56,2 61,1 | 20,0% : 80,0% | 64,7 |
| HCl : voda<br>-84,9 100<br>HCl (30-40%)<br>53 | 20,2% : 79,8% | 108,6 |
| Octena kis. : dioksan<br>117,9 101,5 | 77,0% : 23,0% | 119,5 |

# ČISTA KOMPONENTA (A ili B)






**AZEOTROPNA SMJESA**