



**Teresa Treszczanowicz**

A-22-7  
A-21-10

K-9-156

**RÓWNOWAGI CIECZ-PARA W UKŁADACH ETERÓW ALIFATYCZNYCH  
Z WĘGLOWODORAMI**

**P r a c a d e k t e r s k a**

**wykonana w Zakładzie Fizykochemii Podstawowych Surowców  
Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej  
Polskiej Akademii Nauk**

**Promotor**

**Profesor dr Andrzej Bylicki**

**Instytut Chemii Fizycznej P A N**

**Warszawa 1975**

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.137/76**



70000000012798



B 137/76

Pragnę podziękować Promotorowi, Profesorowi A. Bylickiemu za Jego ogromną pomoc i życzliwość w czasie wykonywania pracy jak i za liczne wskazówki podczas redakcji tekstu.

Chciałam podziękować również doc. dr S. Malanowskiemu za cenne uwagi i stworzenie idealnych warunków do pracy.

Wdzięczna jestem również bardzo dr H. Kehiaianowi, który wprowadził mnie w zagadnienia termodynamiki roztworów, za Jego liczne rady i dyskusje w okresie Jego współpracy ze mną w Instytucie.

Pragnę podziękować także mojemu mężowi za pomoc w montażu aparatury, układaniu programów obliczeniowych i liczne dyskusje.

Dziękuję również moim kolegom: M. Rogalskiemu i Z. Łosiowi za wykonanie niektórych obliczeń.

S p i s t r e ś c i

1. Cel i zakres pracy .....	1
2. Przegląd literatury .....	4
2.1 Własności termodynamiczne mieszanin eterów alifatycznych z węglowodorami .....	4
2.2 Podstawy termodynamiczne równowag ciecz-para .....	7
2.3 Krótki przegląd modeli opartych na teorii siatkowej .....	18
2.3.1 założenia modelu siatkowego .....	19
2.3.2 Roztwory idealne .....	21
2.3.3 Roztwory regularne .....	22
2.3.4 Roztwory atermalne .....	23
2.3.5 Roztwory nieatermalne .....	24
2.3.5a Przybliżenie zerowe .....	24
2.3.5b Przybliżenie kwasicemiczne .....	28
2.4 Metody pomiaru równowag fazowych ciecz-para .....	31
2.4.1 Ogólna charakterystyka metod dynamicznych .....	32
2.4.1a Metoda destylacyjna .....	32
2.4.1b Metoda transpiracyjna .....	32
2.4.1c Metoda recyrkulacyjna .....	33
2.4.1d Metoda przepływowa .....	34
2.4.2 Przegląd aparatów dynamicznych do pomiaru równowag ciecz-para z recyrkulacją oparów oraz cieczy i oparów .....	36

2.4.2.1 Aparat Othmera .....	36
2.4.2.2 Aparat Gillespiego .....	38
2.4.2.3 Kierunki zmian konstrukcji aparatów dynamicznych ..	40
2.4.2.4 Ebulliometr Ściętosławskiego .....	54
3. Część eksperymentalna .....	60
3.1 Opis stosowanego aparatu do pomiaru równowag ciecz-para	60
3.1.1 Modyfikacje i ich uzasadnienie .....	60
3.1.2 Pomiar ciśnienia i temperatury .....	60
3.1.3 Testowanie aparatu .....	64
3.2 Metodyka pomiaru .....	66
3.3. Oczyszczanie i własności substancji czystych .....	68
3.4 Metody analityczne .....	70
3.5 Opracowanie wyników .....	71
3.6 Omówienie wyników pomiarów równowag ciecz-para w bada- nych układach dwuskładnikowych .....	75
4. Zastosowanie modelu siatkowego do przewidywania nadmia- rów swobodnej entalpii i równowag ciecz-para badanej klasy mieszanin .....	92
4.1 Wstęp .....	92
4.2 Przewidywanie nadmiarów swobodnej entalpii i dyskusja otrzymanych wyników .....	94
4.3 Przewidywanie równowag ciecz-para i dyskusja otrzymanych wyników .....	111

5. Wnioski i podsumowanie najważniejszych wyników .....	121
6. Literatura cytowana .....	125

## 1. Cel i zakres pracy.

Celem przedstawionej pracy było oznaczenie równowag fazowych ciecz-para roztworów tworzonych przez estery alifatyczne z węglowodorami i roztworów tworzonych przez estery oraz sprawdzenie stosowalności prostych modeli siatkowych do przewidywania równowag fazowych ciecz-para i nadmiarów swobodnej entalpii w tej klasie mieszanin. Pomiarzy zostały wykonane na zmodyfikowanym ebulliometrze Świętosławskiego.

Znajomość parametrów równowagi ciecz-para jest niezbędna do projektowania kolumn destylacyjnych i optymalizacji procesów destylacji, stąd też wynika ogromne zapotrzebowanie na tego typu dane. Ponieważ badania eksperymentalne są kosztowne i czasochłonne, ich zakres powinien być zredukowany do koniecznego minimum, dzięki wykorzystaniu odpowiednich metod korelacji danych eksperymentalnych i przewidywania własności układów niebadanych.

Badania modeli siatkowych przedstawione w tej pracy zostały wykonane przede wszystkim pod kątem wymienionych wyżej zastosowań. Praca ta stanowi jeden z elementów prac prowadzonych w naszym Zakładzie nad wyznaczeniem i krytyczną oceną danych dotyczących własności termodynamicznych roztworów nieelektrolitów oraz metodami ich korelacji i przewidywania.

Innym aspektem, o szerszym znaczeniu poznawczym, jest podjęta, w ramach tej pracy, próba interpretacji obserwowanych odchyleń przewidywanych własności od wyników badań eksperymentalnych oraz dostarczenie pewnych informacji przydatnych dla badań innych klas mieszanin



(takich jak np. roztwory alkenów lub aromatyków z eterami) i doboru odpowiedniego dla nich modelu.

Etery alifatyczne ze względu na strukturę molekuł mogą różnić się nie tylko długością, rozgałęzieniem ale, co jest bardzo istotne, również ilością jak i położeniem heteroatomów tlenu w cząsteczce, stanowią ciekawy i dogodny obiekt badań z wykorzystaniem metod termodynamiki statystycznej.

Do zajmowania się tą klasą mieszanin zachęciły, między innymi, wyniki uzyskane przez Kehiaiana i współpracowników nad przewidywaniem entalpii mieszania oraz to, że równowagi ciecz-para w tego typu układach były dotychczas mało zbadane.

Zakres części eksperymentalnej objął:

- a) konstrukcję i sprawdzenie działania aparatu równowagowego stanowiącego modyfikację ebulliometru Świętosławskiego,
- b) wyznaczenie doświadczalnie parametrów równowagi ciecz-para w 8 układach eterów z węglowodorami alifatycznymi, benzenem oraz dwu układach typu eter - eter.

Na podstawie eksperymentalnych danych równowagi ciecz-para obliczone zostały współczynniki aktywności i nadmiary swobodnej entalpii. Dane te zostały skorelowane przy użyciu wzorów korelacyjnych typu Redlicha-Kistera, Wilsona i Van Nessa, wykorzystując opracowane w naszym Zakładzie programy obliczeniowe.

Część teoretyczna objęła przewidywanie nadmiarów swobodnej entalpii i równowag ciecz-para jako funkcji temperatury oraz parametrów struktury molekuł. W tym celu zastosowano dwa modele roztworów nieaterymalnych w zerowym przybliżeniu: model Guggenheima i model Florego - Hugginsa. W modelach tych do

korelacji parametrów udziału oddziaływań międzycząsteczkowych do nadmiaru swobodnej entalpii w zależności od struktury molekuł składników roztworu, wykorzystano teorię powierzchniowych oddziaływań molekularnych Langmuira oraz Redlicha, Derra i Lorröttiego. Otrzymane wyniki obliczeń dla obu modeli roztworów porównano z rezultatami pomiarów eksperymentalnych. Porównanie objęło dodatkowo obliczenia nadmiaru swobodnej entalpii i parametrów równowagi ciecz-para przy pomocy modeli kwazichemicznych dla układów tworzonych przez 1,2-dwumetoksyetan oraz eter dwun-propylowy z n-heptanem.

## 2. Przeгляд literatury

### 2.1. Własności termodynamiczne mieszanin eterów alifatycznych z węglowodorami.

Etery należą do obszernej klasy substancji stosunkowo mało szbadanej. W tablicach, które zawierają zestawienia własności fizykochemicznych czystych substancji brak jest wielu danych a niektóre spośród nich mają niski stopień dokładności. Dla przykładu wymienić można parametry krytyczne, prężność par czystych składników, drugie współczynniki wirialne a nawet tak podstawowe wielkości jak temperatury wrzenia w warunkach normalnych.

Prężności par eteru n-propylowego, iso-propylowego, n-butyłowego a także kilku eterów mieszanych typu R-O-R' zmierzyli Cydliński i Polak [50] oraz wynaczyli stałe równania Antoine'a. Chevalier [51] zmierzył doświadczalnie w szerokim zakresie temperatur drugie współczynniki wirialne dla eteru dwu-etyłowego, n-propylowego, n-butyłowego i etylo-butyłowego oraz porównał wartości tych współczynników z obliczonymi na podstawie równania Berthelota i Wohla. Autor ten podał również doświadczalne wartości mieszanych współczynników wirialnych wyżej wymienionych eterów z chloroformem.

Badania równowag ciecz-para mieszanin eterów alifatycznych z węglowodorami są wrywkowe i niekonsystentne. Najszersze opracowanie jakie się dotąd ukazało, to praca Linka [44]. Dotyczy ona pomiarów równowag ciecz-para w mieszaninach dwuskładnikowych tworzonych przez eter n-propylowy i iso-propylowy z szeregiem węglowodorów aromatycznych jak benzen, toluen i etylobenzen. Pomiarv zostały wykonane w trzech tem-

peraturach i zawierają pełny zestaw parametrów równowagi skorelowanych przy pomocy równań typu Margulesa z trzema i czterema stałymi oraz równaniem Wilsona.

Vijayaraghavan [85] wykonał pomiary równowag ciecz-para w warunkach izobarycznych dla układów tworzonych przez eter n-propylowy z n-heptanem w zakresie od 101 do 300 kN·m<sup>-2</sup>. Pozostałe prace obejmowały badania równowag ciecz-para w układach dwuskładnikowych takich, jak eter etylowy + eter butylowy [86], eter etylowy + benzen [41], eter n-butylowy + n-heptan [45], eter n-propylowy + n-oktan i + n-nonan [46], dwumetoksymetan + benzen [36] oraz dwumetoksymetan + eter etylowy [87]. Pomiary te wykonane zostały w jednej temperaturze i na prymitywnych aparatach. Równowagi ciecz-para w tych układach wykazują niewielkie odchylenia od doskonałości, co wynika z kompensacji efektów oddziaływań typu A--A i A--B w przypadku mieszanin typu eter + benzen lub jego pochodna lub typu eter + eter. Niska na ogół dokładność ~~dokładność~~ pomiarów w tych układach dała duży rozrzut wyników i prowadzi nawet do zmiany znaku nadmiaru swobodnej entalpii. Dane te służyć mogą raczej tylko jako orientacyjne.

Jeśli chodzi o badania układów tworzonych przez wieloetery, wspomnę o układach tworzonych przez dioksan z cykloheksanem, benzenem, toluenem i czterochlorkiem węgla [88], oraz o ciekawych układach tworzonych przez eter dwumetylowy glikolu poli-etylenowego i eter dwumetylowy glikolu poli-propylenowego z chloroformem i czterochlorkiem węgla [48]. Badania eksperymentalne obejmowały wyznaczanie prężności par, ciepła mieszania, nadmiaru objętości, współczynników rozszerzalności termicznej. Wyniki doświadczalne porównane zostały następnie z przewidywanymi przez model siatkowy roz-

tworów nieatermalnych w przybliżeniu serowym i kwazichemicznym.

Pozatym badania własności termodynamicznych roztworów tworzo-  
nych przez manometry i wielometry z węglowodorami i mieszanin eterów,  
dotyczyły głównie nadmiarów entalpii. Kehiaian i Sosnkowska -  
Kehiaian [22] , [23] interpretowali dane eksperymentalne tych ukła-  
dów stosując wzór na nadmiar entalpii oparty na modelu roztworów  
nieatermalnych Guggenheima w tz. zerowym przybliżeniu, wprowadzając  
trzy entalpowe parametry wymiany oraz jeden parametr opisujący po-  
wierzchnię molekuly benzenu. Teoria ta jest w stanie odtworzyć ental-  
pię mieszania prawie wszystkich układów badanych. Odchylenia zanoto-  
wane dla mieszanin zawierających toluen, autorzy przypisują sterycz-  
nym i indukcyjnym efektom w molekułe toluenu. W pracy [23] podana  
jest również jakościowa dyskusja eksperymentalnych wyników pomiarów  
entalpii mieszania za pomocą oddziaływań typu  $\pi-\pi$  i  $n-\pi$ .

Inne funkcje termodynamiczne w układach tworzonych przez etery  
z węglowodorami i etery z eterami nie były dotąd systematycznie  
badane, np. nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  jako funkcja składu nie  
był wyznaczany dla wieloeterów, brak jest również jakichkolwiek  
informacji na temat nadmiaru objętości  $v^E$  a także danych doświad-  
czalnych nadmiaru pojemności cieplnej  $c_p^E$ . Sosnkowska - Kehiaian [22]  
z pomiarów ciepła mieszania w dwu temperaturach 20 i 35°C dla mie-  
szaniny eteru dwuetylowego glikolu <sup>dwuetylowego</sup> z n-heptanem oszacowała wartość  
nadmiaru pojemności cieplnej przy składzie ekwimolarnym jako  
 $-4 \pm 2 \text{ J.mol}^{-1}$ . Wynik ten jest jakościowo zgodny z wynikami doświadczalnych pomiarów nadmiaru pojemności cieplnej w układzie twor-  
zonym przez tetrahydropiran z cykloheksanem [49] .

## 2.2. Podstawy termodynamiczne równowag ciecz-para [84]

Warunkiem równowagi w układzie n-składnikowym w stałej temperaturze i ciśnieniu, jest równość potencjałów chemicznych fazy ciekłej i parowej

$$2.2-1 \quad \mu_1^L(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = \mu_1^V(T, p, y_1, y_2, \dots, y_{n-1})$$

gdzie:  $\mu_1^L$  i  $\mu_1^V$  są potencjałami i-tego składnika w cieczy i parze a  $x_1, x_2, \dots, x_n$  i  $y_1, y_2, \dots, y_n$  są odpowiednio składami fazy ciekłej i parowej wyrażonymi w ułamkach molowych.

Potencjał chemiczny i-tego składnika w fazie parowej wyrażony jest wzorem  $(T, p, y)$

$$2.2-2 \quad \mu_1^V = \mu_1^V(T) + RT \ln f_1^V$$

gdzie:  $f_1^V$  jest lotnością i-tego składnika w mieszaninie, dana równaniem:

$$2.2-3 \quad f_1^V = p_1 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v_1^V - \frac{RT}{p} \right) dp \right\}$$

Potencjał chemiczny czystego składnika w fazie parowej jest dany wzorem

$$2.2-4 \quad \mu_{01}^V(T, p_{01}) = \mu_1^V(T) + RT \ln f_{01}^V$$

gdzie:  $f_{01}^V$  jest lotnością czystego składnika dana jako:

$$2.2-5 \quad f_{01}^V = p_{01} \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^{p_{01}} \left( v_{01}^V - \frac{RT}{p} \right) dp \right\}$$

Odejmując stronami wzory (2) i (4), otrzymujemy:

$$2.2-6 \quad \begin{aligned} \mu_1^V - \mu_{10}^V &= RT \ln \left( f_1^V / f_{01}^V \right) \\ &= RT \ln \left( p y_1 / p_{01} \right) + \int_0^p \left( v_1^V - \frac{RT}{p} \right) dp - \int_0^{p_{01}} \left( v_{01}^V - \frac{RT}{p} \right) dp \end{aligned}$$

Potencjał chemiczny i-tego składnika w fazie ciekłej jest dany wyrażeniem:

$$2.2-7 \quad \mu_1^L \approx \mu_{01}^L(T, p) + RT \ln x_1 \gamma_1$$

gdzie potencjał chemiczny czystego składnika jest dany wzorem:

$$2.2-8 \quad \begin{aligned} \mu_{01}^L(T, p) &= \mu_{01}^L(T, p_{01}) + \int_{p_{01}}^p \left( \frac{\partial \mu_{01}^L}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \mu_{01}^L(T, p_{01}) + \int_{p_{01}}^p v_{01}^L dp. \end{aligned}$$

Wobec tego, że warunek (2.2-1) obowiązuje zarówno w mieszaninie jak i w czystym składniku, mamy:

$$2.2-9 \quad \mu_1^L(T, p, x_1, \dots) - \mu_{01}^L(T, p_{01}) = \mu_1^V(T, p, y_1, \dots) - \mu_{01}^V(T, p_{01})$$

Stąd otrzymamy, że:

$$2.2-10 \quad \begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= RT \ln \frac{p y_1}{p_{01} x_1} - \int_{p_{01}}^p v_{01}^L dp \\ &+ \int_0^p \left( v_1^V - \frac{RT}{p} \right) dp - \int_{0}^{p_{01}} \left( v_{01}^V - \frac{RT}{p} \right) dp \end{aligned}$$

Z równania wirialnego, ograniczonego do drugiego współczynnika, objętość molowa gazu rzeczywistego jest równa:

$$2.2-11 \quad v^V = \frac{RT}{p} \left( 1 + \frac{B}{v^V} \right)$$

Przyjmując, dla uproszczenia, że w drugim członie możemy w miejsce objętości gazu rzeczywistego  $v^V$  podstawić z wystarczającą dokładnością przybliżeniem objętość gazu doskonałego, otrzymamy:

$$2.2-12 \quad v^V = \frac{RT}{p} + \beta$$

Dla binarnej mieszaniny gazowej, drugi współczynnik wirialny jest dany wzorem:

$$2.2-13 \quad \beta = \beta_{11} y_1^2 + 2\beta_{12} y_1 y_2 + \beta_{22} y_2^2$$

Cząstkowe objętości molowe składników 1 i 2 w parze otrzymujemy ze wzoru (2.2-12) w postaci:

$$2.2-14a \quad v_1^v = \frac{RT}{P} + \beta_{11} + (2\beta_{12} - \beta_{11} - \beta_{22}) y_2^2$$

$$2.2-14b \quad v_2^v = \frac{RT}{P} + \beta_{22} + (2\beta_{12} - \beta_{11} - \beta_{22}) y_1^2$$

Dla czystych składników, mamy:

$$2.2-15a \quad v_{o1}^v = \frac{RT}{P} + \beta_{11}$$

$$2.2-15b \quad v_{o2}^v = \frac{RT}{P} + \beta_{22}$$

Podstawiając do wzoru (2.2-10) cząstkowe molowe objętości składnika 1 w parze z wz. (2.2-14) i (2.2-15) oraz przyjmując, że  $v_{o1}^L = \text{const}(P)$ , otrzymujemy dla mieszaniny dwuskładnikowej wzory na współczynniki aktywności

$$2.2-16 \quad RT \ln \gamma_1 = RT \ln \frac{P y_1}{P_{o1} x_1} + (v_{o1}^L - \beta_{11}) (P_{o1} - P) + \delta_{12} P y_2^2$$

$$2.2-17 \quad RT \ln \gamma_2 = RT \ln \frac{P y_2}{P_{o2} x_2} + (v_{o2}^L - \beta_{22}) (P_{o2} - P) + \delta_{12} P y_1^2$$

gdzie:

$$2.2-18 \quad \delta_{12} = 2\beta_{12} - (\beta_{11} + \beta_{22})$$

Drugi i trzeci człon we wzorach (2.2-16) i (2.2-17) <sup>jest</sup> logarytmem współczynnika fazy parowej  $\beta_1$ . Wprowadzając ten współczynnik do wzorów (2.2-16) i (2.2-17), otrzymane wzory na współczynniki aktywności przepisane w postaci:

$$2.2-19a \quad \gamma_1 = P y_1 \beta_1 / P_{o1} x_1$$

$$2.2-19b \quad \gamma_2 = P y_2 \beta_2 / P_{o2} x_2$$



gdzie:

$$2.2-20a \quad \beta_1 = \exp \left\{ \left( v_{01}^L - \beta_{11} \right) \left( P_{01} - P \right) / RT + \delta_{12}^P y_2^2 / RT \right\}$$

$$2.2-20b \quad \beta_2 = \exp \left\{ \left( v_{02}^L - \beta_{22} \right) \left( P_{02} - P \right) / RT + \delta_{12}^P y_1^2 / RT \right\}$$

Współczynniki aktywności muszą spełniać równanie Gibbsa - Duhema, które zapisane w najogólniejszej postaci, wyraża się wzorem

$$2.2-21 \quad \sum_{i=1} x_i \delta \ln \gamma_i + \frac{h^E}{RT^2} \delta T - \frac{v^E}{RT} \delta P = 0$$

albo:

$$2.2-22 \quad \sum_{i=1} x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P} + \frac{h^E}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_P - \frac{v^E}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial x_j} \right)_T = 0$$

Wzór ten wiąże zmiany nadmiarowych potencjałów chemicznych /współczynników aktywności/ ze zmianami wszystkich intensywnych wielkości jak temperatura, ciśnienie i skład danej fazy i wraz z warunkiem równowagi (2.2-1) charakteryzuje nam cały układ w równowadze.

Zależność współczynnika aktywności składnika i od temperatury oraz ciśnienia opisana jest następującymi wzorami:

$$2.2-23 \quad \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j \neq i} = - \frac{h_i^E}{RT^2}$$

$$2.2-24 \quad \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j \neq i} = \frac{v_i^E}{RT}$$

głazie  $h_1^E$  i  $v_1^E$  są odpowiednio cząstkową molową entalpią i cząstkową molową objętością tego składnika.

Podobne wzory opisują zależność nadmiaru swobodnej entalpii  $g^E$  jako funkcję ciśnienia i temperatury:

$$2.2-25 \quad \left( \frac{\partial g^E/RT}{\partial T} \right)_P = - \frac{h^E}{RT^2}$$

$$2.2-26 \quad \left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_T = \frac{v^E}{RT}$$

Wzory (2.2-23) i (2.2-25) są przydatne przy ekstrapolowaniu danych nadmiaru swobodnej entalpii lub współczynników aktywności do innej temperatury korzystając z danych nadmiaru entalpii  $h^E$  jako funkcji składu i temperatury [40]. Przyjmując np., że dla danego składu  $x$  nadmiar pojemności cieplnej  $\left( c_p^E \right)_x = a + b \cdot T$ , otrzymujemy:

$$2.2-27 \quad \left( h^E \right)_x = c + a \cdot T + \frac{1}{2} b T^2$$

$$2.2-28 \quad \left( g^E \right)_x = a \cdot T \ln T + \frac{1}{2} b T^2 + g \cdot T - c$$

gdzie stałe  $c$  i  $g$  obliczane są odpowiednio z danych nadmiaru entalpii w danej temperaturze  $T_1$  i nadmiaru swobodnej entalpii w innej temperaturze  $T_2$ , przy tym samym składzie.

W celu znalezienia zależności współczynnika aktywności od składu przyjmuje się empiryczne lub półempiryczne równania na nadmiar swobodnej entalpii. Mają one postać wielomianów opisujących tę

funkcję w zależności od składu.

Wzory na współczynniki aktywności otrzymujemy wykorzystując wzór podany w monografii Rowlinsona [37] na obliczanie cząstkowej molowej wielkości  $r_1$  ze znanej zależności funkcji  $r$  od składu:

$$2.2-29 \quad r_1 = r + \frac{rD}{Dx_1}(r) - \sum_{k=1}^n x_k \frac{D}{Dx_k}(r)$$

gdzie  $D/Dx_k$  jest operatorem Rowlinsona, mającym tę własność, że pozwala na różniczkowanie funkcji  $r$  po ułamkach molowych tak jakby nie były związane zależnością  $\sum_k x_k = 1$ .

Dobrze znanymi, empirycznymi równaniami opisującymi nadmiar swobodnej entalpii w zależności od składu są wzory: van Laara [89], Margulesa [22], Scatcharda [124] oraz Redlicha i Kistera [21] i Van Nessa [123]. Równanie Redlicha i Kistera dla mieszaniny binarnej można ogólnie przedstawić jako:

$$2.2-30 \quad g^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i$$

gdzie  $A_i$  jest stałą równania korelacyjnego a  $m = n + 1$  stanowi liczbę stałych tego równania. Do tego wyrażenia dają się sprowadzić równania Margulesa.

W wielu przypadkach, kiedy nie otrzymujemy zadowalającego wyrażenia danych przy użyciu wzorów typu Redlicha i Kistera, możemy zastosować zależność podaną przez Van Nessa [123], gdzie nadmiar swobodnej entalpii jest opisany wielomianem:

$$2.2-31 \quad g^E = x_1 x_2 / \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i$$

Do tego wzoru ograniczonego do dwu stałych dają się sprowadzić równania Van Laara i równanie Wohla z dwoma parametrami. Zostało również opracowane [92], [129] rozwinięcie nadmiaru swobodnej entalpii jako funkcji składu, łączące w sobie oba przedstawione wyżej wyrażenia:

$$2.2-32 \quad g^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i / \sum_{k=0}^m B_k (x_1 - x_2)^k$$

szczególnym przypadkiem którego, jest wsór podany przez Myersa i Scotta [25]. Wsór tego typu jest szczególnie przydatny w przypadku dużych asymetrii lub dodatnio - ujemnych (S-kształtnych) funkcji nadmiarowych.

Jednym z najprostszyc, równań korelacyjnych zawierającym tylko dwie stałe dla każdej mieszaniny dwuskładnikowej, jest równanie zaproponowane przez Wilsona [26]. Stanowi ono półempiryczne uogólnienie równania Flory i Hugginsa. Równanie to ma postać: dla mieszaniny wieloskładnikowej

$$2.2-33 \quad g^E/RT = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \sum_{j=1}^n A_{ij} x_j$$

gdzie:

$$2.2-34 \quad A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left\{ - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right\}$$

gdzie  $v_i$ ,  $v_j$  są objętościami molowymi składników  $i$  oraz  $j$  a  $\lambda_{ij}$  -  $\lambda_{ii}$  jest członem energetycznym, który jest bezpośrednio związany z różnicą wzajemnego oddziaływania pomiędzy parą  $i$ - $j$  a parą  $i$ - $i$  molekuł.

Odchylenia parametrów równania Wilsona od jedności wskazują nam nieidealność roztworu. W przypadku dodatnich odchyleń od idealności

parametry  $A_{ij} < 1$ , w przypadku mieszanin idealnych  $A_{ij} = 1$ , natomiast kiedy roztwór wykazuje ujemne odchylenia od idealności wtedy parametr  $A_{ij} > 1$ .

Równanie Wilsona posiada dwie właściwości dzięki którym jest szeroko stosowane do obliczeń. Po pierwsze pozwala rozwiązać problem wpływu temperatury. Z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że dla wąskiego zakresu temperatur różnice  $\lambda_{ij} - \lambda_{ji}$  i  $\lambda_{ji} - \lambda_{jj}$  nie zmieniają się z temperaturą. Dzięki temu możliwa jest ekstrapolacja danych w tym zakresie. Po drugie zaletą tego równania jest to, że przy korelacji układów wieloskładnikowych potrzebne są nam tylko informacje o mieszaninach binarnych. Ta własność niepomniernie mniejsza ilość danych doświadczalnych.

Innym z bardziej znanych równań korelacyjnych jest równanie NRTL opracowane przez Renona i Prausnitsa [27], [28], oparte na teorii dwu płynów Scotta. Dla mieszaniny dwuskładnikowej wszer na nadmiar swobodnej entalpii jest następujący:

$$2.2-35 \quad g^E = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \right]$$

gdzie:

$$2.2-36 \quad (a) \tau_{21} = \frac{C_{21}}{RT}; \quad (b) \tau_{12} = \frac{C_{12}}{RT};$$

Dla aproksymacji równowag ciecz-para w układach dwuskładnikowych wymagane jest określenie trzech parametrów, przy czym wg Renona parametr  $\alpha_{12}$  jest a priori określany jako stały dla danej grupy mieszanin [28]. Ostatnio jednak obserwuje się w literaturze, że parametr

ten jest dobierany w procesie aproksymacji tak jak pozostałe  $C_{12}$  i  $C_{21}$ .

Zależność temperaturową można uwzględnić wprowadzając liniową zależność parametrów  $C_{12}$ ,  $C_{21}$  i parametru  $\alpha_{12}$  od temperatury. Równanie NRTL, podobnie jak równanie Wilsona dogodne jest do korelacji układów wieloskładnikowych, ze względu na możliwość wykorzystania tylko parametrów restworów binarnych. W odróżnieniu od równania Wilsona, pozwala na przewidywanie luki mieszalności. Niemniej, jako równanie dwuparametrowe jest przeważnie gorsze niż równanie Wilsona.

Wzór Gibbsa-Duhema (2.2-22) stanowi podstawę testów konsystencji termodynamicznej danych równowagi cieczeni-pary.

W warunkach termodynamicznych przy  $T = \text{const.}$ , wzór ten możemy przepisać jako:

$$2.2-37 \quad \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P} - \frac{v^E}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial x_j} \right)_T = 0$$

Wartość ostatniego członu zawierającego  $v^E/RT$  jest nieznaczna w porównaniu z błędem eksperymentalnym, dla tego człon ten możemy pominąć i otrzymamy dla mieszaniny binarnej prostą zależność:

$$2.2-38 \quad \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) / \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right) = - \frac{x_2}{x_1}$$

~~Wartość ostatniego członu zawierającego  $v^E/RT$  jest~~

Wzór (2.2-38) stanowi podstawę testu różniczkowego. W metodzie tej wykreślamy logarytmy współczynników aktywności w zależności od składu. Obliczamy dla danego składu odpowiadające im nachylenia i porów-

nujemy ze stosunkiem składów. Przy określaniu styčných popełniamy jednak duży błąd i z tego względu test ten jest rzadko stosowany.

Dużo bardziej dokładnym jest test całkowy, oparty na całkowaniu pochodnej  $\partial g^E / \partial x_1$ . Otrzymujemy wtedy

$$2.2-39A \quad \int_0^1 \ln \gamma_1 dx_1 = \int_0^1 \ln \gamma_2 dx_1$$

lub

$$2.2-39b \quad \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0$$

Przy obliczaniu konsystencji termodynamicznej możemy albo posługiwać się wzorem (2.2-39a) albo wzorem (2.2-39b). Korzystając ze wzoru (2.2-39a) oblicza się pola pod krzywymi  $\ln \gamma_1$  i  $\ln \gamma_2$  wykreślonymi w zależności od ułamka molowego  $x_1$  i porównuje się ich stosunki. W drugim przypadku natomiast korzystamy z wzoru (2.2-39b) obliczamy stosunek pól nad i pod krzywą (względem osi x).

Oba te testy różnią się tym, że w drugim przypadku zachodzi możliwość kompensacji błędów pomiaru prężności. Niemniej jednak test ten jest szerzej stosowany ze względu na łatwiejszą ekstrapolację krzywej  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  do granicznych składów.

Jeżeli badamy konsystencję termodynamiczną danych izobarycznych, test całkowy wyrazi się wzorem:

$$2.2-40 \quad \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 + \int_0^1 \frac{h^E}{RT} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P dx_1 = 0$$

Dla wykonania tego testu niezbędne są dane dotyczące nadmiaru entalpii.

Z tego krótkiego przeglądu wynika, że aby otrzymać pełny opis równowagi fazowej pomiędzy cieczą i parą potrzebne są następujące

informacje:

- a/ skład obu faz w równowadze,
- b/ wartości parametrów ciśnienia lub temperatury, przy których prowadzony jest pomiar,
- c/ prężności par mieszaniny lub temperatur wrzenia cieczy,
- d/ prężności par czystych składników, wartości współczynników wirialnych czystych składników, współczynnika mieszanego  $\beta_{12}$  oraz objętości molowych cieczy w temperaturze pomiaru, a w przypadku danych izobarycznych temperaturowe zależności tych wielkości.

Ponadto posiadane są dane nadmiarów entalpii i nadmiarów objętości molowych niezbędne do obliczania zmian współczynników aktywności wraz z ciśnieniem i temperaturą.



### 2.3. Krótki przegląd modeli opartych na teorii siatkowej.

Modele roztworów znajdują zastosowanie do przewidywania własności termodynamicznych roztworów oraz interpretacji zmian badanych własności w zależności od takich parametrów jak temperatura, ciśnienie, skład roztworu oraz parametrów strukturalnych.

W podanym niżej przeglądzie zostaną omówione tylko modele roztworów oparte na teorii siatkowej Guggenheima, ponieważ właśnie do tej klasy należą modele zastosowane w tej pracy do przewidywania nadmiarów swobodnej entalpii i równowag fazowych cieczy para mieszanin tworzonych przez etery alifatyczne z węglowodora-  
mi.

Poniżej zostaną omówione krótko następujące teorie:

- 1/ teoria mieszanin atermalnych,
- 2/ teoria mieszanin nieatermalnych
  - a/ przybliżenie serowe,
  - b/ przybliżenie kwasichemiczne.

Za pomocą <sup>tych</sup> teorii można opisać zmiany funkcji termodynamicznych w zależności od wielkości cząsteczek składników roztworu, stąd teorie te mogą być przydatne do opisu własności termodynamicznych wybranej klasy mieszanin. W rozważaniach przedstawionych poniżej oparto się na opracowaniach literaturowych: Buchowskiego [54], Steckiego [55], Guggenheima [21], Smirnowej [57], Hildebranda [25], oraz Kehiaiana [58].

### 2.3.1. Założenia modelu siatkowego

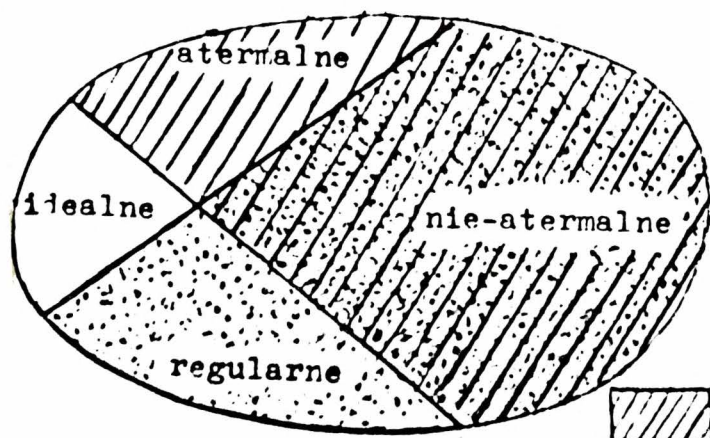
W celu opisanie stanu ciekłego przyjmuje się w modelu tym dla uproszczenia kwazikrystaliczną strukturę cieczy. Analiza rentgenowska wykazuje, że w pobliżu punktu krzepnięcia struktura cieczy jest bardziej zbliżona do ciała stałego niż do gazu. Wzajemne ułożenie cząsteczek jest w cieczach zbliżone do ciał stałych. Odległości międzymolekularne są bliskie tym jakie obserwujemy w ciałach stałych, liczba najbliższych sąsiadów nie jest ściśle określona i niezmienna jak to ma miejsce w przypadku kryształu, ale posiada pewną określoną wartość przeciętną i fluktuacje wokół niej są niewielkie.

Najpełniejszą i najbardziej ścisłą teorię roztworów opartą na modelu siatkowym opracował Guggenheim [21]. Założenia tej teorii są następujące:

- 1/ Ciecz ma strukturę kwazikrystaliczną, tzn. molekuly są rozłożone w węzłach prawidłowej sieci krystalicznej.
- 2/ Cząsteczka może zajmować kilka węzłów.
- 3/ Odległości węzłów są niezależne od temperatury.
- 4/ Nie ma żadnej korelacji pomiędzy sposobem obsadzania dwu sąsiednich węzłów, czyli wymieszanie jest losowe.
- 5/ Energia siatkowa pochodzi jedynie od energii oddziaływania par najbliższych sąsiadów.

Podejmowane były próby modyfikacji niektórych założeń tej teorii, z których najbardziej znaną i udaną była opracowana przez Barkera teoria, w której przyjęto zależność pomiędzy energią wymiany a sposobem obsadzania węzłów pojedynczymi cząsteczkami [52], [53].

Ogólnie biorąc, modele roztworów oparte na teorii siatkowej podzielić można z jednej strony na te, w których energia wymiany jest równa zero lub różna od zera a z drugiej strony na modele, w których uwzględniamy lub pomijamy efekt wielkości cząsteczek. Otrzymujemy w ten sposób cztery klasy modeli: idealne, atermalne regularne i niezwykle obszerną klasę modeli nie-atermalnych. Podział ten dogodnie jest przedstawić w postaci zbioru obejmującego wszystkie wymienione typy modeli:



Brano pod uwagę:



- efekt wielkości cząsteczek



- efekt oddziaływań między -  
cząsteczkowych

Energię wymiany definiujemy jako różnicę pomiędzy energią potencjalną oddziaływania pary różnych molekuł 1 i 2 a średnią arytmetyczną energii oddziaływania pomiędzy molekułami jednego rodzaju, na mol wytworzonych par

$$2.3-1 \quad u_{12}^* = \vartheta_{12} - \frac{1}{2} (\vartheta_{11} + \vartheta_{22})$$

W przypadku swobodnej energii dogodnie jest wprowadzenie, ze względów praktycznych, parametru wymiany  $f_{12}^*$  określonego jako:

$$2.3-2 \quad f_{12}^* = u_{12}^* + T \frac{d f_{12}^*}{dT}$$

Powyższą relację można uprościć wprowadzając parametr wymiany dla entropii  $s_{12}^* = - d f_{12}^* / dT$ , skąd

$$2.3-3 \quad f_{12}^* = u_{12}^* - T s_{12}^*$$

Teoria molekularnych oddziaływań powierzchniowych Langmuira [38] oraz Redlicha, Derra i Pierottiego [39] pozwoliła na podanie przybliżonej zależności pomiędzy budową molekuly a parametrami wymiany. Wprowadzono pojęcie powierzchniowych parametrów wymiany, które są opisane formalnie wzorami podanymi powyżej lecz odnoszą się do par wyróżnionych na molekułach powierzchni. Całkowity parametr wymiany będzie wtedy funkcją zależną od energii wymiany poszczególnych typów par powierzchni i różnic w ułamkach tych powierzchni na molekułach składników roztworu.

### 2.3.2. Rostwory idealne

Z punktu widzenia teorii siatkowej, roztwory idealne składają się ze składników, których molekuly zajmują tylko po jednym węźle siatki - stąd nie obserwujemy efektów wielkości cząsteczek, a energia potencjalna oddziaływania pomiędzy parą różnych molekuł musi być równa średniej arytmetycznej energii potencjalnych oddziaływania pomiędzy parami molekuł jednego rodzaju, wz. (2.3-1).

Swobodna energia mieszania jest wtedy równa

$$2.3-4 \quad f^M/RT = - s^M/R = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

i jest związana z efektem entropowym zmieszania dwu odróżnialnych <sup>ciężcy złożonych</sup> cząstek 1 i 2.

### 2.3.3. Rostwory regularne

W modelu roztworów regularnych nie uwzględniamy efektu wielkości cząsteczek - molekuly składników roztworu zajmują po jednym węźle siatki. Jednakże, w odróżnieniu od roztworów idealnych energia wymiany pomiędzy parą różnych molekuł nie jest równa zero. Nadmiar swobodnej energii jest wtedy opisany wzorem:

$$2.3-5 \quad f^E = f_{12}^E x_1 x_2$$

gdzie parametr wymiany jest opisany wzorem (2.3-3). W przypadku jeśli parametr wymiany  $f_{12}^E$  jest niezależny od temperatury, równy jest wtedy energii wymiany  $f_{12}^E = u_{12}^E$ . Przypadek ten nazywany modelem roztworów ściśle regularnych.

Traktując modele roztworów regularnych jak najbardziej ogólnie możemy wyróżnić zgodnie z podanymi na wstępie założeniami, dwie klasy modeli:

- a/ Modele, w których przyjęto tzw. przybliżenie zerowe, zgodnie z którym zakładamy brak koleracji pomiędzy obsadzeniem dwu sąsiednich węzłów a nadmiar swobodnej energii wyraża się podanym powyżej wzorem.
- b/ Modele, w których wprowadzamy efekty wpływu energii wymiany na uporządkowanie w roztworze. Modele tego typu są szczególnym przypadkiem kwasicchemicznego modelu Barkera, w którym molekuly składników zajmują po jednym węźle siatki, tzn.  $r_1 = r_2 = 1$  i są homogeniczne tzn. cała molekula danego typu zawiera punkty (powierzchnie) kontaktowe tylko jednego rodzaju.

#### 2.3.4. Roztwory atermalne

Teoria mieszanin atermalnych została zaproponowana niezależnie przez Flory'ego [59] i Hugginsa [60] a następnie uogólniona przez Guggenheima [21]. Została ona opracowana z myślą o zastosowaniu jej do opisanie termodynamicznych własności roztworów polimerów, gdyż uwzględniała jedynie efekty wielkości cząsteczek. W teorii tej przyjmuje się, że molekuly składników mogą zajmować po kilka węzłów siatki. Stąd źródłem swobodnej energii mieszania są wyłącznie efekty entropowe, gdyż segmenty wyróżnione na molekułach składników są identyczne a energia wymiany będzie równa zeru.

$$2.3-6 \quad f^{M,ath.}/RT = - s^{M,ath.}/R = \sum_1^n x_1 \left( \ln \phi_1 + \frac{1}{2} z q_1 \ln \frac{\xi_1}{\phi_1} \right)$$

gdzie:  $z$  - jest liczbą koordynacyjną siatki,  $q_1 = [r_1(z-2) + 2] / z$ ,

$r_1$  - jest liczbą segmentów wyróżnionych na molekułe składnika  $i$ , a

$x_1$ ,  $\phi_1$  i  $\xi_1$  - są odpowiednio ułamkiem molowym, objętościowym i powierzchniowym składnika  $i$ .

Ułamki objętościowe i powierzchniowe są zdefiniowane wzorami:

$$2.3-7 \quad a/ \phi_1 = \frac{r_1 x_1}{\sum_j r_j x_j} \quad b/ \xi_1 = \frac{q_1 x_1}{\sum_j q_j x_j} ;$$

Nadmiar potencjału chemicznego składnika  $i$  można znaleźć łatwo ze wzoru na nadmiar energii swobodnej, korzystając z operatora różniczkowego Rowlinsona, otrzymujemy [37] :

$$2.3-8 \quad \mu_1^{\text{E,ath.}} = RT \ln \gamma_1^{\text{ath.}} = RT \left( \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{1}{z} \sum q_1 \ln \frac{z_1}{\phi_1} \right)$$

W tym przybliżeniu Flory'ego, gdy  $z \rightarrow \infty$ , otrzymujemy bardzo proste wzory na energię swobodną mieszania oraz na nadmiar potencjałów chemicznych

$$2.3-9 \quad \mu_1^{\text{M,ath F}} = -T \mu_1^{\text{M,ath(F)}} = RT \sum_1^n x_1 \ln \phi_1$$

$$2.3-10 \quad \mu_1^{\text{E,ath F}} = RT \ln \gamma_1^{\text{ath(F)}} = RT \left( 1 - \frac{\phi_1}{x_1} + \ln \frac{\phi_1}{x_1} \right)$$

### 2.3.5. Roztwory nieaternalne

#### 2.3.5.a Przybliżenie serowe

Teoria roztworów nieaternalnych w serowym przybliżeniu została opracowana dla roztworów polimerów polarnych i w uogólnionej postaci podana została przez Guggenheima. W modelu tym przyjmujemy, że molekuly składników mogą zajmować wiele węzłów siatki przy czym każdy z segmentów /atomów lub grupy atomów np.  $-\text{CH}_2-$  lub  $-\text{O}-$  wyróżnionych na molekule zajmuje jeden węzeł. Całkowity parametr swobodnej energii oddziaływania jest różny od zera, a poszczególne energie wymiany nie mają wpływu na prawdopodobieństwo obsadzenia sąsiednich węzłów - wymieszanie jest bezładne.

Dla tego modelu otrzymujemy na nadmiar swobodnej energii nadmiar potencjału chemicznego następujące wzory:

$$2.3-11 \quad f^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \left( \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{1}{2} q_i \ln \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi_i} \right) + \\ + \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n q_k x_k \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_{ij} \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j$$

$$2.3-12 \quad u_k^E = RT \ln \gamma_k = RT \left( \ln \frac{\phi_k}{x_k} + \frac{1}{2} q_k \ln \frac{\tilde{\phi}_k}{\phi_k} \right) + \\ + q_k \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( f_{ki} - \frac{1}{2} f_{ij} \right) \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j$$

$$2.3-13 \quad u^E = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n q_k x_k \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n u_{ij} \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j$$

W przybliżeniu Flory'ego, w granicy dla liczby koordynacyjnej siatki  $z \rightarrow \infty$ , otrzymujemy dobrze znane wzory Flory'ego i Hugginsa [61]:

$$2.3-14 \quad f^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n r_k x_k \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j f_{ij}$$

$$2.3-15 \quad u_k^E = RT \ln \gamma_k = RT \left( 1 - \frac{\phi_k}{x_k} + \ln \frac{\phi_k}{x_k} \right) + \\ + r_k \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( f_{ki} - \frac{1}{2} f_{ij} \right) \phi_i \phi_j$$

$$2.3-16 \quad u^E = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n r_k x_k \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n u_{ij} \phi_i \phi_j$$

Ten ostatni uproszczony wariant modelu jest szczególnie często stosowany w postaci, w której parametry  $f_{ij}$  są korelowane w oparciu



parametry rozpuszczalności wprowadzone przez Hildebranda [61][62].

Dla mieszaniny dwuskładnikowej parametr  $f_{1j}$  jest opisany wzorem:

$$2.3-17 \quad f_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2$$

gdzie  $\delta_1$  i  $\delta_2$  są parametrami rozpuszczalności zdefiniowanymi przy pomocy wzoru:

$$2.3-18 \quad \delta_1 = \sqrt{\frac{\Delta U_v^{o1}}{V_1^o}};$$

a  $l_{12}$  stanowi poprawkę związaną z wpływem oddziaływań pomiędzy molekułami typu 1--2 oraz efektami rozgałęzienia molekuł tych składników,  $\Delta U_v^{o1}$  i  $V_1^o$  są odpowiednio energią parowania i objętością molową składnika 1.

Dla związków polarnych, kwadrat parametra rozpuszczalności stanowi sumę kwadratów

$$2.3-19 \quad \delta^2 = \delta_{dysp.}^2 + \delta_{polar.}^2$$

składowych odpowiadających oddziaływaniom dyspersyjnym i składowej polarnej. Składową dyspersyjną obliczamy ze wz. (2.3-18) dla niepolarnego związku homorficznego a składową polarną z jednej wartości energii parowania cieczy lub nadmiaru entalpii. W przypadku roztworów składników samoasocjujących, we wzorze podanym powyżej dodajemy jeszcze trzeci człon odpowiadający udziałowi asocjacji do parametru rozpuszczalności [122].

Korelację parametrów oddziaływania  $f_{ij}$  można również przeprowadzić w oparciu o teorię molekularnych oddziaływań powierzchniowych Langmuira [38] oraz Redlicha, Derra i Pierottiego [39].

W teorii tej przyjmuje się, że energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wynika z oddziaływania odpowiednich rodzajów powierzchni wyróżnionych na badanych molekułach.

Dla danej funkcji termodynamicznej  $w$  ( $w = f, u, s, g, h$ ), całkowity parametr oddziaływania pomiędzy molekułami  $i$  oraz  $j$  będzie równy sumie udziałów poszczególnych par powierzchni  $s = a, b, c, \dots$  i  $t = a, b, c, \dots$ , wyróżnionych na tych molekułach, zależnych jedynie od różnicy ułamków powierzchni danego rodzaju na rozważanych molekułach i wartości parametru wymiany: dla tych powierzchni:

$$2.3-20 \quad w_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{i,s} - \alpha_{j,s})(\alpha_{i,t} - \alpha_{j,t}) w_{s,t}^x$$

Parametry wymiany dla różnych funkcji termodynamicznych łączą się wzorami właściwymi tym funkcjom, jak to zostało pokazane powyżej, wz. (2.3-2) i (2.3-3)

gdzie  $\alpha_{i,s}$ ,  $\alpha_{j,s}$  oraz  $\alpha_{i,t}$ ,  $\alpha_{j,t}$  stanowią odpowiednio ułamki powierzchni typu  $s$  lub  $t$  na molekułach  $i$  lub  $j$ , parametr  $w_{s,t}$  jest parametrem wymiany pomiędzy parą powierzchni  $s$  i  $t$  dla danej funkcji termodynamicznej  $w$ , na mol. wytworzonych par.

### 2.3.5.b Kwazichemiczne modele roztworów

W modelach tego typu przyjmuje się, że istnieje korelacja w sposobie obsadzania węzłów pojedynczymi cząsteczkami, w wyniku porządkującego działania różnic w międzymolekularnych energiach oddziaływania, a więc parametrów wymiany między rozważanymi molekułami. Efekt ten opisano, zakładając, że pomiędzy parami powierzchni kontaktowych lub punktów kontaktowych istnieje równowaga typu chemicznego:

$$2.3-21 \quad [s--s] + [t--t] = 2 [s--t]$$

której stała równowagi

$$2.3-22 \quad k_{s,t} = \frac{[s--t]^2}{[s--s][t--t]}$$

jest zależna od energii wymiany pary powierzchni s i t:

$$2.3-23 \quad k_{s,t} = 4 \exp \left\{ - u_{s,t}^* / RT \right\} \\ = 4 \eta_{s,t}^2$$

W pierwszej wersji modelu kwazichemicznego Barker przyjął, że parametrem wymiany jest tu energia wymiany  $u_{s,t}^*$  pary kontaktowych punktów typu s i t [52]. Dopiero w swoich następnych pracach [63] przyjął temperaturową zależność parametru wymiany w podanym powyżej wzorze, utożsamiając go ze swobodną energią wymiany  $f_{s,t}^*$ :

$$2.3-24 \quad \eta_{s,t} = \exp \left\{ - f_{s,t}^* / RT \right\}$$

Wyprowadzone przez niego wzory na nadmiar swobodnej energii, nadmiar potencjałów chemicznych składników roztworu i nadmiar energii miały postać następująca:

$$2.3-25 \quad f^E = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^E$$

$$2.3-26 \quad \mu_k^E = RT \left[ \frac{1}{2} (s-2) x_k \ln \frac{x_k}{\phi_k} + \sum_s Q_s^{(k)} \ln \frac{x_s^{(k)}}{x_k x_s^{(0k)}} \right]$$

$$2.3-27 \quad u^E = -2 \sum_{i=1}^n \sum_s \sum_t (x_s^{(i)} x_t^{(i)} - x_i x_s^{(0i)} x_t^{(0i)}) \eta_{s,t}^{(ii)} u_{s,t}^{*(ii)} + \\ + \sum_{ij} \sum_s \sum_t x_s^{(i)} x_t^{(j)} \eta_{s,t}^{(ij)} u_{s,t}^{(ij)} \quad (i \neq j)$$

gdzie  $Q_s^{(k)}$  oznacza ilość punktów kontaktowych typu  $s$  na molekułe typu  $k$ , przy czym  $\sum_s Q_s^{(k)} = s q_k$ . Parametry  $\eta_{s,t}^{(ii)}$  i  $u_{s,t}^{*(ii)}$  oraz  $\eta_{s,t}^{(ij)}$  i  $u_{s,t}^{(ij)}$  odnoszące się odpowiednio do molekuł tego samego typu (i--i) oraz pary różnych molekuł (i--j), zdefiniowane zostały poprzednio, ws. (2.3-23 - 24). Parametry  $x_s^{(i)}$  i  $x_s^{(0i)}$  stanowią rozwiązania układów równań zapisanych odpowiednio dla mieszaniny oraz dla czystego składnika i:

$$2.3-28 \quad x_s^{(i)} \left( x_s^{(i)} + \sum_{j,t} x_t^{(j)} \eta_{s,t}^{(ij)} \right) = \frac{1}{2} Q_s^{(i)} x_i$$

oraz

$$2.3-29 \quad X_s^{(01)} \left( X_s^{(01)} + \sum_{i,t} \eta_{s,t}^{(11)} X_t^{(01)} \right) = \frac{1}{2} q_s^{(1)}$$

W analogii do teorii molekularnych oddziaływań powierzchniowych, Kehiaian i wsp. [114], [115] zaproponowali wariant modelu kwazichemicznego w ujęciu powierzchniowym QCT-SV, w którym przyjmuje się, że reakcja (2.3-21) dotyczy tworzenia się par oddziaływujących powierzchni jednostkowych s i t (s = a, b, ..., t = a, b, ...).

Nadmiar potencjału termodynamicznego składnika k mieszaniny n - składnikowej opisać można wzorami, w których występuje część związana z entropią kombinatoryczną w postaci identycznej z przedstawioną poprzednio dla modeli serowego przybliżenia:

$$2.3-30 \quad u_k^E = RT \left( \ln \frac{p_k}{x_k} + \frac{1}{2} \sum q_k \ln \frac{k}{p_k} + q_k \sum_{s=1}^n \alpha_s^{(1)} \ln \frac{\alpha_s^{(1)} x_s}{\alpha_s x_s^{(01)}} \right)$$

$$2.3-31 \quad u^E = - \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^n q_i x_i \right) \sum_s \sum_t \left( X_s X_t - \sum_{i=1}^n \xi_i X_s^{(01)} \right) \eta_{s,t} u_{s,t}^*$$

gdzie:

$$2.3-32 \quad \alpha_s = \sum_{i=1}^n \alpha_s^{(1)} \xi_i$$

stanowi ułamek powierzchni typu s w roztworze a  $\alpha_s^{(1)}$  ułamek powierzchni tego typu na molekułe składnika i, parametry  $u_{s,t}^*$  i  $\eta_{s,t}$  są określone odpowiednio wzorami (23) i (24), natomiast parametry  $X_s$  i  $X_s^{(01)}$  stanowią rozwiązania układów równań rozpisanym odpowiednio dla mieszaniny oraz dla czystego składnika i:

$$2.3-33 \quad X_s \left( X_s + \sum_t X_t \eta_{s,t} \right) = \alpha_s$$

oraz

$$2.3-34 \quad x_s^{(01)} \left( x_s^{(01)} + \sum_t x_t^{(01)} \gamma_{s,t} \right) = \alpha_s^{(1)}$$

#### 2.4. Metody pomiaru równowag ciecz-para

Badania równowag między współistniejącymi fazami: ciekłą, stałą oraz gazową prowadzą do wyznaczenia współczynników aktywności składników roztworu i wraz z pomiarami termodynamicznymi są niezwykle cennym źródłem informacji o oddziaływaniach w roztworach.

Metody pomiaru równowag ciecz-para dzielimy na dynamiczne i statyczne. W przypadku metod dynamicznych, ciecz w stanie wrzenia znajduje się w równowadze z parą. Mierząc temperaturę, ciśnienie oraz składy obu faz otrzymujemy pełny zestaw parametrów równowagi. Natomiast w metodzie statycznej ciecz nie znajduje się w stanie wrzenia lecz paruje z powierzchni cieczy w naczyniu równowagowym umieszczonym w płaszczu izotermicznym i po osiągnięciu stanu równowagi mierzona jest prężność pary nasyconej i wyznaczany skład obu faz.

Metodą, która znalazła najszersze zastosowanie do pomiarów równowag ciecz-para jest metoda dynamiczna. W swojej pracy przedstawię szerszy przegląd aparatów do pomiarów równowag ciecz-para tą metodą, ponieważ została ona zastosowana w programie badawczym realizowanym w ramach przedstawionej pracy.

Ze względu na to, że w monografiach Hali i wsp. "Vapour - Liquid Equilibrium" oraz Malanewskiego "Równowagi ciecz-para" [45][92] znajduje się szczegółowe omówienie aparatów dynamicznych, rozwoju ich konstrukcji oraz ich wad i zalet, w części tej omówię przede wszystkim te typy aparatów pomiarowych, które stały się podstawą licznych i znanych modyfikacji, zwracając szczególną uwagę na naj-

nowsze rozwiązania konstrukcyjne.

#### 2.4.1. Ogólna charakterystyka metod dynamicznych

Metody dynamiczne stosuje się najczęściej do pomiarów równowag cieczo-pary w obszarze niskich i średnich ciśnień. Metody te są bardzo zróżnicowane i ze względu na sposób przeprowadzenia doświadczenia dzielimy je na destylacyjne, transpiracyjne, recyrkulacyjne i przepływowe [64] [45].

2.4.1.a Metoda destylacyjna jest metodą najstarszą ze stosowanych. Istota tej metody polega na odparowaniu niewielkiej ilości cieczy z tak dużej jej ilości, aby jej skład praktycznie nie zmienił się. Metodę tę stosował Brown [66], Duclaux [65], Lehfeldt [67] a następnie Zawidski [68] w swoich badaniach równowag cieczo-pary układów dwuskładnikowych. Należy zaznaczyć, że wyniki uzyskane przez Zawidskiego są konsyistentne termodynamicznie i w niektórych przypadkach nie ustępują najlepszym współczesnym pomiarom. Metoda ta była później stosowana przez Vernella [69], oraz Janaszewskiego [70].

2.4.1.b Metoda transpiracyjna. Istota tej metody polega na przepuszczeniu gazu przez szereg płuczek, w których ulega on stopniowemu nasyceniu parami cieczy. Brak ubytku masy ostatniej płuczki świadczy o nasyceniu gazu parami cieczy. Opary w zależności od rodzaju cieczy albo wymraża się albo pochłania w odpowiednich płuczkach. Metodę tę najczęściej stosuje się w obszarze ciśnień rzędu od kilku do kilkunastu torów. Do badań równowag cieczo-pary zastosował ją Linebarger [71]. Następnie stosowana była przez Washburna [72], Bacarella [73], Zięboraka [74].

2.4.1.c Metoda recyrkulacyjna jest metodą mającą najszersze zastosowanie. W zależności od sposobu realizacji cyrkulacji, aparaty można podzielić na dwie grupy: a/ aparaty z cyrkulacją pary i b/aparaty z cyrkulacją pary i cieczy.

a/ Konstrukcja wszystkich aparatów z cyrkulacją pary, pomimo że szczegółami bardzo się między sobą różnią, oparta jest na tej samej zasadzie rys.(2.4-1). Pary wrzącej cieczy znajdują się w naczyniu destylacyjnym A i następnie przechodzą przez przewód parowy i kondensują się w pojemniku B. Po napełnieniu pojemnika kondensat spływa do naczynia destylacyjnego, które zwykle zaopatrzone jest w syfon lub kran aby zapobiec przeczucaniu cieczy w odwrotnym kierunku. W początkowym momencie pracy aparatu zawartość pojemnika B będzie bardziej bogata w lotny składnik aniżeli faza parowa nad wrzącą cieczą w naczyniu destylacyjnym. W miarę upływu czasu zawartość pojemnika B wzbogaca się mniej lotny składnik a zawartość naczynia destylacyjnego ubożeje. Proces ten trwa aż do chwili, kiedy ustali się stan stacjonarny, w którym składy w obu zbiornikach nie zmieniają się w czasie. Stan ten jest stanem równowagi. Pierwsze aparaty z cyrkulacją fazy parowej zostały przedstawione przez Jamaguchi [75] i Sameshima [76] ale po raz pierwszy zadawalająco funkcjonował aparat wykonany przez Othmera [77]. Szczegółowy opis aparatów z cyrkulacją oparów i rozwoju ich konstrukcji oraz wady i zalety podane zostały w monografii Hali i wsp. [45]. Niedokładność pomiaru temperatury pod określonym ciśnieniem jest wspólną wadą przyrządów z cyrkulacją tylko fazy parowej. Zmierzona temperatura wrzącej cieczy lub w parze nie odpowiada rzeczywistej temperaturze wrzenia.

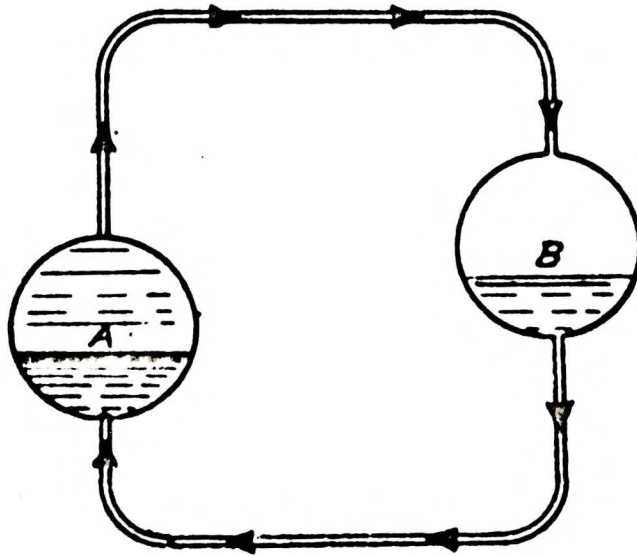


b/ Wady tej pozbawione są aparaty z cyrkulacją cieczy i oparów, w których zastosowana jest pompka Cottrella. Schemat działania przyrządu z obiegiem cieczy i oparów podano na rys. (2.4.-2). Ciecz doprowadzana do wrzenia w grzejniku G jest pompowana przez opary i rzucana na tuleję gniazdka termometrycznego w komorze rozdzielania T, gdzie ustala się na ściankach stan równowagi. Z komory rozdzielania ciecz spływa do zbiornika A a opary poprzez chłodnicę do zbiornika B, z którego następnie spływają do zbiornika A, a stamtąd wraz z cieczą zawracane są do obiegu przez grzejnik G.

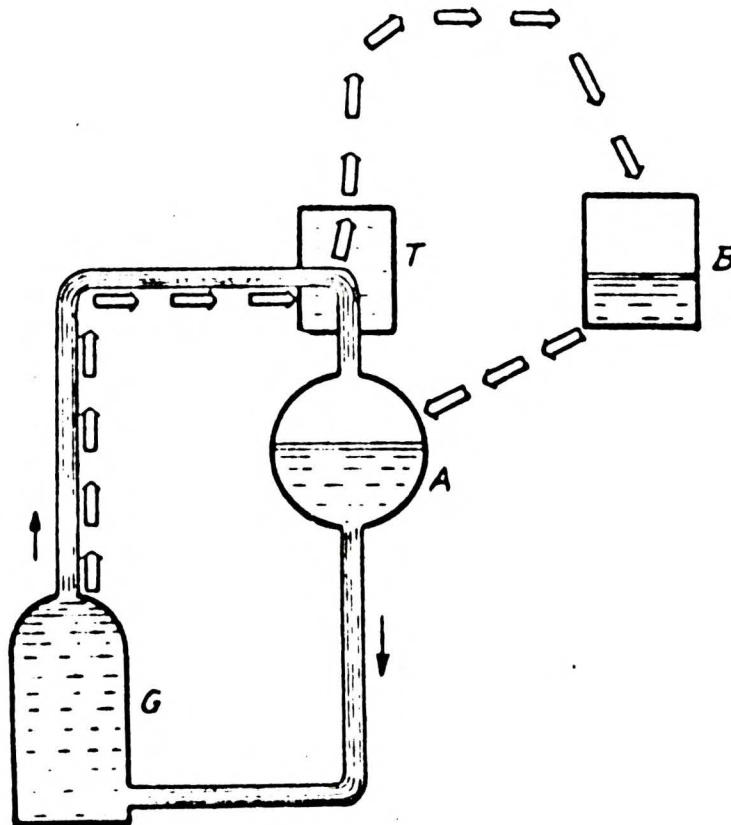
Pierwszym przyrządem tego typu, pozwalającym na uzyskiwanie dokładnych wyników był aparat Gillespiego [78]. Do tej grupy należy również zmodyfikowany ebulliometr Świętosławskiego.

2.4.1.d Metoda przepływowa jest stosowana stosunkowo rzadko i to do celów specjalnych a mianowicie wtedy, gdy w substancji badanej przebiega reakcja chemiczna /rozkład, polimeryzacja/. Istota tej metody polega na tym, że odpowiednio dozowane składniki w sposób ciągły doprowadzane są do komory równowagowej. Następnie opary <sup>są</sup> i ciecz rozdzielane i kierowane do oddzielnych zbiorników, skąd są pobierane do analizy.

Metoda ta z powodzeniem stosowana była przez Colburna [79], Salcewicza [80], Halę [81] i Cathalę [82]. Bliższe szczegóły dotyczące aparatów tego typu zebrane są w cytowanej powyżej monografii Hali i wsp. [45]



Rys. 2.4-1 Schemat działania przyrządu do badania równowagi ciecż-para metodą recyrkulacji oparów.  
A - naczynie równowagowe, B - zbiornik kondensatu.



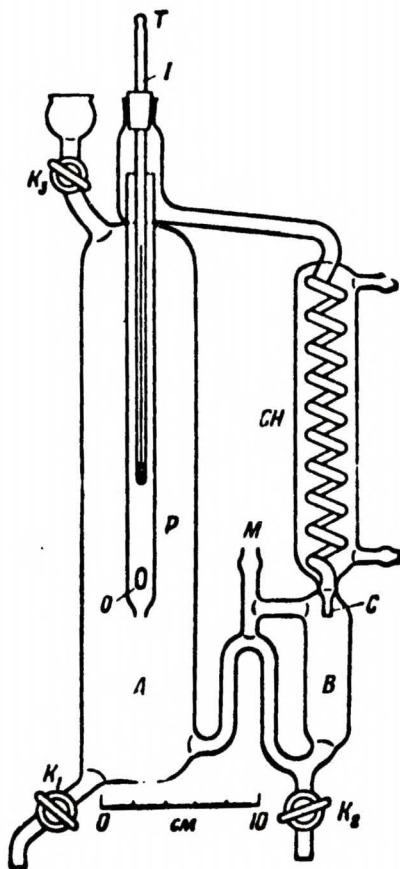
Rys. 2.4-2 Schemat działania przyrządu z obiegem cieczy i parów.

#### 2.4.2 Przeгляд aparatów dynamicznych do pomiarów równowag ciecz-para z recyrkulacją oparów oraz cieczy i oparów

Śledząc literaturę naukową poświęconą zagadnieniom pomiaru równowag ciecz-para daje się zauważyć, że wszystkie prawie prace idące w kierunku modyfikacji aparatów dynamicznych przyjmują za podstawę, w przypadku aparatów z obiegiem tylko oparów, aparaty Othmera oraz Jonesa i Colburna, a w przypadku aparatów z obiegiem cieczy i oparów, aparaty Gillespiego i ebulliometr Świętosławskiego.

##### 2.4.2.1 Aparat Othmera

Aparat zaprojektowany przez Othmera [77] był pierwszym przysrzędem tego typu, który funkcjonował poprawnie i doczekał się licznych modyfikacji. Aparat ten umożliwiał pomiary przy ciśnieniu od kilku torów aż do wysokich ciśnień. Schemat aparatu Othmera podano na rys. (2.4.-3). Ciecz w naczyniu A zostaje doprowadzona do wrzenia przy pomocy grzałki zanurzonej w cieczy. Powstające pary wypełniają przestrzeń nad cieczą. Po usunięciu powietrza, zamyka się kran  $K_3$  i kontynuuje ogrzewanie. Para wchodzi przez eliptyczny wpust w rurkę parową a następnie do chłodnicy, skąd po całkowitej kondensacji spływa przez licznik kropel do pojemnika B. Pary okrążające rurkę parową zapobiegają częściowej kondensacji na jej ściankach. W czasie ustalania się równowagi temperatura stale się podwyższa, w następnym czasie czego wrząca mieszanina ubożeje w bardziej lotny składnik. Po 30-60 minutach ustala się temperatura a skład cieczy i pary nie zmienia się w czasie.



Rys. 2.4-3 Aparat Othmera.

A - zbiornik wrzającej cieczy, T - termometr,  
 B - zbiornik kondensatu, C - licznik kropeł,  
 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> - krany do pobierania próbek, M - ma-  
 nostat, CH - chłodnica, K<sub>3</sub> - kran odcinają-  
 cy dostęp do atmosfery, O - wejście pary.

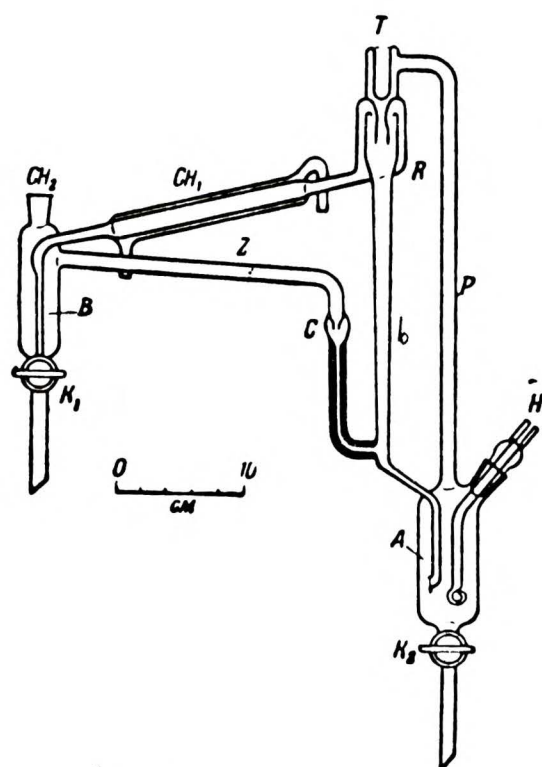
Dane eksperymentalne uzyskane na tym aparacie mogą być obarczone pewnymi błędami. Błąd pomiaru jest tym większy im większa jest różnica lotności względnych tworzących ten układ składników. Do najczęstszych błędów należą:

- 1/ porywanie kropelek cieczy przez uchodzące pary,
- 2/ tworzenie się gradientów stężeń w zbiorniku kondensatu i przewodach łączących pojemnik A z pojemnikiem B co wpływa na pulsację temperatury,
- 3/ niedokładny pomiar temperatury równowagi na skutek niedogrzenia termometru przez pary opuszczające zbiornik A.

#### 2.4.2.2 Aparat Gillespiego

Jak wspomniałam poprzednio, w aparatach typu Othmera, największym źródłem błędów są pomiary temperatury. Niedokładność pomiaru temperatury wrzenia może być wyeliminowana przez zastosowanie aparatów z obiegiem cieczy i oparów, działających na zasadzie pompy Cottrella. Pierwszy przyrząd do oznaczania równowag ciecz-para metodą recyrkulacyjną opisał Lea [91]. Do tej grupy aparatów należą aparaty opierające swą konstrukcję na aparacie Gillespiego [78] oraz zmodyfikowane ebulliometry Świętosławskiego [2] [3].

Na rys. (2.4.-4) przedstawiono aparat Gillespiego. Ciecz w zbiorniku A doprowadzana jest do wrzenia za pomocą nawiniętej na zewnętrznej spirali grzejnej. Wrząca ciecz z parą przechodzi przez pompkę Cottrella P i jest rzucana na gniazdo termometryczne T, umieszczone



Rys. 2.4-4 Aparat Gillespie.

A - zbiornik wrzącej cieczy, H - grzejnik wewnętrzny, P - pompa Cottrella, R - komora, rozdzielania, T - termometr,  $CH_1, CH_2$  - chłodnice, B - zbiornik kondensatu,  $K_1, K_2$  - kra-ny do pobierania próbek, C - licznik kropeł, Z - spływ kondensatu.

w komorze równowagi R, gdzie ustala się rzeczywisty stan równowagi termodynamicznej. Ciecz spływa przez rurkę b do zbiornika A a para poprzez chłodnicę kondensuje się w <sup>(i zbiera)</sup> zbiorniku B. Następnie nadmiar kondensatu łączy się z cieczą spływającą z R przez rurkę b i spływają razem do zbiornika A.

Ustalenie się równowagi w tym aparacie trwa około 40 minut.

Czas dojścia do równowagi jest więc długi, ale najistotniejszym mankamentem tego przyrządu, na co zwracał uwagę już sam autor, jest to że odbierane próbki cieczy ze zbiornika A nie odpowiadają składowi cieczy opuszczającej komorę równowagową. Błędy te mogą być znaczne w przypadku badania układów o dużych różnicach lotności względnych.

#### 2.4.2.3 Kierunki zmian konstrukcji aparatów Othmera i Gillespiego

Przedstawione powyżej aparaty Othmera i Gillespiego nie nadają się w swojej pierwotnej wersji do pomiaru równowag ciecz-para mieszanin składników o dużych różnicach lotności względnych, jak i dla pomiarów prowadzonych przy niskich ciśnieniach niższych niż około 50 torów, dlatego też w literaturze od szeregu lat spotyka się prace poświęcone różnym modyfikacjom tych przyrządów. Modyfikacje te mają na celu, oprócz wspomnianego powyżej rozszerzenia zakresu pomiarowego również skrócenie czasu równowagi i usunięcie mankamentów w konstrukcji, które powodują błędy w oznaczaniu parametrów równowagi.

W aparatach typu Othmera wprowadzane są zmiany idą przede wszystkim w kierunku:

- a/ adaptacji rurki Cottrella, aby uniknąć niedokładności oznaczeń temperatury,
- b/ zapobiegania częściowej kondensacji na ściankach, która powoduje błędy w wyznaczeniu składu pary.

W aparatach typu Gillespiego prowadzone modyfikacje dotyczą w pierwszym rzędzie:

- a/ zastosowania dodatkowego wewnętrznego ogrzewania oraz aktywacji ścianek wewnętrznych grzejnika w celu zapobiegania przeegrzaniom,
- b/ zmiany miejsca pobierania cieczy równowagowej, odbierania jej wprost z komory rozdzielania a nie po połączeniu jej z kondensatem,
- c/ wprowadzenia płaszcza adiabatyicznego otaczającego komorę rozdzielania aby zapobiec częściowej kondensacji,
- d/ zastosowania mieszadełek w odbieralnikach cieczy i pary aby usunąć gradienty stężeń,
- e/ stosowania wymiennych głowic w przypadku cieczy polimeryzujących,
- f/ zmiany w sposobie pobierania próbek, np. stosowanie różnego typu saworów elektromagnetycznych umożliwiających pobieranie próbek podczas pracy aparatu.

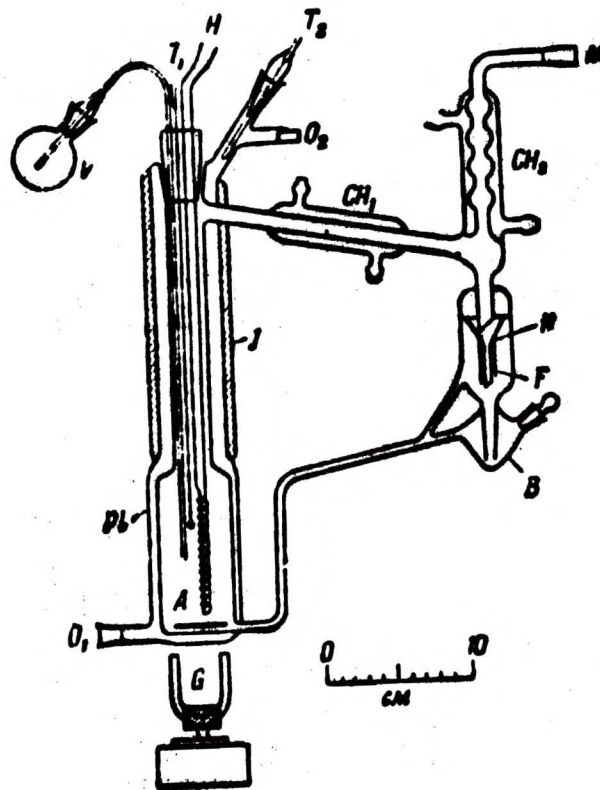


#### 2.4.2.3.a Modyfikacja aparatu Othmera

Pierwsza wersja aparatu Othmera, patrz rys.(2.5.-1), została zmodyfikowana dwukrotnie przez autora [93 - 95]. Aparat ten modyfikowało również wielu innych badaczy, szczegółowy opis tych modyfikacji przytacza Hala [45]. Jedną z najbardziej ciekawych i udanych modyfikacji był aparat Kortůma [96], rys.(2.4.-5). Zastosował on szereg interesujących rozwiązań, a mianowicie:

- a/ ogrzewanie badanej mieszaniny za pomocą cieczy, która cyrkuluje w płaszczu szklannym, co zapobiega częściowej kondensacji oraz przegrzaniu pary,
- b/ zastosowanie grzania wewnętrznego, za pomocą spirali platynowej, która kompensuje straty ciepła spowodowane spływaniem chłodnego kondensatu do kub(a) a także ułatwia tworzenie się pęcherzyków pary, które przyczyniają się również do lepszego wymieszania cieczy,
- c/ zastosowanie miessadła magnetycznego aby usunąć gradienty stężeń w zbiornikach cieczy i pary,
- d/ nowy system pobierania próbek pary.

Aparat ten jednak nie nadaje się do pomiarów równowag ciecz-para substancji o dużych różnicach lotności względnych. Dla tego typu układów stosowane są tylko aparaty równowagowe z recyrkulacją cieczy i oparów łącznie o ile nie stosuje się najlepszych w tym przypadku aparatów statycznych.



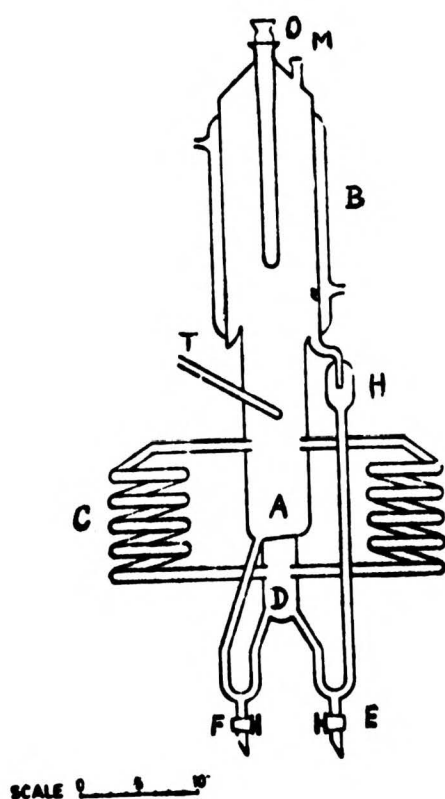
Rys. 2.4-5 Aparat Kortüma.

A - zbiornik ciecży, B - zbiornik kondensatu,  
G - mieszadło magnetyczne, Pl - płaszcz, O<sub>1</sub>,  
O<sub>2</sub> - wejście i wyjście, V - odbieralnik cie-  
czy, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> - termopary, H - ogrzewanie wewnę-  
trzne, CH<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub> - chłodnice, N - ruchomy lejek,  
F - rdzeń żelazny, I - izolacja, M - manostat.

Inna z modyfikacji aparatu Othmera, która została opublikowana w ostatnich latach, to aparat Marianglesa Tossi [97]. Zaprojektował on, rys. 2.4.-6 aparat do pomiaru równowag ciecz-para dla ciśnień bliskich a nawet niższych od 1 tora. Aparaty dynamiczne dla tego zakresu ciśnień są rzadko spotykane w literaturze. Ze znanych przyrządów specjalnie przystosowanych do pracy pod niskim ciśnieniem należy wymienić aparat Williamsa [98] dla ciśnień rzędu 1 tora, Perry i Tuguit [99] dla ciśnień rzędu 0.1 tora.

Jednak żaden z tych dwu aparatów nie pozwala na dokładny pomiar temperatury wrzenia i oba należą do kategorii aparatów recyrkulacyjnych, w których nie ma dostatecznie długiego czasu na dobre wymieszanie kondensatu i wrzącej cieczy. Aparat zaprojektowany przez Tossi posiada w odróżnieniu od tamtych bardzo prostą konstrukcję i jest stosunkowo łatwy w obsłudze. Zaopatrzony jest w cztery ogrzewane spiralne rurki szklane, w których zachodzi wrzenie. Po doprowadzeniu cieczy do wrzenia, ciecz jest rzucana do komory rozdzielania B, gdzie zostaje osiągnięta równowaga między cieczą a parą. Para kondensuje się na ściankach chłodnicy i spływa przez licznik kropeł, łącząc się ze spływającą w dół cieczą równowagową, skąd podawana jest znów na ogrzewane rurki spiralne. Pompowanie cieczy zachodzi na zasadzie pompki Cottrella.

Autor badał efekt hydrostatyczny pobierając dodatkową próbkę cieczy z około 1 cm poniżej swobodnej powierzchni wrzenia. Pozwoliło to porównać stężenia cieczy w tym punkcie, ze stężeniem cieczy odbieranej w odbieralniku F. Okazało się, że różnica pomiędzy składami obu próbek nie była nigdy wyższa niż 0.001 ułamka molowego. Aparat testowano przy ciśnieniu 200 torów i przy ciśnieniu 1 tora, uzyskane wyniki były zadawalające.



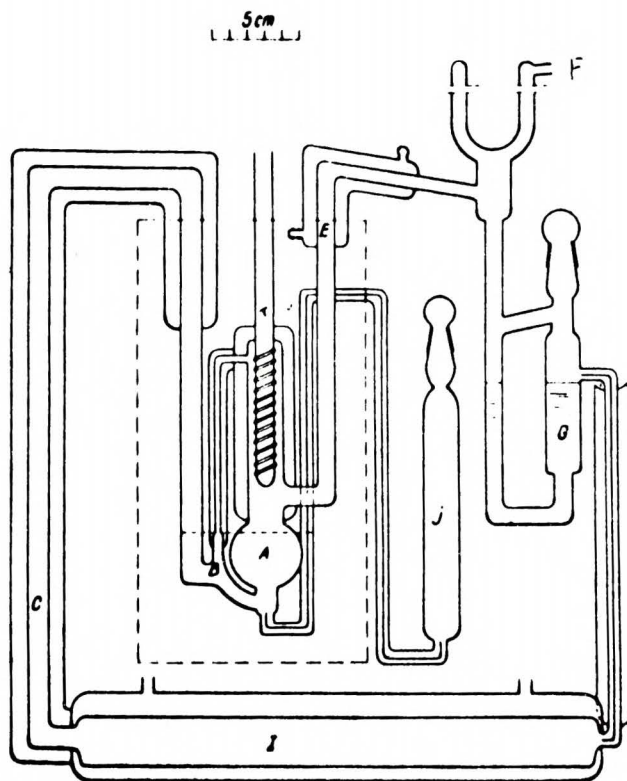
Rys. 2.4-6 Aparat Mariangalosa Tossi.  
A - zbiornik cieczy, B - chłodnica, C - ogrzewanie, D - komora mieszania, E - pobieranie próbek kondensatu, F - pobieranie próbek cieczy, H - licznik kropeł, T - gniazdo termometryczne, M - manostat, O - miejsce wprowadzania próbek.

Modyfikację aparatu Othmera wykonała ostatnio Kern [100], patrz rys. (2.4.-7). Adoptowała ona pompkę Cottrella i zastosowała całkowity obieg oparów, polegający na tym, że kondensat ze zbiornika jest zawracany, przeprowadzany w stan pary w J i kierowany do zbiornika głównego cieczy A. Ma to na celu zapewnienie lepszego wymieszania i lepszego ustalania się równowagi. Zbiornik A nie musi być wtedy podgrzewany ale tylko termostatowany.

Istotną trudność w przyrządach działających na tej zasadzie polega na utrzymaniu równomiernego obiegu oparów. Zalety, to unikanie strat ciepła oraz przegrzania.

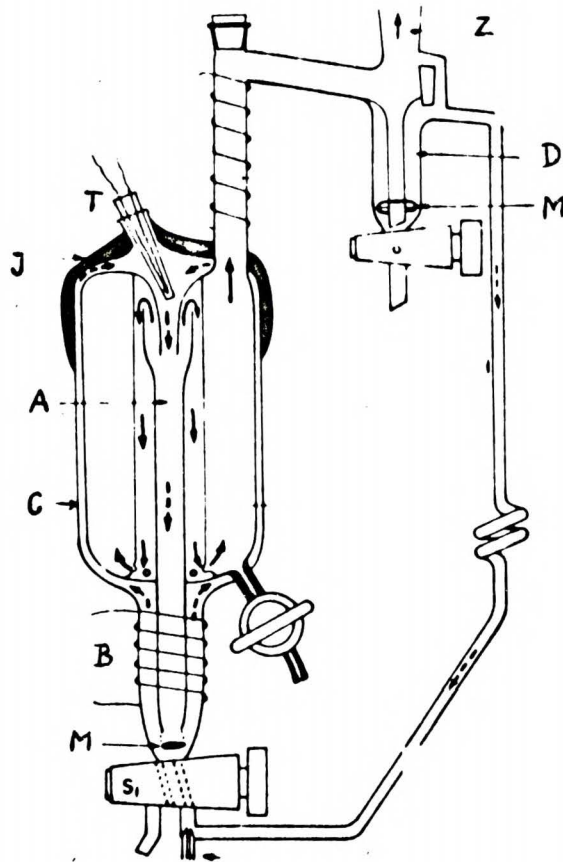
Ciekawym aparatem, który został niedawno opublikowany, jest aparat zaprojektowany przez Raala [101]. Autor zaprojektował połączenie aparatu Jonesa i Colburna z pompką Cottrella, którą stanowi przestrzeń C pomiędzy wewnętrzną i zewnętrzną ścianką aparatu, rys. (2.4.-8). Jak wiemy, zaletą aparatu Colburna stanowi bardzo dobre wymieszanie i bezpośredni kontakt pęcherzyków pary z otaczającą cieczą w komorze rozdzielania. Wadą tego przyrządu i jego kolejnych modyfikacji był nieprecyzyjny pomiar temperatury, jak zresztą ma to miejsce we wszystkich aparatach tylko z obiegiem oparów. Dlatego też połączenie tych dwu najważniejszych elementów, tzn. dokładnego wymieszania i adoptowanie pompki Cottrella zapewniającej dokładny pomiar temperatury, rozszerza znacznie możliwości pomiarowe aparatu Raala na badania równowag ciecz-para układów o dużych różnicach lotności.

Schemat tego aparatu podano na rys. (2.4.-8). Ciecz ogrzewana jest w dolnej części zbiornika B. Przestrzeń C pomiędzy wewnętrzną i zewnętrzną ścianką aparatu działa jako pompka Cottrella rzucając



Rys. 2.4-7 Aparat Kern.

A - zbiornik cieczy, T - gniazdo termometryczne,  
j - pobieranie próbek cieczy, G - pobieranie  
próbek kondensatu, I - podgrzewacz par, F - ma-  
nostat, B - pompka Cottrella.



Rys. 2.4-8 Aparat Raala.

A - komora rozdzielania, B - ogrzewany zbiornik ciecchy, C - pompka Cottrella, D - pobieranie próbek kondensatu, J - izolacja, L - pobieranie próbek ciecchy, M - mieszadło magnetyczne, T - termopara, Z - chłodnica.

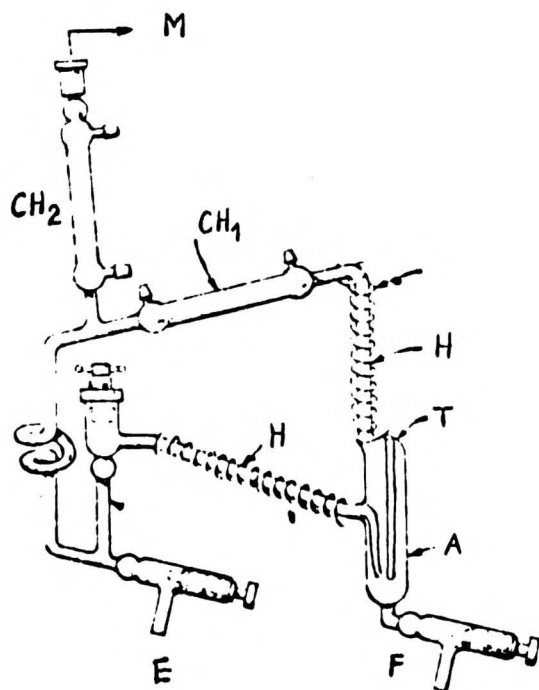
mieszaninę cieczy i pary na gniazdo termometryczne, gdzie w skrajającej je przestrzeni ustala się stan równowagi. W komorze rozdzielania A następuje oddzielenie pary od cieczy. Ciecz spływa do B, natomiast para poprzez przegrzewacz przechodzi do chłodnicy, gdzie kondensuje. Część kondensatu spływa do odbieralnika a część jest zawracana do komory B, gdzie miesza się z cieczą równowagową. Zaletą przedstawionego aparatu jest po pierwsze mała objętość próbki potrzebna do przeprowadzenia pomiaru, po drugie para będąca w równowadze z cieczą nie ulega kondensacji i po trzecie pozwala uniknąć strat ciepła i przegrzań. Wadą aparatu jest złe miejsce pobierania próbek cieczy do analizy, ciecz pobierana ma inny skład niż ciecz równowagowa. Ponadto aparat posiada dość dużą przestrzeń parową i zbyt pojemny odbieralnik kondensatu.

Podobnie ma to miejsce w aparacie Colburna smodyfikowanym przez Hollemheada i Van Winkle [102], „rys. (2.4.-9).

#### 2.4.2.3.b Modyfikacja aparatu Gillespiego

Potrzeba rozszerzenia zakresu pomiarowego na badania równowag ciecz-para mieszanin substancji wykazujących duże różnice lotności spowodowała również, że aparat Gillespiego [78] doczekał się wielu modyfikacji. Do zasługujących na uwagę należą przede wszystkim modyfikacje dokonane przez Fowlera [104], Browna [105-106], Hale [107], Kortuma [96] a także modyfikacja wykonana przez Linka i Wichterlego [103] umożliwiająca pomiar równowag ciecz para w przypadku substancji polimeryzujących.





Rys. 2.4-9 Aparat Hollensheada-Van Winkle.

A - zbiornik cieczy, T - gniazdo termometryczne,  
H - przegrzewacz,  $CH_1$ ,  $CH_2$  - chłodnice, M - mano-  
stat, E - pobieranie próbek cieczy, F - pobiera-  
nie próbek kondensatu.

Pierwszych dwu modyfikacji aparatu Gillespiego nie będę omawiała, gdyż zostały one szczegółowo opisane w monografii Hali [45] i wsp. oraz w pracy Williamsona [90].

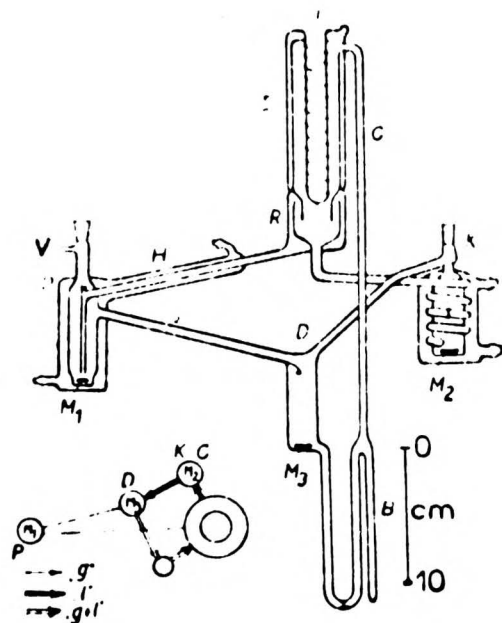
Modyfikacje opracowane przez Halę, rys. (2.4.-10), [107] objęły przede wszystkim:

- 1/ zmianę miejsca odbierania próbek cieczy równowagowej - ciecz odbiera się spod gniazdka termometrycznego,
- 2/ wprowadzenie płaszcza adiabatyicznego otaczającego komorę rozdzielania zapobiegającego częściowej kondensacji pary,
- 3/ mieszanie cieczy i kondensatu w zbiorniku przed wprowadzeniem do przejeźnika,
- 4/ wprowadzenie mieszadełek magnetycznych do odbieralników pary i cieczy.

Aparat ten początkowo modyfikowany przez Boublika [108] a następnie przez Halę [107] odznacza się prostą konstrukcją i jest łatwy w obsłudze. Nie mniej wyniki uzyskane na tym aparacie dla substancji o dużych różnicach lotności nie są lepsze niż na zmodyfikowanym ebulliometrze Świętosławskiego.

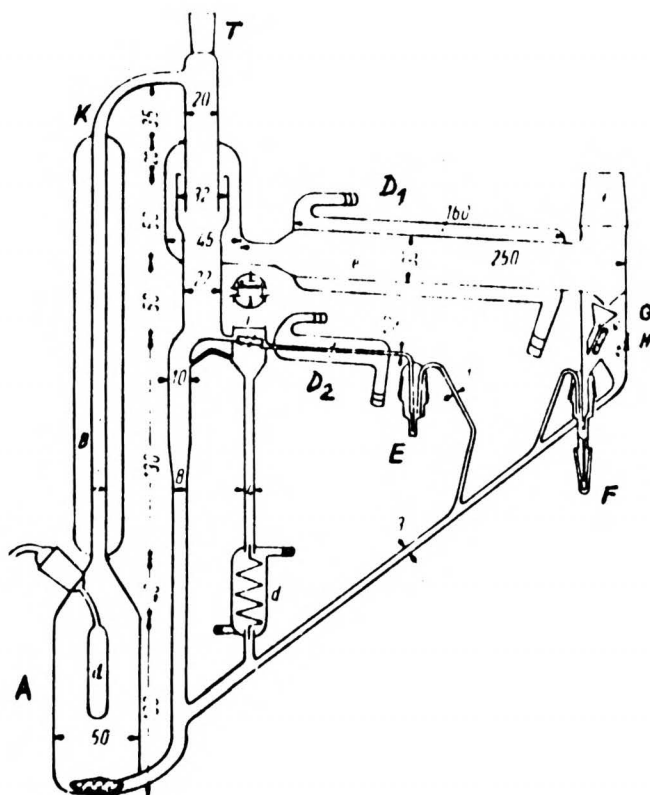
Inną ciekawą modyfikacją aparatu Gillespiego jest aparat opracowany przez Kortüma [109], patrz rys. (2.4.-11). Podstawowe zmiany dotyczą:

- 1/ sposobu pobierania próbek podczas pracy aparatu przez zastosowanie elektromagnetycznych zaworów,
- 2/ miejsca dla odbierania cieczy równowagowej,
- 3/ mieszania cieczy w zbiorniku, do którego dopływa kondensat i ciecz równowagowa.



Rys. 2.4-10 Aparat Hali.

B - zbiornik cieczy, C - pompka Cottrella, T -  
gniazdo termometryczne, R - komora równowagowa,  
H - chłodnica, K - pobieranie próbek cieczy,  
V - pobieranie próbek kondensatu, D - licznik  
kropel, M - mieszadło magnetyczne.



Rys. 2.4-11 Zmodyfikowany aparat Köhlera.  
A - zbiornik ciecny, d - wewnętrzne ogrzewanie,  
B - płaszcz próżniowy, T - gniazdo termometry-  
czne, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> - chłodnice, G - ruchomy lejek, K -  
pompka Cottrella, H - magnes, E - pobieranie  
próbek ciecny, F - pobieranie próbek kondensatu.

Aparat, jak podaje autor, daje bardzo dokładne ustalenie się temperatury  $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ , a nawet w przypadku dużych różnic w temperaturze wrzenia składników, np. więcej niż  $100^{\circ}\text{C}$

Przedstawione powyżej aparaty w swej pierwotnej postaci nie nadawały się do pomiarów równowag ciecz-para substancji polimeryzujących, dlatego Linek i Wichterle [103] zmodyfikowali głowicę aparatu Halli, rys. (2.4.-12). Modyfikacje te miały na celu:

- 1/ zabezpieczenie schładzania fazy parowej tak szybko jak to możliwe,
- 2/ umożliwienie demontażu komory rozdzielania aparatu w celu dokładnego wyłożenia jej płytkami miedzianymi i łatwego czyszczenia oł tworzącego się polimeru.

#### 2.4.2.4. Ebuliometr Świętosławskiego

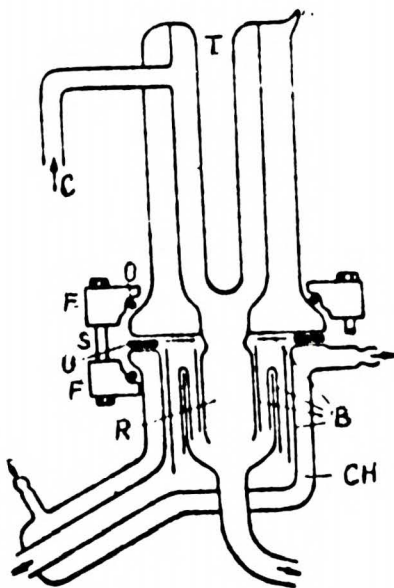
Ebuliometr Świętosławskiego w swej klasycznej postaci przedstawiony na rys. (2.4.-13) służył do precyzyjnego pomiaru temperatury wrzenia czystych cieczy.

Ebuliometr umożliwia pomiar temperatury wrzenia z dokładnością  $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$  o ile dysponujemy dobrym układem manostatującym.

Czułość ebuliometru jest tak duża, że pozwala rejestrować zmiany ciśnienia atmosferycznego około  $0.01$  mmHg. Ebuliometr charakteryzuje się również bardzo szybkim osiągnięciem stanu równowagi.

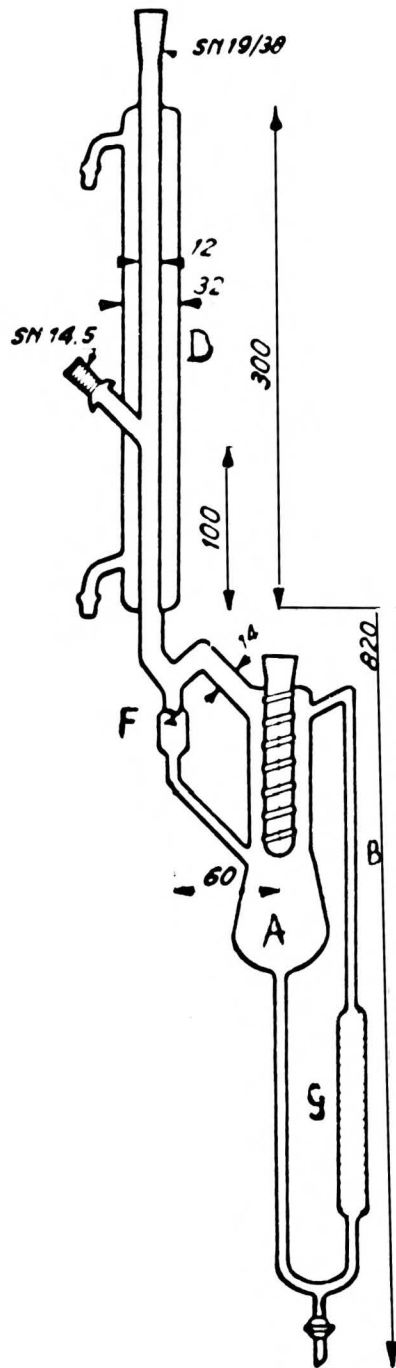
Dla należytej precyzyjności ebuliometru musi być spełniony cały szereg warunków, z których najistotniejszym są równomierność działania, co uzyskuje się przez:

- 1/ intensywność aktywacji ścianek wewnętrznych grzejnika,



Rys. 2.4-12 Zmodyfikowana głowica aparatu  
Gillespie.

C - pompka Cottrella, T - gniazdo termometryczne, R - komora rozdzielania, B - blaszki miedziane, CH - chłodnica, O - pierścienie, F - obejma złącza obu części aparatu, U - uszczelka teflonowa, S - śruby dociskowe obejmy złącza.



Rys. 2.4-13 Pojedynczy obuliometr Świetosławskiego.  
A - zbiornik cieczy, B - pompka Cottrella, D - chłodnica, G - grzejnik, F - licznik kropel.

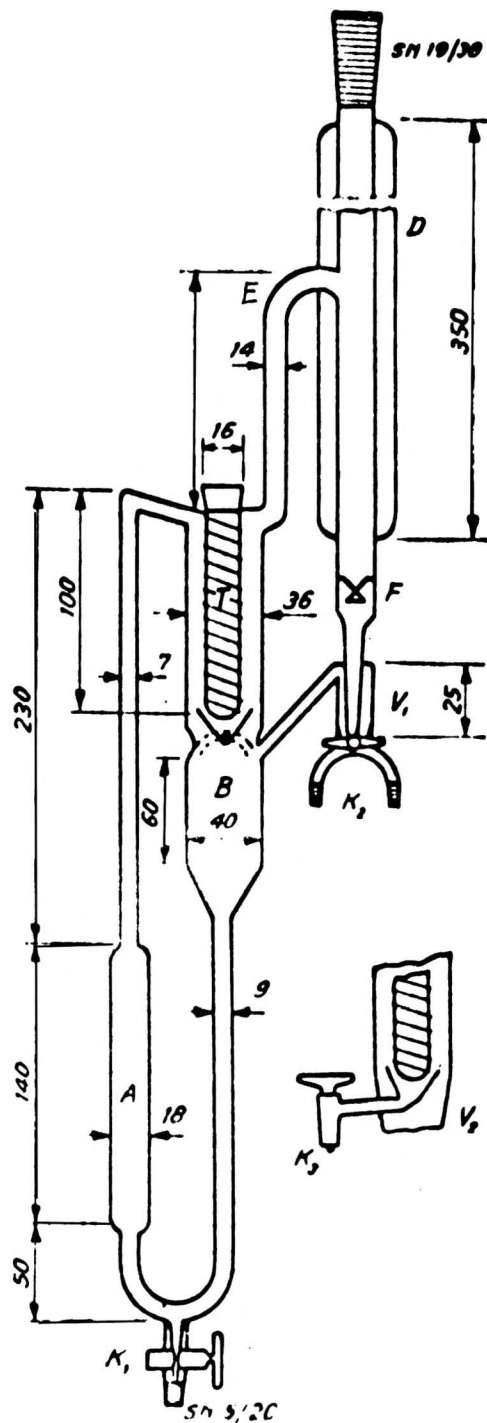
- 1/ aktywację ścianek wewnętrznych grzejnika,
- 2/ odpowiednią intensywność wrzenia mierzona ilością kropli kondensatu spływającą przez kroplomierz w jednostce czasu krowanie,
- 3/ odpowiednią izolację termiczną poszczególnych części ebulliometru a w szczególności przestrzeni, w której umieszczony jest termometr.

Równowagi ciecz-para mogą być wyznaczane na ebulliometrze Świętosławskiego dwiema metodami albo wyznacza się izotermę prężności albo izobarę temperatur wrzenia. Skład pary współistniejącej z cieczą można wyznaczyć metodą Barkera [9] bądź całkując równanie Gibbsa Duhema [83]. Dane szczegółowe dotyczące techniki pracy na ebulliometrze, jego konstrukcja, wady i zalety zostały dokładnie opisane w monografii Malanowskiego "Równowagi ciecz-para" [92].

#### 2.4.2.4.a Modyfikacje ebulliometru Świętosławskiego

Ebulliometr został skonstruowany przez Świętosławskiego [1] do precyzyjnego i szybkiego pomiaru temperatury wrzenia czystych substancji. Wersję umożliwiającą pobieranie do analiz próbek współistniejących faz ciekłej i parowej rys (2.4.-14) zaproponował Zięborak i Brzostowski [2] [3]. Działanie tego przyrządu jest podobne jak i ebulliometru pojedynczego. Przy pomocy kranów:  $K_1$ ,  $K_2$  i  $K_3$  można pobierać próbki cieczy i kondensatu, bez przerywania pracy aparatu. Przy czym ciecz można pobierać albo ze zbiornika albo za pomocą lejka wprost spod gniazdka termometrycznego T.





Rys. 2.4-14 Zmodyfikowany ebuliometr Swietosławskiego. A - grzejnik, B - zbiornik ciecrazy,  $V_1$  - zbiornik kondensatu,  $V_2$  - miejsce pobierania probek ciecrazy, F - licznik kropek, T - gniazdo termometryczne, D - chłodnica,  $K_1, K_2, K_3$  - krany szlifowe.

Rurka E zastosowana jest zamiast poziomego połączenia prowadzącego z komory równowagowej na chłodnicę por. rys. (2.4.-13) w celu uniknięcia porywania rozpylonej cieczy przez parę, co zmieniało by skład kondensatu. Kondensat spływa z chłodnicy przez kroplomierz F do zbiornika, gdzie miesza się z gorącą cieczą równowagową spływającą po zewnętrznej ścianie gniazda termometrycznego.

Do pomiaru mieszanin, w których występują w temperaturze pomiaru dwie fazy ciekłe, została wykonana modyfikacja ebuliometru przez Świętosławskiego i Olszewskiego [29].

Ostatnio Wyrzykowska - Stankiewicz [111] wykonała aparat stanowiący modyfikację umożliwiającą pomiary aż do ciśnień rzędu 1 tora. 0.1 kPa. Szklany ebuliometr może pracować w zakresie ciśnień od 6 - 300 kPa, natomiast w wersji metalowej Zięborak [110] prowadzi pomiary przy ciśnieniu 2.5 MPa.

### 3. Część eksperymentalna

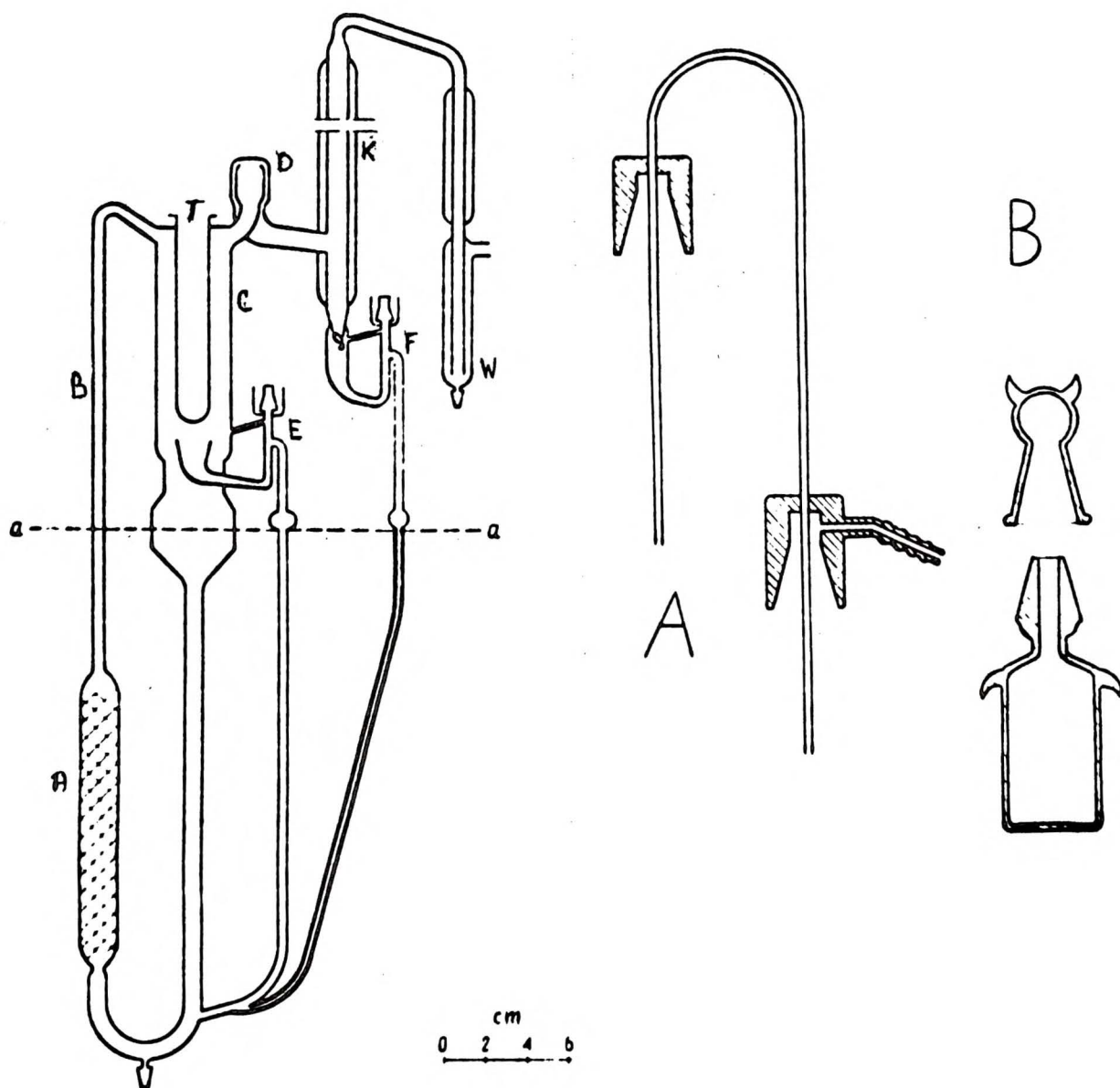
#### 3.1. Opis zastosowanego aparatu do pomiaru równowag ciecz-para

Zasadnicza konstrukcja stosowanego przez mnie aparatu do pomiarów równowag ciecz-para, jest oparta na ebuliometrze Świętosławskiego, zob. 2.4.2.4. W aparacie tym wprowadzono szereg zmian mających na celu przystosowanie go do pomiarów równowag substancji o większych różnicach lotności.

##### 3.1.1. Modyfikacje i ich uzasadnienie

W nowej wersji ebuliometru, przedstawionej na rys. (3.1.-1a) wprowadzono następujące zmiany w porównaniu z ebuliometrem zmodyfikowanym przez Świętosławskiego, Zięboraka i Brzostowskiego, zob. rys. (2.4.-13)

- a/ wspólny spływ kondensatu i cieczy równowagowej w dół ebuliometru aby uniknąć wrzenia skroplonych par na powierzchni cieczy w zbiorniku, co ma miejsce w przypadku cieczy o dużych różnicach lotności,
- b/ inny typ łapacza kropeł, który eliminuje konieczność ogrzewania rurki doprowadzającej parę do chłodnicy. Ogrzewanie tej części aparatu jest niebezpieczne ze względu na możliwość odparowania rozpylonej mgły, co z kolei może powodować błędy w oznaczanym składzie pary,
- c/ usunięto krany w odbieralnikach cieczy i pary, jak i u dołu ebuliometru a w ich miejsce wprowadzono zamknięcia korkiem szlifowym z możliwością uszczelniania rtęcią, aby zapobiec gromadzeniu się cieczy w rurkach doprowadzających ją do kranów oraz w samych kranach i wymywania smaru. W związku z tą zmianą uległ również zmianie



Rys. 3.1-1a Aparat do pomiaru równowag ciecz-para.  
A - grzejnik, B - pompka Cottrella, T - gniazdo termometryczne, C - komora rozdzielania, E - zbiornik cieczy, F - zbiornik kondensatu, D - łapacz kropeł, K - chłodnica, W - wymrażalnik.

Rys. 3.1-1b Przyrząd do pobierania probek.  
A - rurka przelewowa, B - naczynko.

system pobierania próbek,

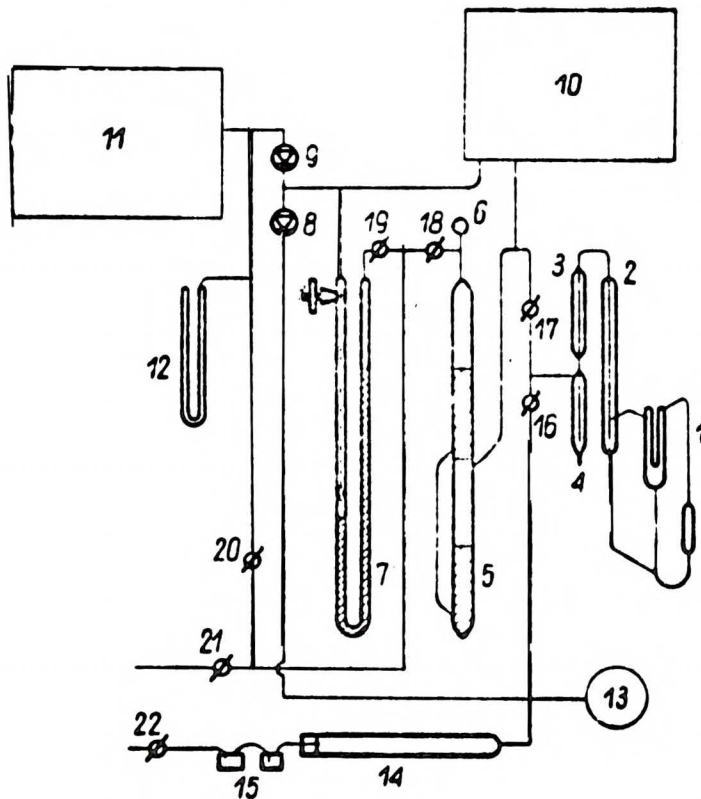
d/ wprowadzono dodatkową chłodnicę, dzięki której można usuwać ślady wilgoci z badanych próbek [4].

Próbki cieczy i pary w równowadze pobierano za pomocą specjalnych rurek przelewowych, rys. (3.1.-1b). Optymalna pojemność aparatu wynosiła 90 ml. Pojemność odbieralników cieczy i pary odpowiednio 6 i 4 ml. Wrzenie zapewniał grzejnik o oporze  $30\Omega$ , nawinięty drutem kantalowym o oporności  $11\Omega/m$ . Wewnętrzna powierzchnia grzejnika była paktywowana drobno spresskowanym szkłem. Aparat izolowano odpowiednio grubą warstwą azbestu. Schemat stosowanej aparatury podano na rys. (3.1.-2).

### 3.1.2. Pomiar ciśnienia i temperatury

Temperaturę mierzono termometrami typu Anschutza umożliwiającymi odczyt z dokładnością  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$  sprawdzonymi przez Okręgowy Urząd Jakości i Miar a w czasie pomiaru kontrolowano termometrem typu Beckmana z dokładnością  $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ .

Układ manostatyczny, przedstawiony na rys. (3.1.-2), zapewniał ustalanie się ciśnienia z dokładnością  $\pm 0.007 \text{ kN/m}^2$ . Stałość ciśnienia uzyskano przy zastosowaniu dwu zaworów elektromagnetycznych sterowanych manometrem regulującym za pomocą przełącznika. Układ był tak sterowany, że jednocześnie z zamknięciem zaworu który połączony był z pompą próżniową, następowało otwarcie zaworu doprowadzającego powietrze do układu. Współpraca tych dwu zaworów dawała krótkie okresy wdmuchiwania i wysysania powietrza a tym samym przy ich prawidłowej pracy ciśnienie ustalało się



Rys. 3.1-2 Schemat aparatury.

(1) - aparat pomiarowy, (2,3) - chłodnice,  
(4) - wymrażalnik, (5) - manometr pomiarowy,  
(6) - wskaźnik próżni, (7) - manometr regulujący,  
(8,9) - zawory, (10) - zbiornik próżni wstępnej,  
(12) - manometr kontrolny, (13) - zbiornik suchego powietrza,  
(14) - rura wypełniona KOH, (15) - płuczki z  $H_2SO_4$   
(16 - 22) - krany.



- tz plateau , gdzie temperatura utrzymywała się z dokładnością  $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ ,
- b/ testy z  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{KCl}$  wykazały efektywność łapacza kropel, w kondensacie nie stwierdzono obecności jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{MnO}_4^-$ ,
- c/ czas ustalania się równowagi określano na podstawie pomiarów:
- 1/ składu fazy parowej nad roztworem o składzie równomolowym tworzonym przez pseudokumen i cykloheksan (współczynnik lotności względnej około 20). Próbki kondensatu o objętości około 0.2 ml pobierano co 3 minuty i analizowano refraktometrycznie z dokładnością  $\pm 0.0008$  ułamka molowego. Już po upływie 12 minut nie zauważono zmiany składu,
  - 2/ ustalania się temperatury w aparacie. Stałość temperatury w granicach  $\pm 0.002$  osiągnięto po 15 minutach,
- d/ badania równowagi ciecz-para układu benzen + cykloheksan w warunkach izobarycznych i izotermicznych oraz układu benzen + n-heptan wykazały dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Wyniki podano w tabelach (3.6-I - III) oraz porównano na wykresach (3.6.-1) - (3.6.-3),
- e/ badania pracy aparatu w przypadku substancji o dużych różnicach lotności przeprowadzono mierząc równowagi ciecz-para układu tworzonych przez pseudokumen i cykloheksan w temperaturze  $t = 80^{\circ}\text{C}$ . Dla porównania przeprowadzono pomiary tego samego układu i w tej samej temperaturze na zmodyfikowanym aparacie Gillespiego rys. (2.4 4.Q) w laboratorium prof. Nali w UTZChT w Pradze. Omówienie uzyskanych wyników patrz 3.6.



### 3.2 Metodyka pomiaru

Pomiary równowag ciecz-para wszystkich badanych układów wykonano w warunkach izotermicznych.

- 1/ W przypadku układów tworzonych przez estery z węglowodorami sposób postępowania był następujący. Napełniano ebulliometr jednym ze składników lub mieszaniną o danym składzie. Zamykano kranem dostęp do atmosfery i za pomocą manometru regulującego zmieniano ciśnienie tak aby uzyskać temperaturę, w której równowaga ciecz-para miała być osnaszana. Po 15 minutach od ustalenia się równowagi mierzono ciśnienie, wyłączano ogrzewanie, zamykano kranem (17) połączenie z częścią manostatującą i za pomocą kranu (16) łączono z atmosferą. Po wyrównaniu ciśnień pobierano próbki współistniejących faz do analizy za pomocą rurek przelewowych, patrz rys. (3.1-1b), poczym dodawano porcję odpowiedniego składnika i wykonywano następny pomiar.
- 2/ W przypadku badania równowag ciecz-para w układach tworzonych przez eter dwu n-propylowy + 1,2-dwumetoksyetan oraz eter dwuizopropylowy + 1,2-dwumetoksyetan, pomiary wykonano na aparacie nie posiadającym odbieralnika par. Aparat ten służył tylko do pomiarów całkowitej prężności pary mieszanin o z góry ustalonym składzie. Pomiar prężności par przeprowadzano w następujący sposób. Ebulliometr napełniano mieszaniną o szanym składzie (skład oznaczano wagowo), po 15 minutach od momentu ustalenia się żądanej temperatury mierzono ciśnienie a następnie ustalano inną temperaturę równowagi zmieniając ponownie ciśnienie w układzie

za pomocą manometru regulującego. Po wykonaniu pomiarów w przewidzianej serii temperatur wyłączano ogrzewanie, zamykano kranem (17) połączenie aparatu z manostatem i za pomocą kranu (16) łączono z atmosferą. Zawartość wylewano a ebuliometr przemywano acetonem, suszono i napełniano nową mieszaniną, aby wykonać następny pomiar.

### 3.3 Oczyszczanie i własności substancji

benzen cz.d.a. /f-my Hajduki/ był dodatkowo odsiarkowany, destylowany, dwukrotnie krystalizowany a następnie redystelowany z nad sodu. Stosowano kolumnę destylacyjną o wysokości 2.6 m wypełnioną zwiłkami kantalowymi /o średnicy i długości 2 mm/ zaopatrzoną w ebuliometryczną głowicę destylacyjną typu świętoszawskiego.

Pseudokumen, cykloheksan cz.d.a. /f-my Zakłady Azotowe Tarnów/, n-heptan /f-my Laboratory BDH Reagent/ i n-dekan /wolny od olefin f-my Fluka/ przepuszczano przez kolumnę wypełnioną silikagelem /o średnicy 50 mesh/, destylowano dwukrotnie z nad sodu na wyżej opisanej kolumnie.

Etery: 1,2-dwumetoksyetan, dwu  $\beta$ -metoksyetylowy eter /f-my Koch - Light Laboratories/ dwu - izo - propylowy eter oraz dwu - n - propylowy /f-my Schuchard/ oczyszczano w ten sposób: usuwano nadtlaki przez długotrwałe oprezewanie z bezwodnym  $\text{SnCl}_2$ , alkohole i aldehydy przez wytrząsanie z  $\text{KMnO}_4$  a następnie z  $\text{NaOH}$ . Suszono solem a potem wodorkiem litowo-potasowym. Otrzymany produkt podawano destylacji z nad sodu na kolumnie destylacyjnej opisanej poprzednio.

Czystość badanych substancji oznaczono chromatograficznie z wyjątkiem benzenu i pseudokumenu, których czystość określano kriometrycznie.

Własności oczyszczonych substancji porównano z danymi literaturowymi i zestawiono w tabeli (3-I).

Tabela 3- I

Własności fizykochemiczne czystych substancji

Nazwa	$t_w / ^\circ\text{C}$		$n_D^{20}$		czystosc
	eksp.	lit. [11]	eksp.	lit.	GLC
n-heptan	98.14	98.127	1.3877	1.38765 <sup>*)</sup>	99.94
n-dekan	174.10	174.323	1.4118	1.41189	99.99
cykloheksan	80.74	80.738	1.4236	1.42354	99.98 <sup>**)</sup>
benzen	80.10	80.103	1.4979	1.49790	99.98 <sup>**)</sup>
pseudokumen	169.36	169.351	1.5025	1.50237	99.9
DME	85.16	85.2 [112]	1.3773	1.37730	99.9
BME	163.28	163.2 [113]	1.4057	1.40576	99.89
DNPE	90.11	90.1 [120]	1.3803	1.3803 <sup>*)</sup>	-
		89.8		1.3808	-
DIPE	68.54	68.5	1.3656	1.3655	-

<sup>\*)</sup> w  $t = 20^\circ\text{C}$ , <sup>\*\*)</sup> oznaczone kriometrycznie

Tabela 3- II

Dane użyte do obliczeń

Nazwa	$t / ^\circ\text{C}$	$B_{11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_1^0$	$P_{01} / \text{kN} \cdot \text{m}^{-2}$	
				eksp.	lit. [11]
n-heptan	70	-1920	147	40.46	40.48
	80	-1760	159	57.05	57.03
n-dekan	120	-2100	217	20.14	20.17
	70	-1180	115	72.57	72.50
benzen	70	-1040	95	73.43	73.44
	80	- 970	96	101.00	101.01
pseudokumen	80	-2320 <sup>*)</sup>	145	-	5.21
DME	70	-1300 <sup>*)</sup>	105	60.97	-
BME	120	-1700 <sup>*)</sup>	159	26.44	-
DNPE	50.14	-1695 <sup>*)</sup>	142	25.24	-
	70	-1400 <sup>*)</sup>	149	52.88	-
DIPE	50.14	-1610	146	54.55	-
	65	-1400	150	91.13	-

<sup>\*)</sup> oszacowano z danych krytycznych,

### 3.4 Metody analityczne

W przypadku układów eterów alifatycznych z benzolem oraz układów testujących składy współistniejących faz oznaczano za pomocą refraktometru typu Abbego /f-my Zeiss Jena/ połączonego z ultratermostatem. Refraktometr umożliwiał odczyt współczynnika załamania z dokładnością  $\pm 0.0002$ . Skład próbek wyznaczano za pomocą dużego wykresu krzywej wzorcowej zależności współczynnika załamania od składu. Błąd nie przekraczał 0.1% molowych.

W układach tworzonych przez etery z n-alkanami składy fazy ciekłej i parowej mierzono interferometrycznie /interferometr f-my Carl Zeiss Jena/. Jako ciecz wzorcową stosowano za każdym razem odpowiedni n-alkan. Skład próbek odczytywano z wykresu uprzednio przygotowanej krzywej wzorcowej / na osi odciętych odkładano stężenie a na osi rzędnych ilość odpowiadających mu podziałek na bębnie aparatu / sporządzonej dla wąskiego zakresu stężeń, w których przebieg zależności można było uważać za prostoliniowy. Dlatego odważane próbki rozcieńczano dokładnie znaną ilością odpowiedniego n-alkanu, tak aby stale znajdować się w zakresie stężeń, w którym określono krzywą wzorcową. Błąd analizy nie przekraczał 0.8% składu molowego.

### 3.5 Opracowanie wyników

Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$ , w przypadku pełnych danych równowagi P-x-y, liczono ze wzoru:

$$3.5-1 \quad g^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

a współczynniki aktywności  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  dane były wzorami:

$$3.5-2 \quad \ln \gamma_1 = \ln \frac{p_{y1}}{p_{o1}x_1} + (V_1 - \beta_{11}) (p_{o1} - P) / RT$$

$$3.5-3 \quad \ln \gamma_2 = \ln \frac{p_{y2}}{p_{o2}x_2} + (V_2 - \beta_{22}) (p_{o2} - P) / RT$$

gdzie oznaczono przez:

P - prężność ogólną nad roztworem,

$p_{o1}$  i  $p_{o2}$  - prężność par czystych składników,

x i y - odpowiednio skład pary danego składnika 1 lub 2,

$V_1$  i  $V_2$  - objętości molowe,

$\beta_{11}$  i  $\beta_{22}$  - współczynniki wirialne czystych składników 1 lub 2.

Otrzymane w ten sposób nadmiary swobodnej entalpii były następnie wyrównywane przy pomocy

1/ równania Redlicha - Kistera

$$3.5-4 \quad \frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^m A_i (x_1 - x_2)^i$$

2/ równania Van Laara w postaci podanej przez Van Neesa

$$3.5-5 \quad \frac{g^E}{RT} = \frac{x_1 x_2}{\sum_{i=0}^m A_i (x_1 - x_2)^i}$$

3/ równania Wilsona, bez uwzględnienia temperaturowych zależności stałych:

$$3.5-6 \quad \frac{H}{RT} = -x_1 \ln \left[ x_1 + \frac{v_2}{v_1} \exp(-A_1) x_2 \right] + \\ + x_2 \ln \left[ \frac{v_1}{v_2} \exp(-A_2) x_1 + x_2 \right]$$

4/ równania NRTL

$$3.5-7 \quad \frac{H}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{A_2 \exp(-A_2 A_2)}{x_1 + x_2 + \exp(-A_2 A_2)} + \right. \\ \left. + \frac{A_1 \exp(-A_1 A_1)}{x_2 + x_1 + \exp(-A_1 A_1)} \right]$$

Za miarę odchylenia danych eksperymentalnych od wyrównanej krzywej przyjęto standardowe odchylenie określone jako:

$$3.5-8 \quad \sigma_g = \sqrt{\sum_{j=1}^n R_j^2 / (n-k)}$$

gdzie:

n - jest ilością punktów eksperymentalnych,

k - liczbą stałych równania korelacyjnego,

$R_j = g_j^{H, \text{exp.}} - g_j^{H, \text{obl.}}$  odnosi się do danej o numerze porządkowym j

W przypadku układów tworzonych przez etery z eterami i danych literaturowych, kiedy mierzono tylko ogólną prężność par i skład fazy ciekłej, nadmiar swobodnej entalpii liczone metodą Barkera [9]. Jako miarę odchylenia danych doświadczalnych od danych reprezentowanych przez równanie korelacyjne przyjęto standardowe odchylenie

dane wzorem, w którym  $R_j = (p_j^{\text{exp}} - p_j^{\text{obl}}) / p_j^{\text{exp}}$  (zob. 3.5-8).

Szczegółowy opis programów i procedur matematycznych jest zamieszczony w monografii Malanowskiego "Równowaga ciecz-para" [92].

/ W celu sprawdzenia konsystencji termodynamicznej danych doświadczalnych P-x-y używano testu całkowego. Wykreślano różnicę eksperymentalnych danych nadmiaru potencjału chemicznego

$(\mu_1^E - \mu_2^E)_{\text{expt}}$  w zależności od ułamka molowego jednego ze składników i obliczano stosunek powierzchni pól nad i pod krzywą.

/ Współczynniki wirialne dla benzenu i n-heptanu były zaczerpnięte z literatury [10]. Dla cykloheksanu, pseudokumenu, 1,2-dwumetoksyetanu, eteru dwu-n-propylowego były szacowane ze wzoru Berthelota z dostępnych w literaturze danych parametrów krytycznych

$$3.5-9 \quad \beta_{ii} = \frac{9}{128} \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} (1 - 6 T_r^2)$$

gdzie

$$T_r = T/T_{ci}$$

$T_{ci}$  - temperatura krytyczna w K

$p_{ci}$  - ciśnienie krytyczne składnika i w kPa.

Natomiast dla dekanu i eteru dwu( $\beta$ -metoksyetylowego) obliczono ze wzoru Pitzera [19]

$$3.5-10 \quad \beta_{ii} = \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \left[ 0.1445 + 0.073 w - (0.330 - 0.46 w) T_r^{-1} - (0.1385 + 0.50 w) T_r^{-2} - (0.0121 + 0.097 w) T_r^{-3} - 0.0073 w T_r^{-8} \right]$$

gdzie parametr  $w = \lg(p_{ci}/p_{ci}^*) - 1$  a  $p_{ci}^*$  jest ciśnieniem par składnika i w temperaturze  $T = 0.7 T_{ci}$



Ponieważ brak była w literaturze parametrów krytycznych dla eteru dwu( $\beta$ -metoksyetylowego), dlatego też parametry te zostały oszacowane na podstawie metody udziału grup Lidersena [20].

d/Objętości molowe cieczy obliczono korzystając z ekstrapolowanych danych gęstości cieczy [11] [112] i zamieszczono razem ze współczynnikami wirialnymi w tabeli (3t II)

Poniżej zestawiono nazwy badanych eterów, skróty ich nazw, które będą stosowane dalej w pracy oraz wzory strukturalne

N a z w a	Skrót	Wzór strukturalny
1,2-dwumetoksyetan	DME	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
dwu( $\beta$ -metoksyetylowy) eter	BME	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
dwumetoksymetan	DMM	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
dwuetylowy eter	DEE	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
dwu-n-propylowy eter	DNPE	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
dwuizopropylowy eter	DIPE	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$
dwu-n-butyłowy eter	DNBE	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

### 3.6 Omówienie wyników pomiarów równowag ciecz-para

W części tej obok pełnych danych numerycznych uzyskanych z eksperymentów podano wyniki obliczeń nadmiaru swobodnej entalpii oraz zestawienie zawierające stałe równań korelacyjnych: Redlicha i Kistera z jednym lub czterema parametrami /RK1 lub RK4/, Van Nessa z czterema parametrami /VN4/, Wilsona /WIL/ i równania NRTL wraz ze średnimi odchyleniami standardowymi. Omówienie każdego z układów zawiera porównanie z danymi literaturowymi jeśli są one dostępne, wykresy nadmiarów swobodnej entalpii oraz diagram równowagi P-x-y, współrzędne azeotropowe w przypadku tworzenia azeotropu przez układ oraz wyniki testu konsystencji termodynamicznej.

1. Benzen (1) + cykloheksan (2). Układ ten badany był zarówno w warunkach izotermicznych jak i izobarycznych.

Wyniki izobarycznych pomiarów temperatur wrzenia pod ciśnieniem  $101.32 \text{ kN.m}^{-2}$  /760 torr/ porównano na rys. (3.6.-1) z danymi uzyskanymi przez innych autorów, obserwowana zgodność jest zadowalająca. Dane numeryczne zestawiono w tabeli (3.6-I). Krzywą temperatur wrzenia opisano trójparametrowym równaniem typu Redlicha-Kistera, przyczym standardowe odchylenie  $\delta_t = 0.015^\circ\text{C}$  było niższe od błędu eksperymentalnego  $\Delta_t = 0.02^\circ\text{C}$ . Współrzędne punktu azeotropowego  $x_1^{\text{Az}} = 0.537$  i  $T^{\text{Az}} = 350.15 \text{ K}$  wyznaczone w tej pracy wykazują dobrą zgodność z publikowanymi danymi [15]. Układ ten badany był również w warunkach izotermicznych, w  $t = 70^\circ\text{C}$ . Dane numeryczne zawierające pełne eksperymentalne dane równowagi P-x-y oraz nadmiar swobodnej entalpii w tabeli (3.6-II) i (3.6-XI).

Wartości nadmiaru swobodnej entalpii wykazują dobrą zgodność z danymi literaturowymi [16], [17], jak to widzimy na rys. (3.6.-2). Całkowy test konsystencji wykazał stosunek pól równy 1.05.

2. Benzen (1) + n-heptan (2) Układ ten był badany w warunkach izotermicznych w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ . Obliczony nadmiar swobodnej entalpii z pełnych danych równowagi  $P$ - $x$ - $y$  wykazuje dobrą zgodność z danymi Browna [18], rys. (3.6.-3). Dane numeryczne zestawiono w tabeli (3.6.-III). Test całkowity konsystencji termodynamicznej dał stosunek pól równy 1.12.

3/ Pseudokunen (1) + cykloheksan (2) Układ ten był badany w warunkach izotermicznych w  $t = 80^{\circ}\text{C}$ . Nadmiar swobodnej entalpii i współczynniki aktywności wyznaczono z ogólnej prężności par metodą Barkera. Dane doświadczalne  $P$ - $x$  i obliczenia numeryczne zestawiono w tabeli (3.6-IIIa).

Dla porównania wyników a także pracy naszego aparatu wykonano pomiary równowagi ciecz-para dla tego samego układu w laboratorium profesora E. Hala w UTZChT w Pradze na zmodyfikowanym aparacie typu Gillespiego przedstawionym poprzednio na rys. (2.4-10). Uzyskane na nim wyniki i obliczone nadmiary swobodnej entalpii zestawiono w tabeli (3.6-IIIb). Otrzymane wyniki na stosowanym przeze mnie ebulliometrze pokryły się w granicach błędu z rezultatami otrzymanymi na zmodyfikowanym aparacie Gillespiego. Należy przy tym podkreślić, że temperatura w przypadku zmodyfikowanego ebulliometru ustalała się w znacznie krótszym czasie i otrzymane standardowe odchylenia prężności  $\delta_p$  były znacznie niższe przy pomiarach wykonanych na naszym aparacie. Wytłumaczyć to można bardziej precyzyjną pracą naszego układu manostatującego,

Co w przypadku substancji o dużych różnicach lotności ma duże znaczenie.

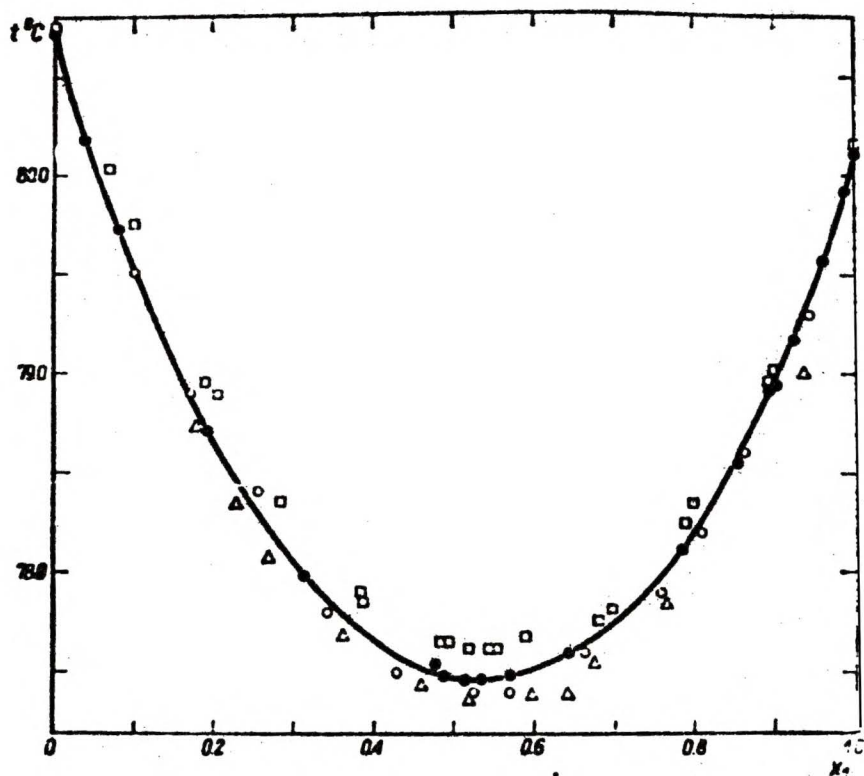
4/ 1,2-dwumetoksyetan (1) + benzen (2) Układ ten był badany izotermicznie w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ . Układ wykazuje niesznaczne odchylenie od prawa Raoult'a wskutek kompensacji oddziaływań typu a--a przez oddziaływania typu a--b. Nadmiar swobodnej entalpii liczony był z pełnych danych równowagi P-x-y bezpośrednio z danych eksperymentalnych i wyrównywany równaniami korelacyjnymi Redlicha Kistera, Van Nessa, Wilsona i NRTL <sup>metoda podana</sup> przez Malanowskiego [92] a polegającą na jednoczesnym wyrównywaniu danych prężności par i składników fazy parowej. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tabeli (3.6-VIII) i (3.6-XI).

5/ Eter dwu-n-propylowy (1) + benzen (2) Układ ten badano w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ . Układ ten wykazuje słabe odchylenia od prawa Raoult'a, wynikające z kompensującego wpływu oddziaływań typu a--b, słabsze nieco od wykazywanych w układzie tworzonym przez 1,2-dwumetoksyetan. Nadmiar swobodnej entalpii liczono bezpośrednio z danych eksperymentalnych i wyrównywano tak jak poprzednio. Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tabeli (3.6-VII) i (3.6-XI).

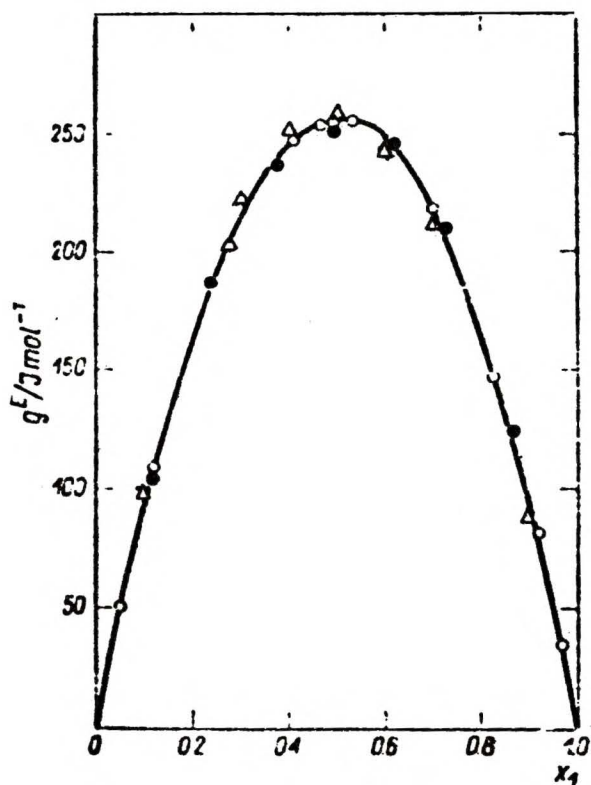
6/ 1,2-dwumetoksyetan (1) + n-heptan (2). Układ ten był badany w warunkach izotermicznych w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , w której tworzy azeotrop dodatni przy  $z_1^{Az} = 0.74$  i  $P^{Az} = 64.95 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dane równowagi przedstawiono na rys. (3.6.-4) oraz w tabeli (3.6-IV). Nadmiar swobodnej entalpii liczono z pełnych danych równowagi P-x-y. Obliczone nadmiary swobodnej entalpii przedstawiono na rys. (3.6.-6) a stałe równań korelacyjnych podano w tabeli (3.6-XI). Test całkowity konsystencji termodynamicznej dał stosunek pól równy 1.05.

- 7/ Dwu( $\beta$  - metoksyetylowy)<sub>(1)</sub> eter + n-dekan<sub>(2)</sub>. Układ ten był badany w warunkach izotermicznych w temperaturze 120°C. Układ ten tworzy azotrop dodatni o składzie  $x_1^{Az} = 0.68$  i ciśnieniu  $P^{Az} = 29.9 \text{ kN.m}^{-2}$ . Dane eksperymentalne przedstawione na rys. (3.6.-5) oraz w tabeli (3.6-VI): Obliczony z pełnych danych równowagi P-x-y nadmiar swobodnej entalpii zamieszczono w tabeli (3.6-VI) i na rys. (3.6.-6) i (3.6.-5) a w tabeli (3.6-XI) podano zestawienie stałych równań korelacyjnych. Test całkowity konsystencji termodynamicznej dał stosunek pól równy 1.02.
- 8/ Eter dwu-n-propylowy<sub>(1)</sub> + n-heptan<sub>(2)</sub> Układ ten badano izotermicznie w temperaturze 70°C. Układ ten jest układem azotropowym i wykazuje dodatnie odchylenia od prawa Raoula. Dane eksperymentalne i obliczone nadmiary swobodnej entalpii zestawiono w tabeli (3.6-V) i na wykresie, rys. (3.6.-6). W tabeli (3.6-XI) zamieszczono zestawienie stałych równań korelacyjnych. Test całkowity konsystencji termodynamicznej dał stosunek pól równy 1.02.
- 9/ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwu-n-propylowy<sub>(2)</sub> Układ ten badany był w warunkach izotermicznych w temperaturach 50 i 70°C. W obu temperaturach tworzy azotrop dodatni: a/ t = 50°C,  $x_1^{Az} = 0.79$  i  $P^{Az} = 66.18 \text{ kN.m}^{-2}$  oraz b/ t = 70°C,  $x_1^{Az} = 0.72$  i  $P^{Az} = 77.89 \text{ kN.m}^{-2}$  /dane składu azotropowego oszacowano z wykresu P-x oraz obliczeń składu fazy parowej z ogólnej prężności par/. Wyniki doświadczalne pomiarów ogólnej prężności par i składu fazy ciekłej oraz obliczone nadmiary swobodnej entalpii metodą Barkera zestawiono w tabeli (3.6-IXa) i (IXb). Stałe równań korelacyjnych zostały zamieszczone w tabeli (3.6-XI).

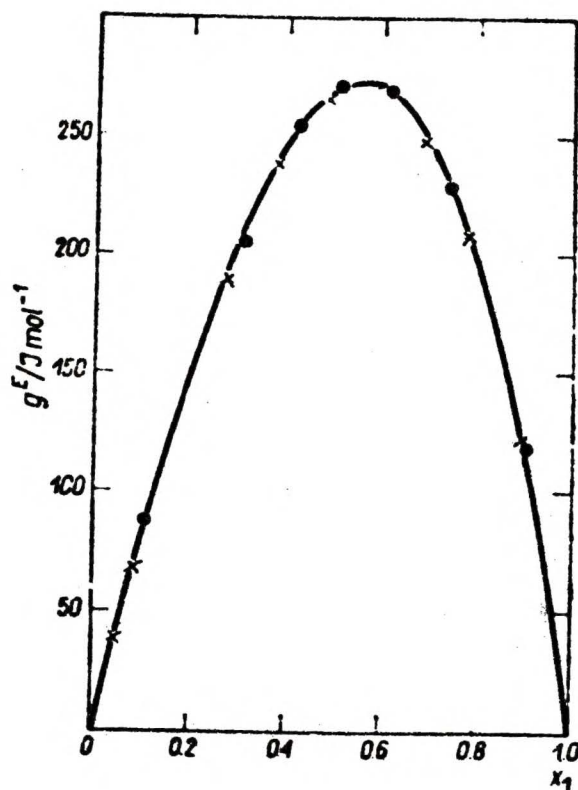
10/ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwuizopropylowy<sub>(2)</sub> Układ ten badany był w warunkach izotermicznych w temperaturach 50 i 65°C. Układ ten jest w obu temperaturach układem zeotropowym o dodatnich odchyleniach od prawa Raoult'a. Wyniki doświadczalne pomiarów ogólnej prężności par i składu fazy ciekłej i obliczone metodą Barkera nadmiary swobodnej entalpii  $g^E$  zestawiono w tabeli (3.6-Xa i Xb). Natomiast stałe równań korelacyjnych zamieszczono w tabeli (3.6-XI).



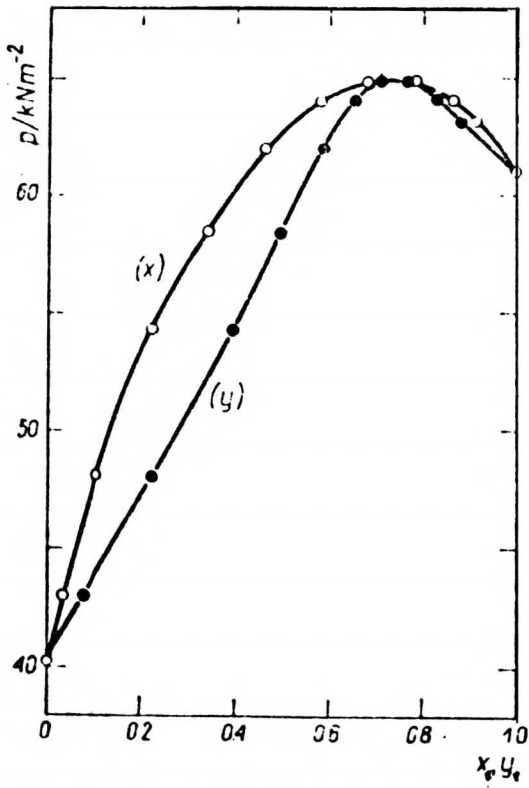
Rys. 3.6-1 Izobara układu benzen(1) + cykloheksan(2) przy  $P = 101.32 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-2}$  : o - Nagata [12],  $\Delta$  - Donald i Ridgway [13],  $\square$  - Sieg [14],  $\bullet$  - własne pomiary.



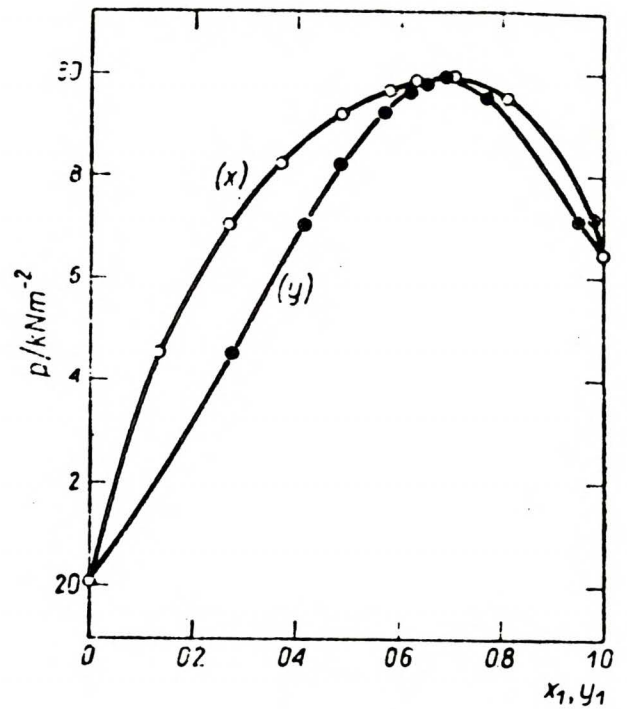
Rys. 3.6-2 Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  układu benzen(1) + cykloheksan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ ,  $\bullet$  - Scatchard [16],  $\Delta$  - Hosseini i Schneider [17], o - własne pomiary.



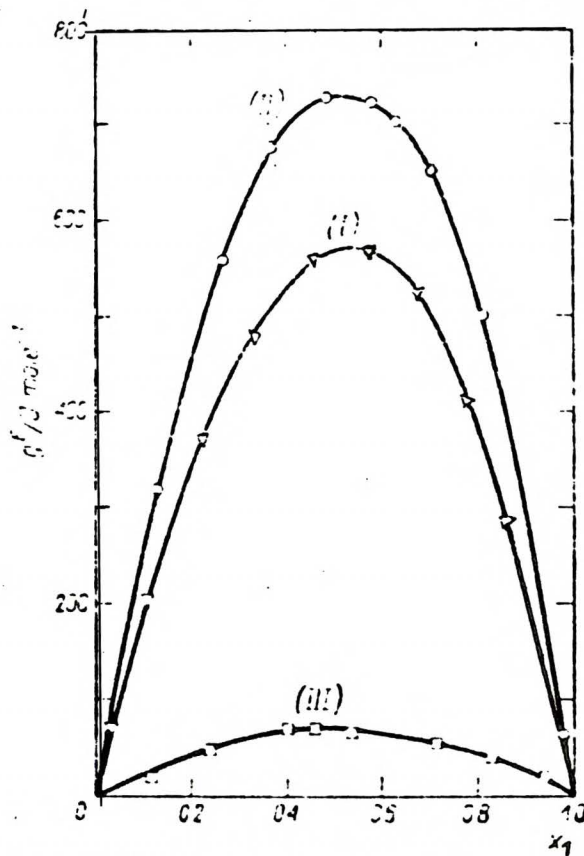
Rys. 3.6-3 Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  układu benzen(1) + n-heptan(2) w  $t = 80^{\circ}\text{C}$ , x - Brown [18], o - własne pomiary.



Rys. 3.6-4 Diagram P-x-y w układzie 1,2-dwumetoksyetan (1) + n-heptan (2) w  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 3.6-5 Diagram P-x-y w układzie eter dwu  $\beta$ -metoksyetylowy (1) + n-dekan (2) w  $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 3.6-6 Nadmiar swobodnej entalpii  $G^{\text{B}}$  w układach: - $\nabla$ - 1,2-dwumetoksyetan (1) + n-heptan (2) w  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , -o- eter dwu  $\beta$ -metoksyetylowy (1) + n-dekan (2) w  $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\square$  - eter dwu-n-propylowy



3.6.1 Zestawienie danych eksperymentalnych

Tabela 3.6.-I

Układ benzen<sub>(1)</sub> + cykloheksan<sub>(2)</sub>

$$P = 101.32 \text{ kN.m}^{-2}$$

$x_1$	$t/^{\circ}\text{C}$		$x_1$	$t/^{\circ}\text{C}$		$x_1$	$t/^{\circ}\text{C}$	
	eksp.	obl.		eksp.	obl.		eksp.	obl.
0.041	80.18	80.19	0.517	77.46	77.48	0.852	78.54	78.54
0.082	79.71	79.71	0.519	77.48	77.48	0.895	78.91	78.90
0.192	78.70	78.70	0.535	77.47	77.48	0.900	78.93	78.95
0.315	77.97	77.97	0.572	77.47	77.48	0.922	79.18	79.16
0.475	77.54	77.52	0.644	77.60	77.57	0.950	79.56	79.56
0.489	77.51	77.50	0.708	78.10	78.11	0.986	79.90	79.91

$$t/^{\circ}\text{C} = 80.10x_1 + 80.84x_2 - x_1x_2 [11.706 + 0.378(x_1 - x_2) + 2.364(x_1 - x_2)^2]$$

stand. odchyl.  $s_t = \pm 0.015^{\circ}\text{C}$ , bład eksp.  $\Delta t = \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 3.6.-II

Układ benzen<sub>(1)</sub> + cykloheksan<sub>(2)</sub>

$$t = 70^{\circ}\text{C}$$

$x_1$	$y_1$	P kN.m <sup>-2</sup>	$B^E$ J.mol <sup>-1</sup>
0.0497	0.0645	74.09	50
0.1169	0.1452	75.84	108
0.2755	0.3132	78.61	201
0.4099	0.4315	79.85	246
0.4664	0.4812	80.06	255
0.4973	0.5027	80.10	256
0.5296	0.5310	80.13	256
0.6129	0.5981	80.07	249
0.7003	0.6774	79.34	224
0.8266	0.7957	77.55	148
0.9194	0.8992	75.78	83
0.9704	0.9583	74.53	36

Tabela 3.6-III

Układ benzen<sub>(1)</sub> + n-heptan<sub>(2)</sub> w  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_1$	$y_1$	P kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ J·mol <sup>-1</sup>
0.1080	0.2091	65.00	95
0.3100	0.4725	77.67	223
0.4273	0.5829	84.02	273
0.5056	0.6453	87.61	288
0.6182	0.7271	92.10	285
0.7449	0.8121	96.18	242
0.9018	0.9181	99.91	127

Tabela 3.6-IIIa

Układ cykloheksan<sub>(1)</sub> + pseudokumen<sub>(2)</sub>  
 $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_1$	P/kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ /J·mol <sup>-1</sup>
0.000	5.20	0
0.052	10.68	15
0.153	21.56	59
0.210	28.00	87
0.398	46.85	167
0.570	61.86	194
0.588	63.37	193
0.772	78.94	153
0.911	90.91	75
0.957	95.10	39
1.000	99.08	0

Tabela 3.6-IIIb

Układ cykloheksan<sub>(1)</sub> + pseudokumen<sub>(2)</sub>  
 $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

$x_1$	P/kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ /J·mol <sup>-1</sup>
0.000	5.20	0
0.157	22.60	45
0.287	35.58	114
0.468	54.17	191
0.662	71.01	200
0.830	80.38	129
0.867	87.65	108
0.923	92.20	63
1.000	98.97	0

Tabela 3.6-IV

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + n-heptan<sub>(2)</sub> w t= 70 °C

$x_1$	$y_1$	P kN.m <sup>-2</sup>	$g^E$ J.mol <sup>-1</sup>
0.0000	0.0000	40.46	0
0.027	0.077	42.97	69.7
0.104	0.232	48.09	202.9
0.228	0.396	54.29	370.8
0.335	0.501	58.54	477.7
0.460	0.590	62.04	558.8
0.582	0.659	64.02	568.7
0.680	0.707	64.78	522.8
0.780	0.765	64.75	412.0
0.859	0.829	64.02	284.4
0.910	0.883	63.18	188.8
1.000	1.000	60.97	0

Tabela 3.6-V

Układ eter dwu-n-propylowy<sub>(1)</sub> + n-heptan<sub>(2)</sub> w t= 70 °C

$x_1$	$y_1$	P kN.m <sup>-2</sup>	$g^E$ J.mol <sup>-1</sup>
0.000	0.000	40.46	0
0.113	0.151	42.22	15.2
0.240	0.305	44.45	50.5
0.402	0.470	46.47	55.0
0.462	0.527	47.46	71.4
0.483	0.547	47.63	66.0
0.546	0.605	48.32	61.8
0.714	0.758	50.19	47.5
0.829	0.857	51.48	37.5
0.942	0.951	52.39	8.1
1.000	1.000	53.00	0

Tabela 3.6-VI

Układ dwu( $\beta$ -metoksyetylowy eter)<sub>(1)</sub> + n-dekan<sub>(2)</sub> w t= 120 °C

$x_1$	$y_1$	P kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ J·mol <sup>-1</sup>
0.000	0.000	20.14	0
0.130	0.275	24.52	317.8
0.268	0.414	27.00	555.7
0.367	0.484	28.22	671.8
0.485	0.567	29.22	726.8
0.579	0.622	29.63	721.7
0.584	0.622	29.63	720.1
0.631	0.650	29.77	701.3
0.705	0.693	29.89	651.1
0.812	0.769	29.51	499.5
0.979	0.949	27.11	60.9
1.000	1.000	26.44	0

Tabela 3.6-VII

Układ eter dwu-n-propylowy<sub>(1)</sub> + benzen<sub>(2)</sub> w t= 70 °C

$x_1$	$y_1$	P kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ J·mol <sup>-1</sup>
0.000	0.000	73.46	0
0.035	0.028	72.94	9.5
0.111	0.088	71.82	28.5
0.212	0.168	69.81	30.9
0.315	0.253	67.86	36.3
0.395	0.323	66.38	42.4
0.485	0.406	64.46	39.0
0.487	0.409	64.40	38.9
0.627	0.547	61.50	36.2
0.784	0.718	58.05	23.2
0.925	0.897	54.72	6.6
1.000	1.000	53.01	0

Tabela 3.6-VIII

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + benzen<sub>(2)</sub> w  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

$x_1$	$y_1$	P kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ J·mol <sup>-1</sup>
0.0000	0.0000	75.46	0
0.0481	0.0393	72.89	0.4
0.1149	0.0967	72.10	2.1
0.2349	0.2016	70.64	3.1
0.3814	0.3390	68.86	6.2
0.4928	0.4483	67.41	4.5
0.4956	0.4502	67.45	6.9
0.5770	0.5344	66.43	8.2
0.5778	0.5350	66.42	8.3
0.6875	0.6504	65.06	9.5
0.8910	0.8770	62.46	7.9
0.9452	0.9360	61.66	0.6
0.9802	0.9763	61.20	-0.9
1.0000	1.0000	60.97	0

Tabela 3.6-IXa

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwu-n-propylowy<sub>(2)</sub>  
w  $t = 70.13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

$x_1$	P/kN·m <sup>-2</sup>	$g^E$ /J·mol <sup>-1</sup>
0.0000	52.95	0
0.0962	55.70	75.9
0.1907	57.98	137.7
0.3138	60.26	197.7
0.4476	62.13	233.9
0.5282	62.77	240.0
0.6744	63.39	218.2
0.8020	63.17	162.0
0.8811	62.66	108.6
0.9457	61.96	53.9
1.0000	60.97	0

Tabela 3.6-IXb

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwu-n-propylowy<sub>(2)</sub>

w  $t = 50.14$  °C

$x_1$	$P/kN \cdot m^{-2}$	$g^E/J \cdot mol^{-1}$
0.0000	25.23	0
0.0962	26.62	89.5
0.1907	27.75	159.7
0.3138	28.80	225.9
0.4476	29.65	264.7
0.5282	29.94	270.3
0.6744	30.08	243.5
0.8020	29.86	178.5
0.8811	29.54	118.3
0.9457	29.07	58.1
1.0000	28.57	0

Tabela 3.6-Xa

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwuizopropylowy<sub>(2)</sub>

w  $t = 65.07$  °C

$x_1$	$P/kN \cdot m^{-2}$	$g^E/J \cdot mol^{-1}$
0.0000	91.07	0
0.1141	88.59	95.0
0.2022	86.29	146.0
0.3050	83.37	188.3
0.4346	79.32	218.7
0.4860	77.54	223.4
0.6399	71.48	208.4
0.6868	69.22	194.4
0.7563	66.07	165.1
0.8564	60.04	106.4
0.8774	59.07	92.1
1.0000	50.97	0

Tabela 3.6-Xb

Układ 1,2-dwumetoksyetan<sub>(1)</sub> + eter dwuizopropylowy<sub>(2)</sub>w  $t = 50.14$  °C

$x_1$	$P/\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	$g^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	54.51	0
0.1141	52.91	102.0
0.2022	51.42	155.1
0.3050	49.49	199.1
0.4346	46.96	232.1
0.4860	45.70	237.7
0.6399	41.92	223.3
0.6868	40.59	208.4
0.7563	38.45	176.7
0.8564	34.86	112.9
0.8774	33.79	97.3
1.0000	28.60	0

Tabela 3.6-NI

Stałe w równaniach korelacyjnych dla układów dwuskładnikowych

Nr	Układ	Wzór	A0	A1	A2	A3	$\delta_p$	$\delta_g$
							kJ.m <sup>-2</sup>	J.mol <sup>-1</sup>
1	DIB + n-heptan w t= 70 °C [35]	RK-1	0.81803	-	-	-	0.0095	20
		RK-4	0.79723	0.15334	-0.01428	-0.20319	0.0008	3.5
		V	-	0.562338	0.373043	-	0.0050	11
		VN-4	1.25579	-0.23851	0.02883	0.31126	0.0010	3.8
		NRTL	0.300	0.079014	0.822992	-	0.0050	11
2	BIB + n-dekan w t= 120 °C [35]	RK-1	0.91171	-	-	-	0.0075	21
		RK-4	0.89123	0.07587	0.12636	0.09874	0.0024	7
		V	-	0.644710	0.583288	-	0.0034	9
		VN-4	1.12220	-0.10126	-0.13774	-0.06431	0.0023	8
		NRTL	0.300	0.011233	1.058091	-	0.0041	11
3	DIBPE + n-heptan w t= 70 °C [35]	RK-1	0.08863	-	-	-	0.0020	5
		RK-4	0.09151	-0.00725	-0.02985	0.02426	0.0021	5.6
		V	-	0.093749	0.002100	-	0.0021	5.7
		VN-4	10.94098	0.90003	3.82405	-2.92617	0.0021	5.7
		NRTL	0.300	0.015042	0.005780	-	0.0022	6.0
4	DIB + benzen w t= 70 °C [34]	RK-1	0.01094	-	-	-	0.0005	2.1
		RK-4	0.00944	0.01400	0.00866	-0.00904	0.0007	1.6
		V	-	0.156324	0.032870	-	0.0011	2.9
		VN-4	17.96220	3.37268	-0.38557	7.85927	0.0008	2.2
		NRTL	0.300	0.010050	0.003028	-	0.0011	3.0
5	DIBPE + benzen w t= 70 °C [34]	RK-1	0.05805	-	-	-	0.0017	4.8
		RK-4	0.05529	-0.00271	0.01373	-0.05257	0.0009	2.1
		V	-	0.19873	0.05388	-	0.0011	2.9
		VN-4	14.80820	3.07288	-0.53389	3.80042	0.0008	2.2
		NRTL	0.300	0.898480	1.058579	-	0.0009	3.0



Tabela 3.6-XI c.d.

Nr	Układ	Wzór	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\delta_p$ kN.m <sup>-2</sup>	$\delta_g$ J.mol <sup>-1</sup>
6	DNPE + benzen w t= 70 °C [44]	RK-1	0.07613	-	-	-	0.0036	10
		RK-4	0.08374	-0.01737	-0.05940	-0.03373	0.0032	7.8
		W	-	0.905462	0.755489	-	0.0038	9.6
7	DEE + benzen w t= 70 °C [41]	RK-1	0.02045	-	-	-	0.0031	-
		RK-4	0.01141	0.00943	-0.00175	0.05309	0.0027	-
		W	-	0.677881	0.873727	-	0.0024	-
		VN-4	43.01406	13.91411	-45.67706	-12.87800	0.0022	-
8	DMM + benzen w t= 35 °C [36]	RK-1	0.14905	-	-	-	0.0197	40
		RK-4	0.13850	-0.16681	-0.06078	-0.14626	0.0099	4
9	DEE + DMM w t= 35 °C [87]	RK-1	0.14923	-	-	-	0.0107	-
		RK-4	0.13267	0.21914	-0.06044	-0.06657	0.0017	-
		W	-	-0.700790	1.316023	-	0.0050	-
		VN-4	6.79990	-7.26671	13.37105	-11.08901	0.0032	-
10	DME + DNPE w t= 70.13 °C	RK-1	0.33693	-	-	-	0.0026	-
		RK-4	0.33484	0.06012	-0.01304	-0.03966	0.0005	-
		W	-	0.477320	-0.147239	-	0.0120	-
		VN-4	2.92985	-0.56486	1.98536	0.91049	0.0115	-
11	DME + DNPE w t= 50.14 °C	RK-1	0.40393	-	-	-	0.0033	-
		RK-4	0.40174	0.08356	-0.02544	-0.09091	0.0008	-
		W	-	0.378716	0.062484	-	0.0009	-
		VN-4	2.47425	-0.20865	0.09344	-0.03024	0.0008	-

Tabela 3.6-XI c.d.

Nr	Układ	Wzrost	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\delta_p$ kJ.m <sup>-2</sup>	$\delta_g$ J.mol <sup>-1</sup>
12	DME + DIPE w t = 65.07 °C [49]	RK-1	0.32156	-	-	-	0.0022	-
		RK-4	0.31858	-0.02642	0.02094	0.00501	0.0017	-
		V	-	0.583028	-0.251338	-	0.0021	-
		VI-4	3.09350	0.04573	0.31012	0.33377	0.0017	-
13	DME + DIPE w t = 50.14 °C [42]	RK-1	0.35865	-	-	-	0.0022	-
		RK-4	0.35482	-0.01390	0.02075	-0.02909	0.0013	-
		V	-	0.579012	-0.202619	-	0.0022	-
		VI-4	2.78235	0.03996	0.25032	0.48809	0.0012	-
14	benzen + cykloheksan w t = 70 °C [34]	RK-1	0.36051	-	-	-	0.0012	3.9
		RK-4	0.35924	0.02229	0.02732	-0.02423	0.0014	2.9
		V	-	0.260237	0.125266	-	0.0012	3.5
		VI-4	2.78365	-0.17304	-0.19785	0.19941	0.0014	3.0
		NRTL	0.300	-0.005335	0.387199	-	0.0012	3.7
15	benzen + n-heptan w t = 80 °C [34]	RK-1	0.37768	-	-	-	0.0078	17.8
		RK-4	0.36471	0.08314	0.02396	0.02734	0.0023	2.5
		V	-	0.258695	0.260936	-	0.0019	2.0
		VI-4	2.73746	-0.61677	0.03251	-0.20031	0.0024	2.3
		NRTL	0.300	-0.456761	1.003237	-	0.0021	2.4
16	pseudokumen + cykloheksan 0.028 w t = 80 °C	RK-1	0.29050	-	-	-	0.0051	-
		RK-4	0.25786	0.08793	-0.05749	0.04121	0.0051	-
		V	-	-0.056413	0.454026	-	0.028	-
		NRTL	0.300	-0.497621	0.927469	-	0.0123	-
		VI-4	3.78161	-1.20022	1.41524	-1.16443	0.0027	-
17	pseudokumen + cykloheksan w t = 80 °C	RK-1	0.32052	-	-	-	0.0239	-
		RK-4	0.34409	0.12163	0.08201	0.37018	0.0156	-
		NRTL	0.300	-0.429108	0.865970	-	0.0210	-

Uwaga: brak wartosci  $\delta_g$  wskazuje, że obliczenia wykonano na podstawie danych P-x.

#### 4. Zastosowanie modelu siatkowego do przewidywania nadmiaru swobodnej entalpii i równowag ciecz-para badanej klasy mieszanin

##### 4.1. Wstęp

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania prostego modelu siatkowego do przewidywania nadmiarów swobodnej entalpii i równowag fazowych ciecz-para wykorzystano modele roztworów nieatemalnych w zerowym przybliżeniu: Guggenheima (NA - G) oraz Flory'ego i Hugginsa (NA - FH).

Sprawdzenie to wykonano dla mieszanin eterów z n-alkanami i benzenem oraz mieszanin eterów wykorzystując obliczone z danych równowag ciecz-para nadmiary swobodnej entalpii dla następujących układów:

- (I) 1,2-dwumetoksyetan + n-heptan,
- (II) 1,2-dwumetoksyetan + benzen,
- (III) 1,2-dwumetoksyetan + eter dwu n-propylowy,
- (IV) 1,2-dwumetoksyetan + eter dwuizopropylowy,
- (V) dwu  $\beta$ -metoksyetylowy eter + n-dekan,
- (VI) eter dwu n-propylowy + n-heptan,
- (VII) eter dwu n-propylowy + benzen.

Dla uzyskania większego materiału porównawczego wykorzystano nadmiary swobodnej entalpii  $g^E$  obliczone z literaturowych danych równowag ciecz-para dla układów:

- VIII dwuetylowy eter + benzen [41],
- IX dwumetoksymetan + benzen [36] i
- X dwumetoksymetan + eter etylowy [87].

Dodatkowo wykonano obliczenia porównawcze przy zastosowaniu dwóch wersji modelu kwasichemicznego: klasycznej wersji Barkera [63] QCT - B , oraz wersji powierzchniowej QCT - SV [114 - 116], dla mieszanin typu monoeter + alkan i polieter + alkan. Celem tych obliczeń było sprawdzenie, czy w przypadku modeli kwasichemicznych można opisać jednym zestawem parametrów modelowych nadmiary swobodnej entalpii i równowagi ciecz-para mieszanin mono- i polieterów z węglowodorami alifatycznymi.

#### 4.2 Przewidywanie nadmiarów swobodnej entalpii i dyskusja otrzymanych wyników

W przypadku modeli roztworów nieatermalnych Guggenheima (NA-G) nadmiar swobodnej energii  $f^E$ , ws. (2.3.-11) mieszanin dwuskładnikowych wyrazi się wzorem:

$$4.2-1 \quad f^E = RT \sum_{i=1}^2 x_i \left( \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{1}{2} zq_i \ln \frac{\xi_i}{\phi_i} \right) + f_{12} \xi_1 \xi_2 (q_1 x_1 + q_2 x_2)$$

Na nadmiar potencjału chemicznego składników 1 i 2, ws. (2.3.-12), otrzymujemy:

$$4.2-2a \quad \mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \left( \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{1}{2} zq_1 \ln \frac{\xi_1}{\phi_1} \right) + f_{12} q_1 \xi_2^2$$

$$4.2-2b \quad \mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \left( \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{1}{2} zq_2 \ln \frac{\xi_2}{\phi_2} \right) + f_{12} q_2 \xi_1^2$$

gdzie  $\phi_i$  i  $\xi_i$  są odpowiednio ułamiłkami objętościowymi i powierzchniowymi składnika i, określone wzorami:

$$4.2-3a \quad \phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad \phi_2 = 1 - \phi_1$$

$$4.2-3b \quad \xi_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad \xi_2 = 1 - \xi_1$$

oraz gdzie  $q_i$  jest powierzchnią kontaktową a  $r_i$  liczbą segmentów wydzielonych na molekułę typu i,  $f_{12}$  - jest parametrem oddziaływa-

nia pomiędzy molekułami typu 1 a molekułami typu 2.

Dla cząsteczki łańcuchowej całkowita powierzchnia kontaktowa jest dana wzorem:

$$4.2-4 \quad z q_1 = r_1 (z - 2) + 2$$

gdzie  $z$  jest liczbą koordynacyjną siatki.

Dla modelu roztworu nieaternalnego Flory'ego i Hugginsa NA -FH na nadmiar swobodnej energii i nadmiary potencjałów chemicznych, wz. (2.3.-14) i (2.3.-15), dla układu dwuskładnikowego otrzymujemy wzory w postaci:

$$4.2-5 \quad f^E = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + f_{12} \phi_1 \phi_2 (r_1 x_1 + r_2 x_2)$$

$$4.2-6a \quad \mu_1^E = RT \left( 1 - \frac{\phi_1}{x_1} + \ln \frac{\phi_1}{x_1} \right) + f_{12} r_1 \phi_2^2$$

$$4.2-6b \quad \mu_2^E = RT \left( 1 - \frac{\phi_2}{x_2} + \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) + f_{12} r_2 \phi_1^2$$

Jak wiemy, różnica wartości nadmiaru swobodnej entalpii i nadmiaru swobodnej energii jest wprost proporcjonalna do kwadratu objętości [37]:

$$4.2-7 \quad g^E - f^E = \frac{1}{2V \beta_T} (v^E)^2$$

gdzie  $\beta_T$  jest współczynnikiem ściśliwości a  $V$  objętością mieszaniny. W granicach błędu pomiaru, jaki popełniamy wyznaczając równowagę ciec-z-para możemy zaniedbać różnicę tych wielkości. Stąd również parametry wymiany  $f_{ij}$  dla swobodnej energii będą z wystarczającym przybliżeniem równe parametrom  $g_{ij}$  dla swobodnej entalpii.

Parametry oddziaływania dla swobodnej entalpii  $g_{1j}$  zostały skorelowane za pomocą teorii molekularnych oddziaływań powierzchniowych Langmuira [38] oraz Redlicha, Derra i Pierottiego [39].

Na molekułach badanych eterów alifatycznych, alkanach i benzenu wyróżniono trzy typy powierzchni kontaktowych:

- a/ alifatyczną, na segmentach  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  bez ich rozróżnienia,
- b/ aromatyczną powierzchnię benzenu,
- c/ tlenową powierzchnię atomu tlenu w molekułe eteru.

Dla układów dwuskładnikowych całkowity parametr oddziaływania  $g_{12}$  między dowolnymi dwiema molekułami badanej klasy mieszanin jest, wobec (2.3.-20), dany wzorem:

$$4.2-8 \quad g_{12} = - \left[ (\alpha_{1,a} - \alpha_{2,a}) (\alpha_{1,b} - \alpha_{2,b}) g_{a,b}^* + \right. \\ \left. + (\alpha_{1,a} - \alpha_{2,a}) (\alpha_{1,c} - \alpha_{2,c}) g_{a,c}^* + \right. \\ \left. + (\alpha_{1,b} - \alpha_{2,b}) (\alpha_{1,c} - \alpha_{2,c}) g_{b,c}^* \right]$$

w którym parametry:  $g_{a,b}^*$ ,  $g_{a,c}^*$  i  $g_{b,c}^*$  są molowymi swobodnymi entalpiami wymiany, odpowiednio pomiędzy powierzchniami: alifatyczną - aromatyczną, alifatyczną - tlenową i aromatyczną - tlenową. Wielkości  $\alpha_{1,a}$ ,  $\alpha_{1,b}$ ,  $\alpha_{1,c}$ , itd. są ułamekami wyodrębnionych trzech rodzajów powierzchni na molekułe typu 1, np. dla modelu (NA -G) ułamek  $\alpha_{1,c} = r_0 (z-2)/sq_1$  a dla modelu (NA -FH) jest równy  $\alpha_{1,c} = r_0/r_1$ , gdzie  $r_0$  jest liczbą atomów tlenu na molekułe składnika 1.

Przyjęto dalej, że parametry  $g_{s,t} = g_{a,b}^*$ ,  $g_{a,c}^*$ ,  $g_{b,c}^*$  są liniowymi funkcjami temperatury:

$$4.2-9 \quad g_{s,t}^* = h_{s,t}^* - T s_{s,t}^*$$

gdzie  $h_{s,t}^*$  i  $s_{s,t}^* = -d g_{s,t}^*/dT$  są niezależnymi od temperatury parametrami wymiany odpowiednio dla entalpii i entropii.

Tym samym do opisu nadmiaru swobodnej entalpii jako funkcji temperatury badanej klasy mieszanin wymagana jest jedynie znajomość 6 parametrów wymiany: 3 parametrów entalpowych  $h_{a,b}^*$ ,  $h_{a,c}^*$ ,  $h_{b,c}^*$  oraz 3 parametrów entropowych  $s_{a,b}^*$ ,  $s_{a,c}^*$  i  $s_{b,c}^*$ .

Podane powyżej parametry  $g_{s,t}^*$  zostały obliczone z danych eksperymentalnych nadmiaru swobodnej entalpii w  $t = 70^\circ\text{C}$  następujących układów: parametr  $g_{a,b}^*$  wyznaczono z danych układu benzen + heptan, parametr  $g_{a,c}^*$  z danych układu 1,2-dwumetoksyetan + heptan a parametr  $g_{b,c}^*$  z danych układu 1,2-dwumetoksyetan + benzen.

Parametry  $h_{s,t}^*$  dla modelu NA-G zostały wyznaczone z danych eksperymentalnych nadmiaru entalpii przez Kehiaiana i wsp. [23]. Z wartości tych obliczono parametry  $h_{s,t}^*$  dla modelu NA-FH. Natomiast parametry  $s_{s,t}^*$  zostały obliczone z parametrów  $h_{s,t}^*$  i  $g_{s,t}^*$  dla danego modelu w oparciu o wzór (4.2-9).

W obliczeniach przyjęto powierzchnię kontaktową molekuly benzenu równą  $q = 3.8$  oraz liczbę koordynacyjną siatki  $z = 8$ . Wartości te zostały dobrane przez Kehiaiana i wsp. [23] jako optymalne dla przewidywania nadmiaru entalpii w tej klasie mieszanin.

W tabeli I podano wartości parametrów molekularnych, takich jak ułamki powierzchniowe tlenu na molekułach eterów, używanych w obliczeniach modelowych: NA-G, NA-FH i QCT-SV, ilości punktów kontaktowych tlenu  $Q_c^i$  i ogólną ilość punktów kontaktowych  $Q^{(i)} = zq_1$  na molekule typu i modelu QCT-B oraz wartości  $q_1$  i  $r_1$ .



W tabeli II zestawiono dla modelu MA-G wartości entalpowych parametrów wymiany  $h_{s,t}^*$  parametrów entropowych  $s_{s,t}^*$  i parametrów dla swobodnej entalpii  $g_{s,t}^*$  w temperaturze 70 i 25°C.

W tabeli<sup>4</sup>III podano dla modelu NA-FH wartości entalpowych parametrów wymiany  $h_{s,t}^*$  parametrów entropowych  $s_{s,t}^*$  i parametrów wymiany dla swobodnej entalpii  $g_{s,t}^*$  w temperaturach 70 i 25°C.

Całkowite parametry wymiany  $g_{12}$  wyrażone ogólnie wz. (2.3.-20) można przedstawić w postaci paraboli dla poszczególnych serii mieszanin tworzonych przez etery z n-alkanami oraz etery z benzenem.

Tabela 4-I

Zestawienie stosowanych parametrów do obliczeń modelowych

Związek	$r_i$	NA - G <sup>*</sup>		NA-F	QCT - B <sup>*</sup>	
		$q_i$	$\alpha_{1c}$		QCT - SV	$Q_c^{(i)}$
DEE	5	4	0.188	0.2	6	32
DPE	7	5.5	0.136	0.143	6	44
DME	5	4	0.375	0	12	32
DIE	6	4.75	0.316	0.333	12	38
BIE	9	7.00	0.321	0.333	18	56
n-heptan	7	5.5	0	0	0	44
n-dekan	10	7.75	0	0	0	62
Benzen	4.733	3.80	0	0	-	-

\* przyjęto liczbę koordynacyjną siatki  $\lambda = 8$

Tabela 4-II

Wartości parametrów wymiany dla entalpii  $h_{s,t}^*$  [23] oraz dla entropii  $s_{s,t}^*$  i swobodnej entalpii  $g_{s,t}^*$  dla modelu NA - G

s,t	$h_{s,t}^*$ J.mol <sup>-1</sup>	$s_{s,t}^*$ J.stop <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$g_{s,t}^*$ / J.mol <sup>-1</sup>	
			t=25°C	t=70°C
ab	830	1.55	368	297
ac	9950	15.76	5250	4540
bc	4500	5.70	2800	2543

Tabela 4-III

Wartości parametrów wymiany dla entalpii  $h_{s,t}^*$  dla entropii  $s_{s,t}^*$  i swobodnej entalpii  $g_{s,t}^*$  dla modelu NA-FH.

s,t	$h_{s,t}^*$ J.mol <sup>-1</sup>	$s_{s,t}^*$ J.stop <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$g_{s,t}^*$ / J.mol <sup>-1</sup>	
			t=25°C	t=70°C
ab	660	1.24	293	238
ac	7045	11.13	3727	3226
bc	2984	3.63	1901	1738

W układach tworzonych przez etery z n-alkanami całkowity parametr wymiany jest dany wzorem:

$$4.2-10 \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{a,c}^* \propto_{1,c}^2$$

W układach tworzonych przez etery z benzenem otrzymujemy całkowity parametr wymiany dany równaniem paraboli w postaci:

$$4.2-11 \quad \varepsilon_{12} = (1 - \alpha_{1,e}) \varepsilon_{a,b}^* - \alpha_{1,e} (1 - \alpha_{1,e}) \varepsilon_{a,e}^* + \alpha_{1,e} \varepsilon_{b,e}^*$$

Dla układów eter + eter całkowity parametr wymiany wyraża się wzorem:

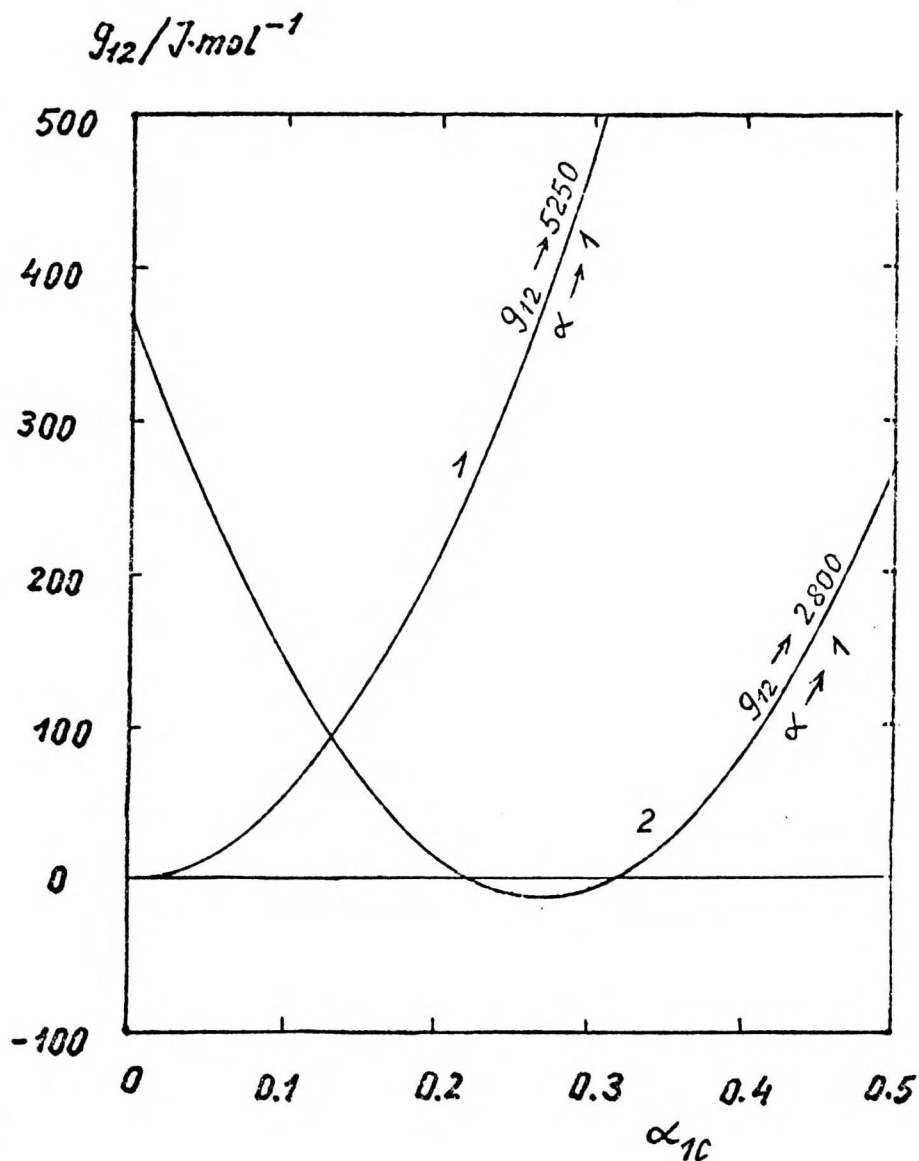
$$4.2-12 \quad \varepsilon_{12} = (\alpha_{1,e} - \alpha_{2,e})^2 \varepsilon_{a,e}^*$$

W oparciu o wzory (4.2-10) - (4.2-12) oraz wartości parametrów zamieszczone w tabeli I i II III można policzyć parametry  $\varepsilon_{12}$  dla każdego eteru o różnym stopniu utlenienia z dowolnym węglowodorem alifatycznym lub benzolem, jak również dla mieszanin eterów między sobą w dowolnej temperaturze w zakresie poddanym badaniom, dla obu modeli

Dla roztworów tworzonych przez etery z benzolem, całkowity parametr wymiany  $\varepsilon_{12}$  jako funkcja ułamka powierzchniowego tlenu  $\alpha_{1,e}$  przyjmuje, jak to wynika ze wz. (4.2-11), wartości ujemne w przedziale  $0.21 < \alpha_{1,e} < 0.37$  dla modelu NA-G w  $t=25^\circ\text{C}$ , porównaj rys. (4.2-1). Podobnie dla modelu NA-FH wartości ujemne parametru  $\varepsilon_{12}$  otrzymujemy w przedziale  $0.21 < \alpha_{1,e} < 0.33$ .

Natomiast w przypadku mieszanin eter + węglowodór alifatyczny i eter + eter w całym zakresie przyjmuje tylko wartości dodatnie. Graniczną wartością parametru  $\alpha_{1,e}$  dla eterów jest  $\alpha_{1,e} = \frac{1}{2}$  dla polieteru  $\text{CH}_3 (\text{O} \cdot \text{CH}_2)_n \text{O} \cdot \text{CH}_3$  w granicy dla  $n \rightarrow +\infty$ . Wartość  $\alpha_{1,e} = 1$  wykazuje tlen.

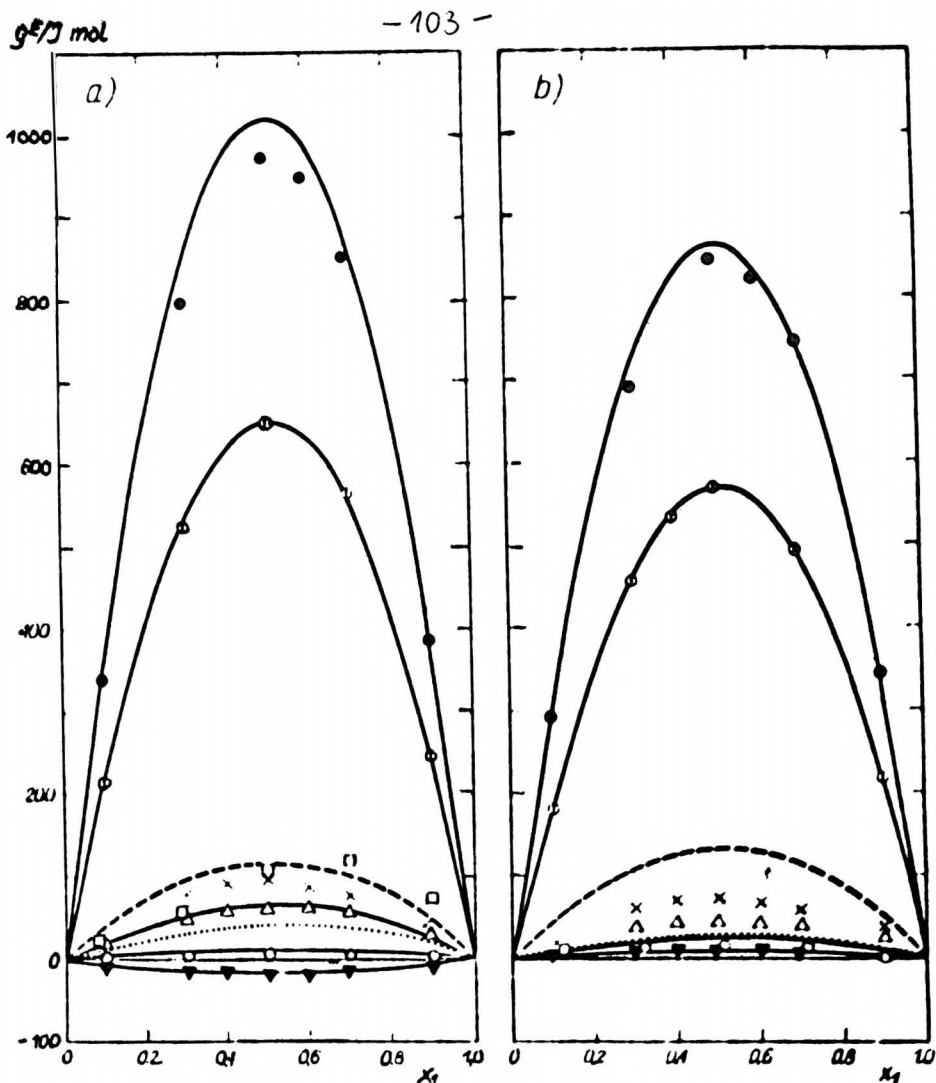
Znajomość całkowitego parametru wymiany  $g_{1j}$  nie daje, jak to widzimy ze wzoru (4.2-1) i (4.2-5) informacji do do snaku nadmiaru entalpii swobodnej  $g^E$ , jak to było w przypadku nadmiaru entalpii  $h^E$  [25] porównaj wz. (2.3.-13) i wz. (2.3.-16), tu bowiem do członu związanego z parametrem  $g_{1j}$  opisującym udział oddziaływań fizycznych dodaje się człon związany z entropią kombinatoryczną i oba te człony mogą się nawzajem kompensować.



Rys. 4.2-1 Wykres parametru oddziaływan  $g_{12}$  w  $t = 25^\circ\text{C}$  dla modelu NA-G jako funkcja ułamka powierzchniowego tlenu  $\alpha_{1c}$  w molekule eteru. Krzywa 1 odnosi się do parametru  $g_{12}$  dla mieszaniny eter + alkan, krzywa 2 do parametru  $g_{12}$  dla mieszaniny eter + benzen.

Na podstawie wyznaczonych poprzednio parametrów wymiany dla nadmiaru entalpii, zestawionych w tabeli II, obliczono przy zastosowaniu modelu HA-G nadmiary swobodnej entalpii w dwóch temperaturach 25 i 70°C dla dziewięciu układów podanych na wstępie i porównano na wykresie (4.2-2) z danymi eksperymentalnymi. Aby otrzymać dane dla sprawdzenia stosowności badanych modeli do przewidywania nadmiarów swobodnej entalpii jako funkcji temperatury, ekstrapolowano metodą Van Nessa [40] eksperymentalne dane nadmiaru swobodnej entalpii do temperatury 25°C wykorzystując dane nadmiaru entalpii  $h^E$  [23] i oszacowane wartości nadmiaru pojemności cieplnej  $c_p^E$  [22].

Jak widzimy zgodność obliczeń modelowych z danymi eksperymentalnymi, rys. (4.2-2), jest zadowalająca w obu temperaturach dla układów (I - III) i (V - IX). Odchylenia stwierdzone dla układu V tworzonych przez eter propylowy z n-heptanem, są związane z przyjęciem tego samego zestawu parametrów dla opisania układów tworzonych przez poli- jak i mono-etry, a obliczonego z danymi dla układów tworzonych przez polieter - 1, 2-dwumetoksyetan. Lepsza zgodność dla układów tworzonych przez etery z benzolem i to tak mono- jak i poli-etry wynika z kompensacji parametru  $g_{a,e}^*$  z parametrem  $g_{b,e}^*$ , reprezentującym oddziaływanie typu A--B obliczonego również z danych dla polieteru. Zważywszy jednak na to, że wartości nadmiarów swobodnej entalpii przewidywanych przez model obejmują bardzo szeroki zakres wartości: od blisko 700 dla układu V tworzonych przez dwa (β metoksyetylowy) eter z n-dekanem do wartości 10 J.mol<sup>-1</sup> dla układu (II) tworzonych przez 1, 2-dwumetoksyetan z benzolem, rezultat ten nie można uważać za zadowalający.



Rys. 4.2-2 Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  w zależności od ułamka molowego eteru  $x_1$  (a) w  $t = 25^\circ\text{C}$  i (b) w  $t = 70^\circ\text{C}$  dla układów tworzonych przez etery z węglowodorami. Linia oznaczono dane obliczone dla modelu NAM-G, punkty oznaczają dane eksperymentalne:  $\circ$  (I) 1,2- dwumetoksyetan + n-heptan,  $\nabla$  (II) 1,2- dwumetoksyetan + benzen,  $\bullet$  (V) dwu- $\beta$ -metoksyetylowy eter + n-dekan,  $\times$  (VI) eter n-propylowy + n-heptan,  $\dots\Delta\dots$  (VII) eter n-propylowy + benzen,  $\circ$  VIII eter etylowy + benzen [21],  $\square$  IX dwumetoksymetan + benzen w  $t=35^\circ\text{C}$  [16] ( uwaga: krzywe obliczone dla układu VII i VIII pokrywają się w  $t = 70^\circ\text{C}$  ).

W oparciu o drugi zestaw parametrów dla modelu NA-FH wykonano serię obliczeń dla wyżej wymienionych układów i porównano z danymi eksperymentalnymi oraz wartościami przewidywanymi przez model NA-G w tabeli (4-VI). Obliczenia przy użyciu modelu NA-FH dają wartości nadmiaru swobodnej entalpii prawie takie same jak dla modelu NA-G, przy czym i w tym przypadku występują odchylenia dla układu VI tworzonych przez eter propylowy z n-heptanem.

W celu sprawdzenia, czy w przypadku modeli kwasichemicznych można opisać jednym zestawem parametrów modelowych mieszaniny monoeterów i polieterów z węglowodorami alifatycznymi, wykonano obliczenia przy zastosowaniu dwóch wariantów modelu kwasichemicznego: klasycznego modelu Barkera QCT-B i wersji powierzchniowej tego samego modelu QCT-SV.

Tak jak poprzednio, dla modeli NA-G i NA-FH, na molekułach eterów wyodrębniono tylko dwa rodzaje punktów lub powierzchni kontaktowych: a - alifatyczną i c - tlenową. Dla modelu QCT-B w przypadku mieszanin dwuskładnikowych tworzonych przez estery alifatyczne z n-alkanami otrzymujemy z ws. (2.3.-26) wzory na nadmiary potencjału chemicznego:

$$\mu_1^E = RT \left[ \frac{1}{2} (z - 2) r_1 \ln \frac{x_1}{\rho_1} + Q_a^{(1)} \ln \frac{x_a^{(1)}}{x_1 x_a^{(01)}} + Q_c^{(1)} \ln \frac{x_c^{(1)}}{x_1 x_c^{(01)}} \right];$$

$$\mu_2^E = RT \left[ \frac{1}{2} (z - 2) r_2 \ln \frac{x_2}{\rho_2} + Q_a^{(2)} \ln \frac{x_a^{(2)}}{x_2 x_a^{(02)}} \right]$$

Dla wersji powierzchniowej modelu Barkera QCT-SV otrzymujemy

z wzoru (2.3.-30) wzory na nadmiar potencjału chemicznego składników 1 i 2, wzory:

$$\mu_1^E = RT \left[ \ln \frac{\beta_1}{x_1} + \frac{1}{2} q_1 \ln \frac{\xi_1}{\beta_1} + q_1 \left( \alpha_a^{(1)} \ln \frac{\alpha_a^{(1)} x_a}{\alpha_a x_a} + \alpha_c^{(1)} \ln \frac{\alpha_c^{(1)} x_c}{\alpha_c x_c^{(01)}} \right) \right]$$

$$\mu_2^E = RT \left[ \ln \frac{\beta_2}{x_2} + \frac{1}{2} q_2 \ln \frac{\xi_2}{\beta_2} + q_2 \ln \frac{x_a}{\alpha_a} \right]$$

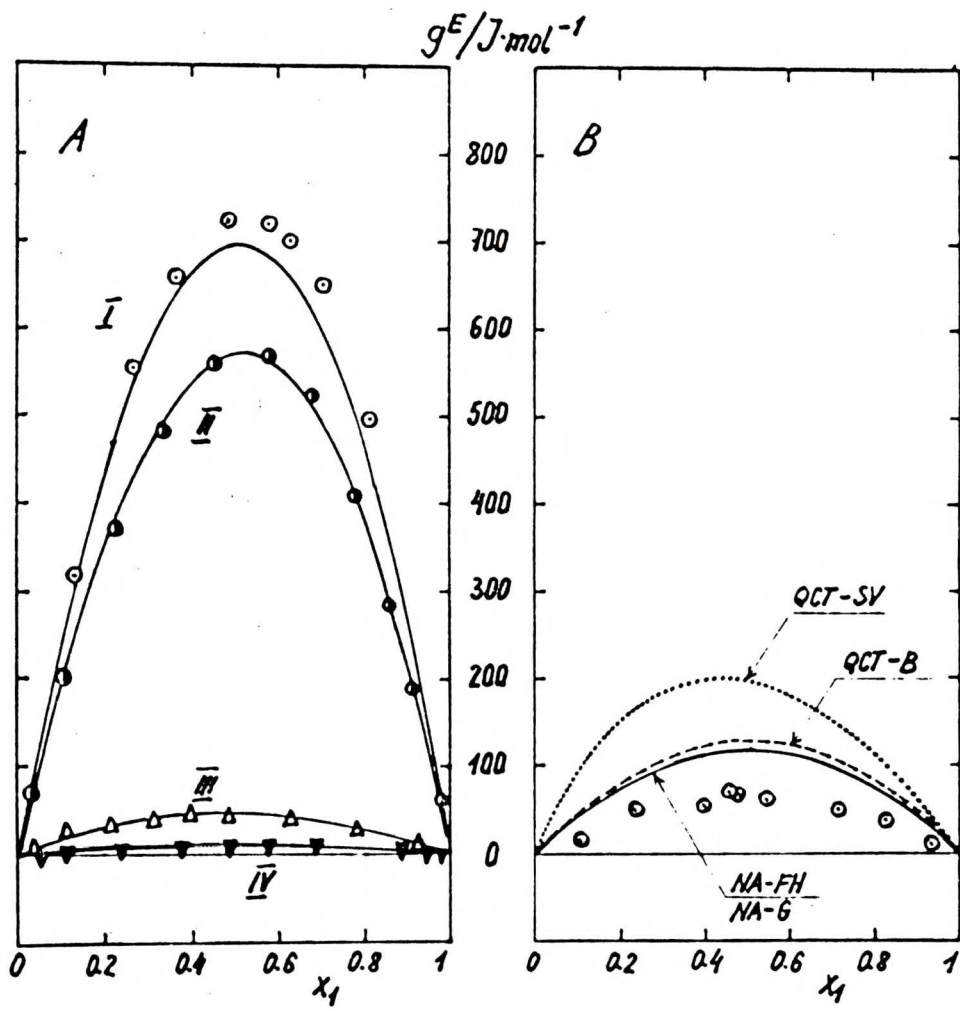
gdzie parametry:  $x_a^{(1)}$ ,  $x_c^{(1)}$ ,  $x_a^{(01)}$ ,  $x_c^{(01)}$  dla modelu QCT-B stanowią rozwiązania układów równań danych ogólnie ws. (2.3.-28) i (2.3.-29). Parametry:  $x_a$ ,  $x_c$  oraz  $x_a^{(01)}$  dla modelu QCT-SV są rozwiązaniami układów równań (2.3.-33) i (2.3.-34). W omawianym przypadku mieszanin typu eter + alkan układy tych równań dają się łatwo sprowadzić do równań kwadratowych względem  $(x_c^{(1)})^2$ ,  $(x_c^{(01)})^2$  dla modelu QCT-B lub  $(x_c)^2$  i  $(x_c^{(01)})^2$  dla modelu QCT-SV.

Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń parametru wymiany  $g_{a,c}^*$  w temperaturze 70°C z danych eksperymentalnych nadmiaru swobodnej entalpii układu tworzonego przez 1,2-dwumetoksyetan z n-heptanem, dla wymienionych odwu wariantów modelu kwazichemicznego:

Model	$g_{a,c}^*/J.mol^{-1}$
QCT-B	546
QCT-SV	4114

W tabeli (4-IV) podano wyniki obliczeń nadmiaru swobodnej entalpii przy składzie równomolowym dla wszystkich badanych modeli i porównano z wynikami eksperymentalnymi dla czterech układów typu eter + alkan i eter + eter. Na wykresie (42-3) podano dla porównania obliczenia nadmiaru swobodnej entalpii w układzie eter n-propylowy +





Rys.4.2-3a Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  w układach:  
 I BME + n-dekan w  $t = 120^\circ C$ , II- DME + n-heptan w  $t = 70^\circ C$   
 III- DNPE + benzen w  $t = 70^\circ C$ , IV- DME + benzen w  $t = 70^\circ C$   
 Linia ciągła oznacza obliczenia modelem NA-G i NA-FH,  
 punkty oznaczają dane eksperymentalne.

Rys.4.2-3b Nadmiar swobodnej entalpii  $g^E$  w układzie  
 DNPE + n-heptan w  $t = 70^\circ C$ . Linia ciągła oznacza obli-  
 czenia modelem NA-G i NA-FH. Linia przerywana oznacza  
 obliczenia modelem QCT-B a linia kropkowana modelem  
 QCT-SV. Punkty oznaczają dane eksperymentalne.

n-heptan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$  za pomocą modeli NA-G , NA-FH, QCT-B i QCT-SV . Jak widać z tabeli (4.-IV) i wykresu (4.-3) modele w tz. zerowym przybliżeniu: model Guggenheima NA-G i model Florego i Hugginsa NA-FH są równocenne i dają lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi, podobnie jak i klasyczny kwazichemiczny model Barkera QCT-B , niż wersja powierschniowa tego modelu QCT-SV .

Dlatego też przy pomocy modeli kwazichemicznych nie można opisać jednym zestawem parametrów układów tworzonych przez mono- i polieter.

Tabela 4-IV

Porównanie wartości nadmiarów swobodnej entalpii  $g^E$  /przy składzie równomolowym/ obliczonymi wszystkimi prezentowanymi tu modelami z wartościami doświadczalnymi.

Układ	$g_{0.5}^E / \text{J.mol}^{-1}$ w $t = 70^{\circ}\text{C}$				
	eksp.	QCT-B	QCT-SV	NA - G	NA - FH
DME + Heptan <sup>*</sup>	570	570	570	570	570
DME + Dekan	845	857	845	863	808
DNPE + Heptan	69	125	194	115	185
DME + DNPE	237	119	120	178	180

\*

układ użyty do obliczenia parametrów modelowych  $g_{a,c}^x$

Na podobne trudności wskazywał również Sunner [117] w odniesieniu do korelacji ciepła parowania eterów. Takie zachowanie się wywołane jest kumulującym się efektem indukcyjnym wielu dwa lub więcej blisko siebie położonych atomów w molekułach polieterów. Kiefer i Becker [43] badając termodynamiczne własności eterów cyklicznych i ich mieszanin, zauważyli że np. dla tetrahydrofuranu obserwuje się znaczną różnicę pomiędzy ciepłem parowania i odpowiadającego mu niepolarnego związku homomorficznego, wobec tego, że różnica ciepła parowania pomiędzy eterem, w którym tlen jest blokowany grupami metylowymi w położeniu  $\alpha$  a odpowiadającym mu homomorfem jest znacznie niższa, bliska zero, sugerują oni pojawienie się samoasocjacji w wyniku tworzenia słabych wiązań wodorowych.

Podobnie wielkie różnice pomiędzy ciepłami parowania polieterów i odpowiadających im związków homomorficznych węglowodorów zaobserwowane zostały w tej pracy - wyniki zostały zebrane w tabeli poniższej:

Tabela 4-V

Eter	t/°C	$\Delta h_V^0$ kJ.mol <sup>-1</sup>	Węglowodór (homomorf)	$\Delta h_V^0$ $\delta h_V^0$	
				kJ.mol <sup>-1</sup>	
Etylowy	25	27.15 <sup>a</sup>	n-pentan	26.74 <sup>a</sup>	0.41
Propylowy	25	36.53 <sup>a</sup>	n-heptan	36.57 <sup>a</sup>	-0.04
1,2-dwumetoksyetan	50	35.7 <sup>b</sup>	n-hexan	31.1 <sup>c</sup>	4.6
Dwu ( $\beta$ -metoksyetylowy)	50	43.2 <sup>b</sup>	n-nonan	38.2 <sup>c</sup>	5.0
Tetrahydrofuran	25	32.30 <sup>a</sup>	cyklopentan	28.66 <sup>a</sup>	3.64
Tetrahydropiran	25	34.94 <sup>a</sup>	cykloheksan	33.05 <sup>a</sup>	1.89
p-dioksan	25	37.87 <sup>a</sup>	cykloheksan	33.05 <sup>a</sup>	4.82

a dane według Coxa i Pilchera [8]

b dane znalezione w tej pracy z danych prężności par z wzoru

$$\Delta h^{\circ} = RT^2 \frac{d(\ln p)}{dT}$$

c obliczone z danych prężności par [11] jak w pkt. b

Tabela 4-VI

Porównanie wyników obliczeń nadmiaru swobodnej entalpii  $g^E/J \cdot mol^{-1}$  w  $t = 70 \text{ }^\circ C$  dla modeli NA-FH i NA-G z danymi eksperymentalnymi.

$x_1$	DME + n-heptan			BME + n-dekan <sup>*)</sup>			DNPE + n-heptan		
	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G
.1	194	193	195	259	240	245	15	42	42
.3	465	464	457	599	572	583	57	97	97
.5	570	570	570	732	695	708	69	115	115
.7	493	496	492	651	597	607	55	97	97
.9	218	218	218	304	262	266	29	42	42

$x_1$	DME + benzen			DNPE + benzen			DMM + benzen <sup>**)</sup>		
	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G
.1	2	3	4	14	12	12	70	21	20
.3	5	7	8	37	25	26	117	48	45
.5	8	8	9	43	26	27	85	56	53
.7	5	6	7	40	20	20	33	47	44
.9	4	2	3	24	7	8	20	20	19

$x_1$	DEE + benzen			DME + DNPE			DEE + DMM <sup>**)</sup>		
	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G	eksp.	NA-FH	NA-G
.1	5	9	10	74	61	61	34	62	64
.3	12	22	22	180	148	146	80	148	150
.5	15	25	26	240	181	178	96	175	178
.7	12	21	21	190	157	154	80	148	150
.9	5	9	9	80	69	68	34	62	64

Uwaga:  $x_1$  - oznacza ułamek molowy pierwszego składnika

<sup>\*)</sup> dane w  $t = 120 \text{ }^\circ C$

<sup>\*\*)</sup> dane w  $t = 35 \text{ }^\circ C$

### 4.3 Przewidywanie danych równowag cieczeni-pary

W oparciu o modelowe wzory na współczynniki aktywności, wz. (4.2-2) i (4.2-6) oraz zestawy parametrów oszacowane dla każdego z omawianych poprzednio modeli tabl. (4-II), (4-III), możemy przewidywać dane równowag cieczeni-pary jako funkcje składu, temperatury, parametrów wielkości cząsteczek oraz liczby atomów tlenu w molekułe eteru.

Parametry równowagi tzn. prężności par nad roztworem oraz skład gazy parowej obliczamy z następujących wzorów:

$$P = \sum_i p_{oi} x_i \gamma_i \phi_i^{-1}$$

$$y_i = \frac{p_{oi} x_i \gamma_i}{P \phi_i}$$

gdzie:  $x_i$ ,  $y_i$  - ułamek molowy składnika  $i$  odpowiednio w cieczy i w parze,

$p_{oi}$  - prężność par czystego składnika  $i$ ,

$\phi_i$  - jest współczynnikiem lotności tego składnika

W zakresie niskich ciśnień /nie przekraczających 3 - 4 atmosfer/, w obliczeniach poprawki na niedoskonałość par wystarczy uwzględnić tylko drugie współczynniki wirialne:

$$\phi_i = \exp \left\{ (v_i - \beta_{ii})(p_{oi} - P)/RT + \delta_i P/RT \right\}$$

gdzie: człon pierwszy uwzględnia niedoskonałość par czystego składnika  $i$  a człon drugi, zawierający współczynnik  $\delta_i$ , niedoskonałość mieszaniny par nad roztworem.

W przypadku mieszaniny binarnej współczynnik  $\delta_1$  jest równy:

$$\delta_1 = (2\beta_{1j} - \beta_{11} - \beta_{jj}) \cdot (1 - y_1)^2$$

gdzie:  $\beta_{1j}$  jest mieszanym współczynnikiem wirialnym.

Wobec braku danych eksperymentalnych tego współczynnika, przyjmuje się najczęściej, że  $\beta_{1j} = \frac{1}{2}(\beta_{11} + \beta_{jj})$  a więc, że  $\delta_1 = 0$ . Założenie to było przyjęte również w tej pracy.

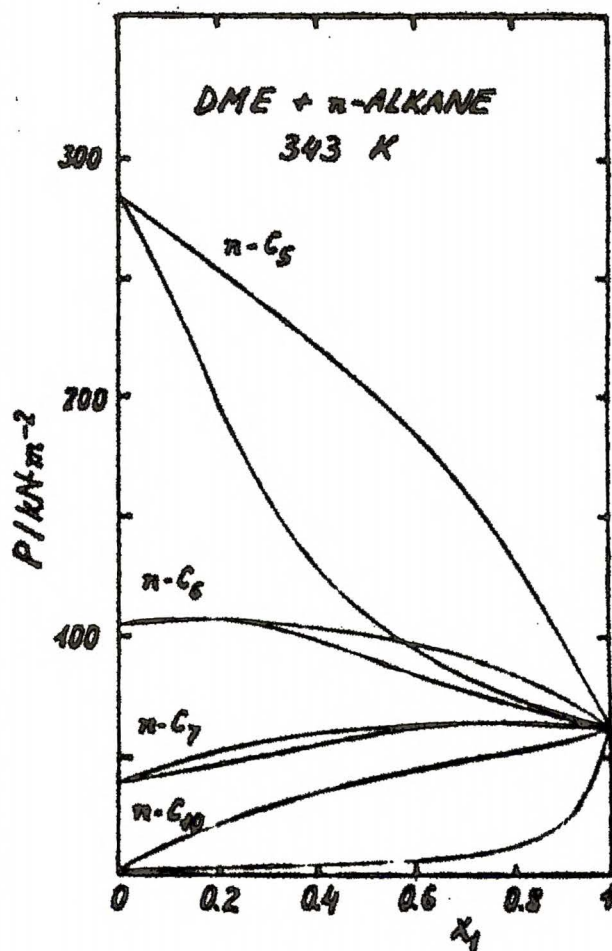
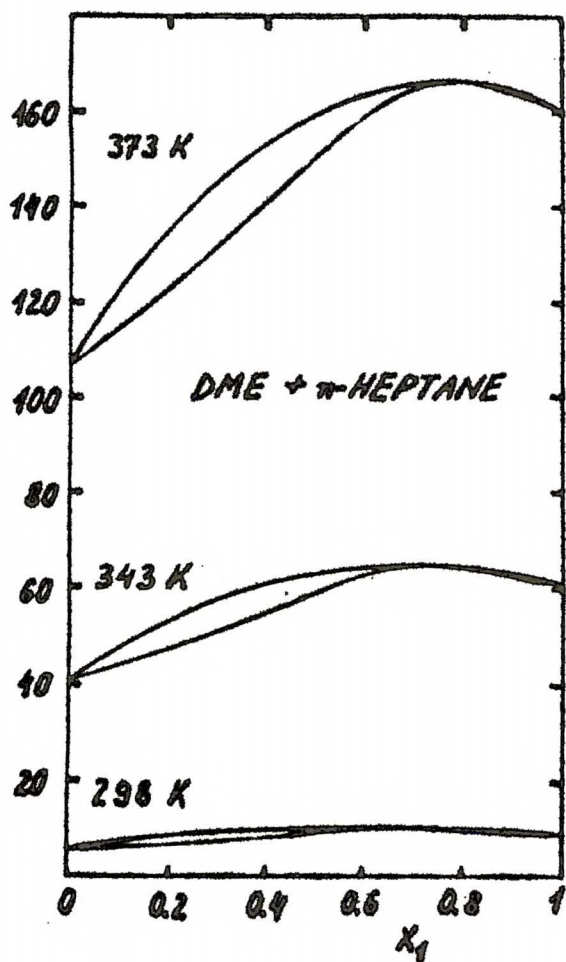
Poprzednio podane wzory na współczynniki aktywności i zestawy parametrów modelowych umożliwiają obliczenia izotermicznych danych równowagi ciecz-para w ramach badanej w tej pracy klasy mieszanin. Obliczenia mogą dotyczyć zarówno smian temperaturowych jak i smian w seriach roztworów tworzonych np. przez eter z serią węglowodorów alifatycznych jak i na przewidywanie danych azeotropowych.

Do obliczeń, obok parametrów modelowych zostały wykorzystane dodatkowe dane takie jak: prężność par czystych składników oraz współczynniki wirialne i objętości molowe.

Dla zilustrowania możliwości przewidywania danych równowagi ciecz-para przez modele NA-G i NA-PH, podano na rys. (4.3-1a) obliczenia serii izoterm dla układu 1,2-dwumetoksyetan + n-heptan w trzech temperaturach  $t = 25, 70$  i  $100^\circ\text{C}$ . Na rys. (4.3-1b) przedstawiono obliczenia serii izoterm w  $t = 70^\circ\text{C}$  dla roztworów tworzonych przez 1,2-dwumetoksyetan z przedstawicielami serii homologicznej n-alkanów: n-pentanem, n-heksanem, n-heptanem i n-dekanem.

Obliczenia parametrów równowagi prężności par i składów fazy parowej zostały porównane z danymi eksperymentalnymi podanymi w tej pracy jak i danymi literaturowymi.

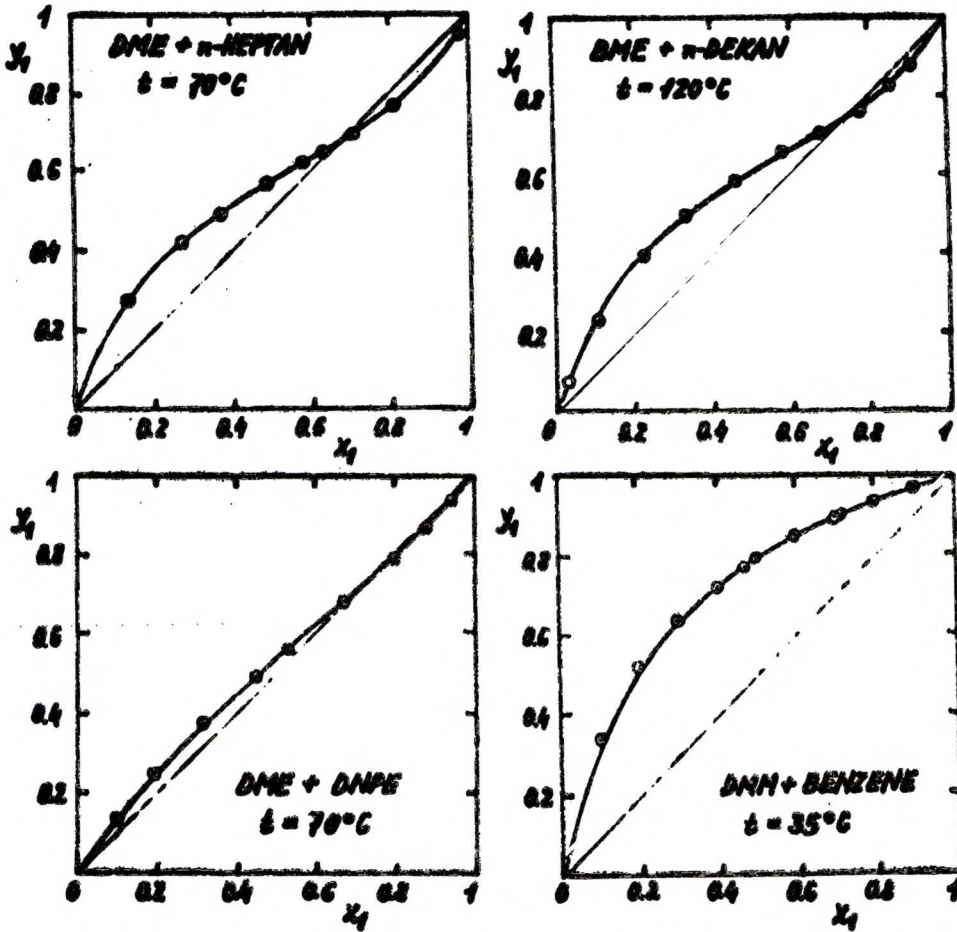
Rys. (4.3-2) przedstawia wyniki obliczeń przy pomocy modeli NA-G i NA-PH udziałów molowych fazy parowej  $y$  jako funkcji udziałów molowych fazy ciekłej  $x$ . Obliczenia wykonano dla następujących



Rys. 4.3-1a Obliczenia modelem NA-G i NA-FII diagramu  $P$ - $x$ - $y$  w różnych temperaturach dla układu DME + n-heptan

Rys. 4.3-1b Obliczenia modelem NA-G i NA-FII serii izoterm tworzonych przez DME z n-alkanami w  $t = 70^\circ\text{C}$





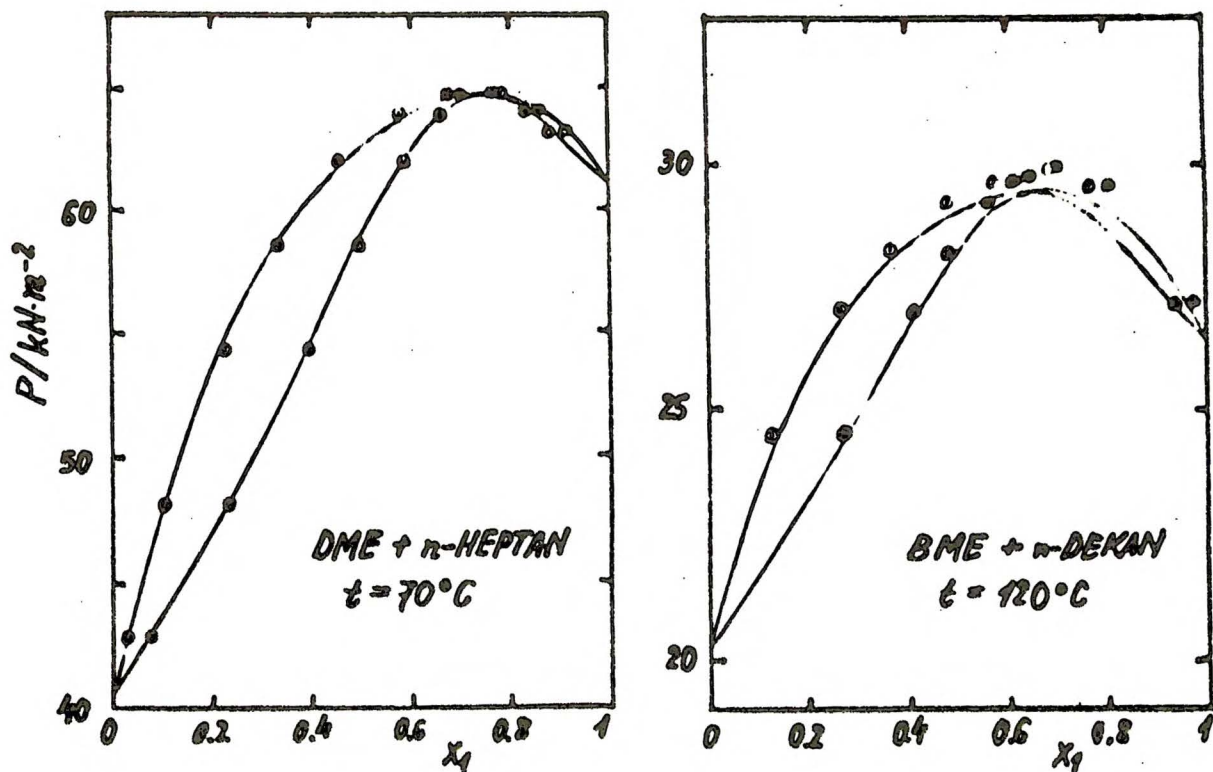
Rys. 4.3-2 Wykres zależności składu fazy parowej od składu fazy ciekłej. Linia ciągłą oznaczono obliczenia modelem NA-Q' i NA-FII, punkty oznaczają dane doświadczalne.

układów: (a) 1,2-dwumetoksyetan + n-heptan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ , (b) eter dwumetylowy glikolu dwuetylowego + n-dekan w  $t = 120^{\circ}\text{C}$ , (c) 1,2-dwumetoksyetan + eter n-propylowy w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ , oraz (d) dwumetoksyetan + benzen w  $t = 35^{\circ}\text{C}$ . Zgodność pomiędzy obliczeniami modelowymi a danymi doświadczalnymi jest zadawalająca we wszystkich badanych układach, w szczególności należy zwrócić uwagę na zgodność obliczonych składów azeotropowych.

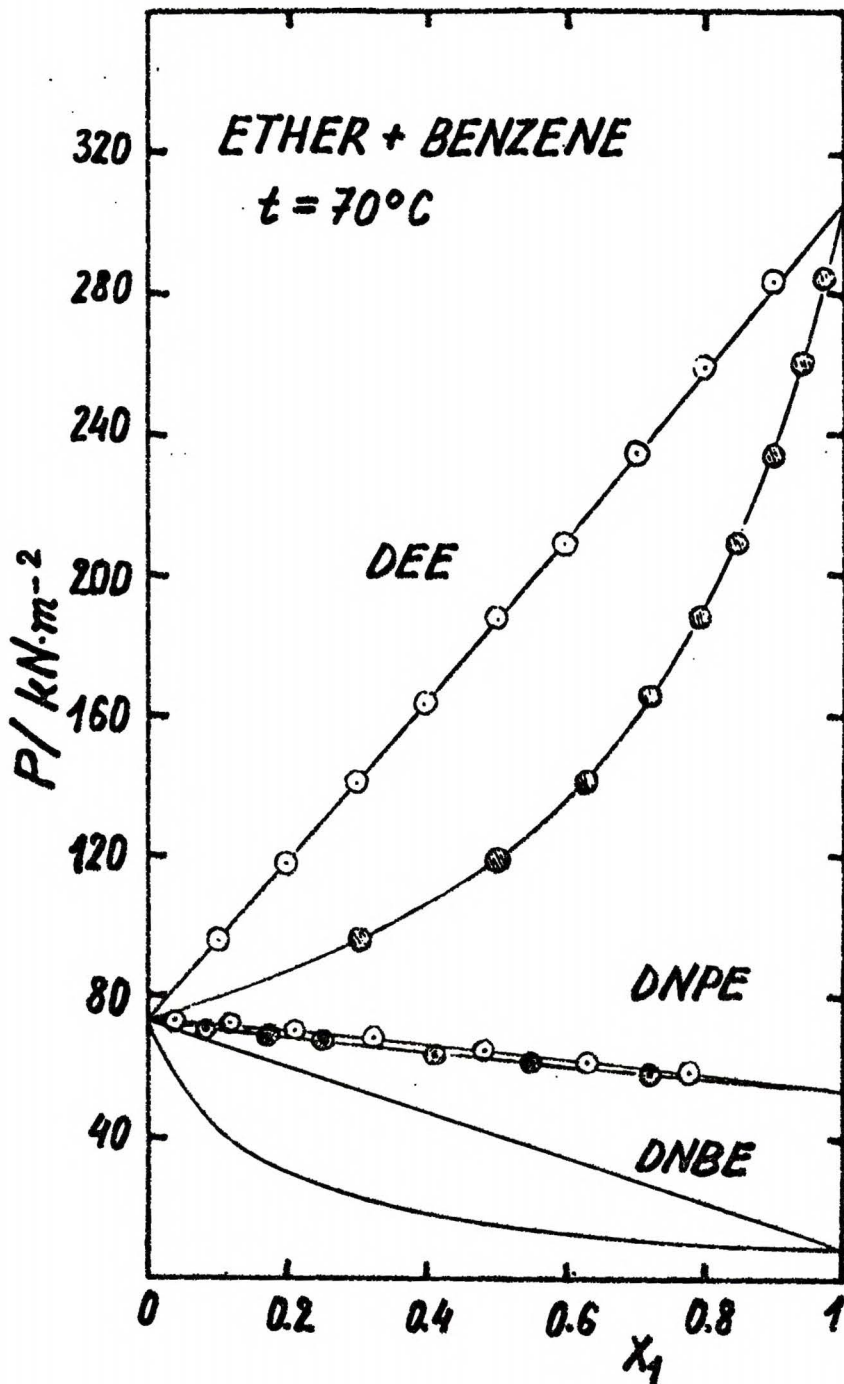
Na wykresie (4.3-3) przedstawione są obliczenia modelem NA-G i NA-FH pełnego diagramu P-x-y w układach 1,2-dwumetoksyetan + heptan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$  i dwu ( $\beta$ -metoksyetylowy) eter + n-dekan w  $t = 120^{\circ}\text{C}$ . Wyniki obliczeń zgadzają się z danymi doświadczalnymi. Obliczenia modelem NA-G i NA-FH na rys. (4.3-2) jak i (4.3-3) pokrywają się wzajemnie. Dla przykładu podano również wyniki obliczeń, wykres (4.3-4) pełnego diagramu P-x-y w serii tworzonej przez etery alifatyczne z benzenem. Obliczenia wykonano dla obu powyższych modeli w układach eter dwu etylowy, dwu n-propylowy, n-butyłowy z benzenem w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ .

Wyniki obliczeń dla modelu NA-G i NA-FH pokrywają się również w tym przypadku. Z porównania widać dobrą zgodność danych doświadczalnych z obliczeniami modelowymi. Dla lepszego porównania zgodności danych na rys. (4.3-5) przedstawiono różnicę eksperymentalnych i obliczonych wartości składu fazy parowej jako funkcji składu cieczy.

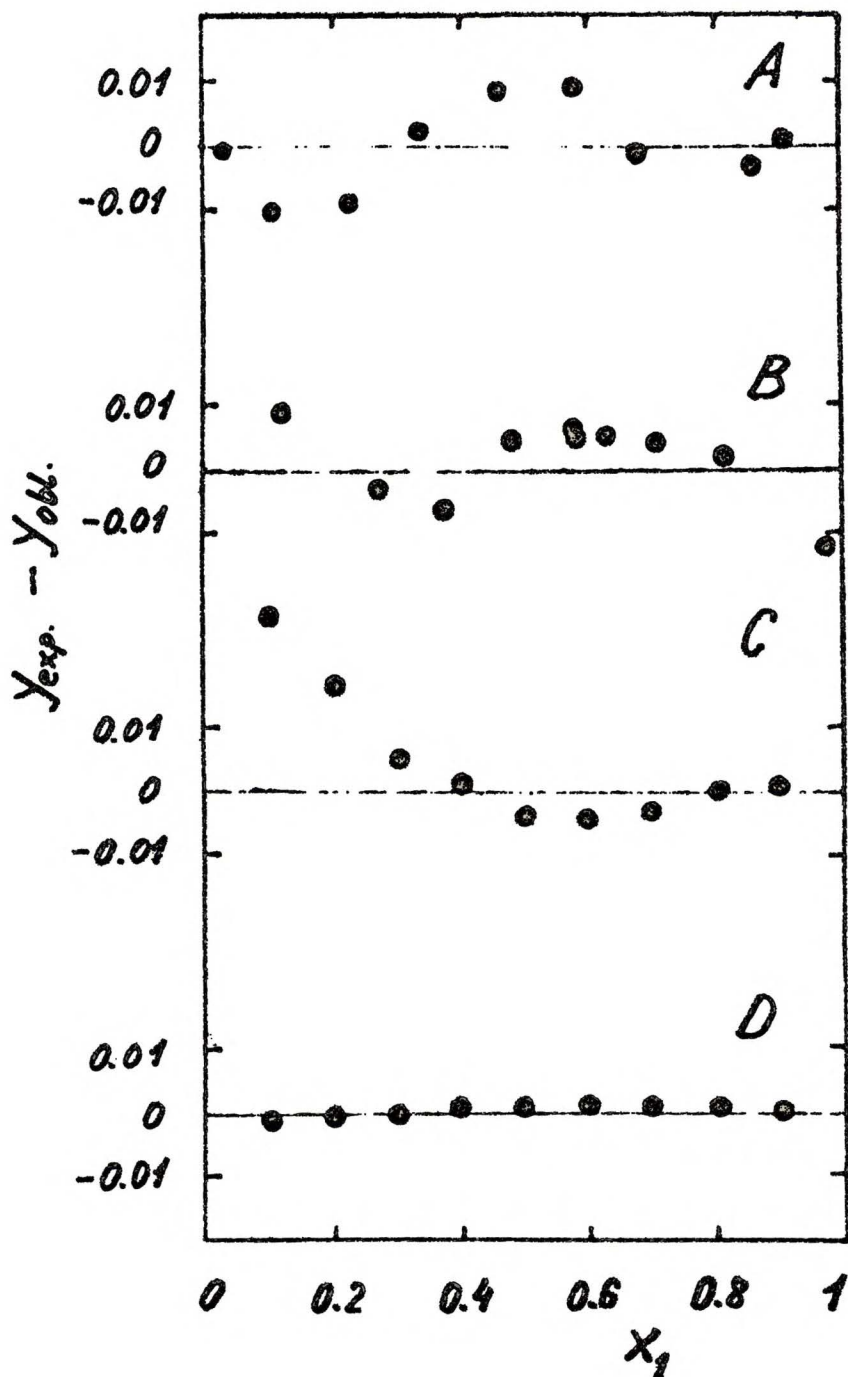
Na wykresie (4.3-6) porównano obliczenia całkowitej prężności pary czterema modelami a to NA-G, NA-FH, QCT-B i QCT-SV w układzie eter dwu n-propylowy + heptan i 1,2-dwu-metoksyetan + heptan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ .



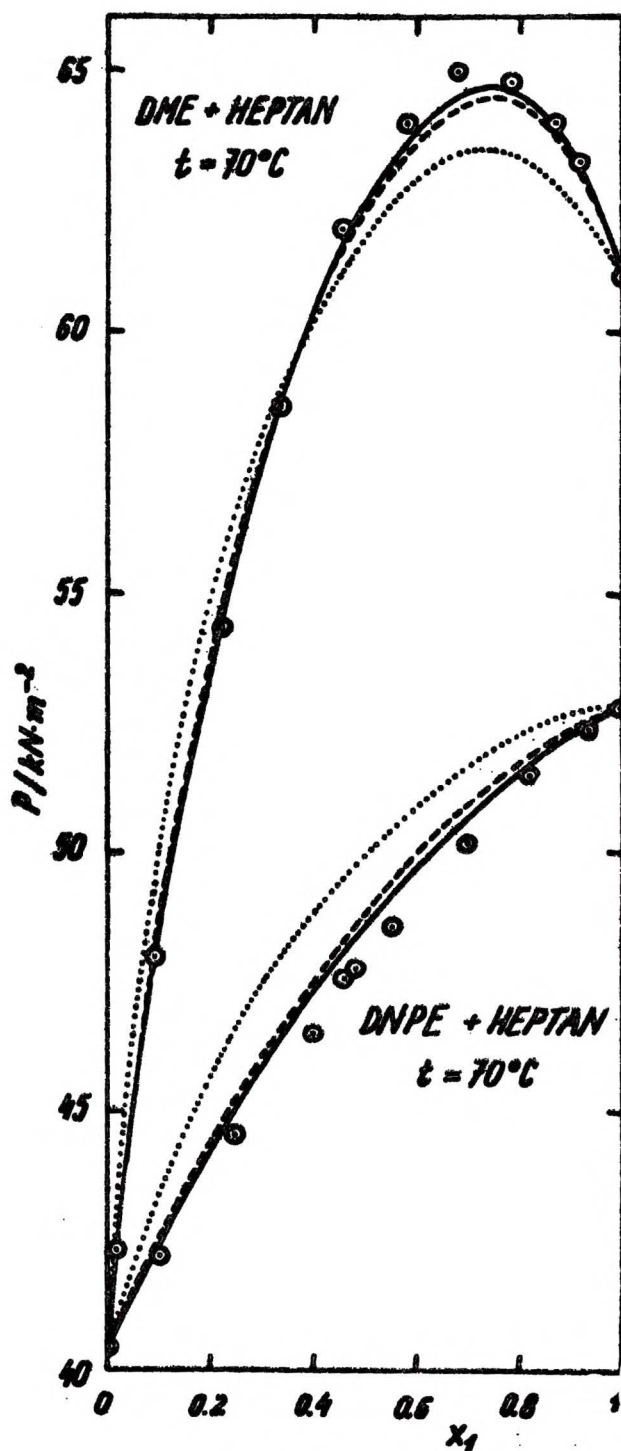
Rys. 4.3-3 Diagram P-x-y w układzie: DME + n-heptan w  $t = 70^{\circ}\text{C}$  i BME + n-dekan w  $t = 120^{\circ}\text{C}$ . Linia ciągłą oznaczono obliczenia modelem IIA-G i NA-FH, punkty oznaczają dane eksperymentalne.



Rys.4.3.-4 Diagram P-x-y w układach: DEE + benzen, DNPE + benzen, DNBE + benzen w  $t = 70^{\circ}\text{C}$ . Linia ciągła oznacza obliczenia modelem NA-G i NA-FH, punkty oznaczają dane eksperymentalne.



Rys. 4.3-5 Wykresy zależności różnicy  $y^{exp.} - y^{obl.}$  jako funkcji składu fazy ciekłej dla układów A-układ BME + n- dekan w  $t = 120$  °C, B- układ DME +n-heptan w  $t = 70$  °C, C- układ DMM + benzen w  $t = 35$  °C oraz D-układ DEE + benzen w  $t = 70$  °C.



Rys. 4.3-6. Diagram P-x w układzie DME + n-heptan w  $t = 70^\circ C$  oraz w układzie DNPE + n-heptan w  $t = 70^\circ C$ .  
Linia ciągła oznacza obliczenia modelem NA- $\alpha$  i NA-FH.  
Linia przerywana oznacza obliczenia modelem QCT-B.  
Linia kropkowana oznacza obliczenia modelem QCT-SV.  
Punkty oznaczają dane eksperymentalne.

Jak widzimy z rys. (4.3-6) model niestermalny Guggenheima w zerowym przybliżeniu, model Florego i Hugginsa a także model Barkera w klasycznej wersji dają lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi niż wersja powierzchniowa modelu Barkera. Podobny rezultat otrzymano dla obliczeń nadmiaru swobodnej entalpii, porównaj wykres (4.2-3).

## 5. Wnioski i podsumowanie najważniejszych wyników

1/ Na podstawie literatury dotyczącej budowy aparatów dynamicznych skonstruowano a następnie sprawdzono działanie aparatu równowagowego, stanowiącego modyfikację ebuliometru Świętosławskiego. W ebuliometrze tym wprowadzono w porównaniu do aparatu Zięboraka i Brzostowskiego zmiany mające na celu:

- a/ uniknięcie możliwości odparowywania rozpylonych kropelek cieczy porywanych przez parę,
- b/ uniknięcie możliwości odparowywania kondensatu z powierzchni <sup>(cieczy)</sup> równowagowej co ma miejsce w przypadku mieszanin o dużych różnicach lotności,
- c/ uniknięcie wymywania smarów w kranach szlifowych.

Aparat ten sprawdzono badając równowagi ciecz-para dobrze znane w literaturze a mianowicie układy takie jak benzen + cykloheksan i benzen + n-heptan. Otrzymane wyniki pokryły się w granicach błędu doświadczalnego z danymi literaturowymi.

Dla porównania pracy aparatu wykonano na zmodyfikowanym przez Boublika i Halę aparacie Gillespiego pomiary równowagi ciecz-para w układzie tworzonym przez pseudokumen i cykloheksan.

Stwierdzono, że w przypadku zmodyfikowanego aparatu Gillespiego czas ustalania się równowagi był dłuższy a średnie standardowe odchylenie eksperymentalnych i obliczonych prędkości były dla badanego układu znacznie większe.

2/ Zbadano równowagi ciecz-para w ośmiu układach tworzonych przez etery alifatyczne z węglowodorami i eterami w warunkach izotermicznych. Parametry równowagi zostały skorelowane przy pomocy równań Redlicha-Kistera, Van Nessa, Wilsona i NRTL.



Standardowe odchylenia obliczonej prężności par oraz nadmiaru swobodnej entalpii nie przekraczają błędu doświadczalnego.

Stwierdzono, że w układach 1,2-dwumetoksyetan + n-heptan, dwa ( $\beta$ -metoksyetylowy) eter + n-dekan oraz 1,2-dwumetoksyetan + dwa-n-propylowy eter występują azeotropy. Pozostałe układy są układami zeotropowymi, przy czym układ tworzony przez 1,2-dwumetoksyetan z benzenem wykazuje tylko niesnaczące odchylenia od prawa Raoult'a, nadmiar swobodnej entalpii w tym układzie nie przekracza w  $t = 70^{\circ}\text{C}$  wartości  $12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

3/ W oparciu o modele mieszanin nieaterymalnych w zerowym przybliżeniu Guggenheima oraz Florego i Hugginsa, przedstawiono metodę przewidywania nadmiaru swobodnej entalpii i parametrów równowagi ciecz-para jako funkcji temperatury, składu i parametru wielkości cząsteczek dla roztworów tworzonych przez estery alifatyczne z węglowodorami oraz eterami. W modelach tych do korelacji parametrów udziału oddziaływań międzycząsteczkowych dla nadmiaru swobodnej entalpii w zależności od ilości atomów tlenu w moleku-  
le estera wykorzystano teorię powierzchniowych oddziaływań molekularnych Redlicha, Derra i Pierottiego.

a/ Stwierdzono, że dla pełnego opisu nadmiaru swobodnej entalpii i równowag ciecz-para badanej klasy mieszanin wymagane jest jedynie sześć powierzchniowych parametrów wymiany, trzy parametry dla opisu entalpii i trzy dla entropii, a także dodatkowy parametr dla powierzchni molekuly benzenu.

b/ Stwierdzono, że parametr udziału oddziaływań międzycząsteczkowych dla nadmiaru swobodnej entalpii, można przedstawić w postaci równania paraboli, jako funkcję ułamka powierzchni tlenowej w moleku-  
le estera. Znajomość znaku parametru udziału

nie daje nam informacji na temat znaku nadmiaru swobodnej entalpii jak to było w przypadku nadmiaru entalpii. Tu bowiem wartość czionu zawierającego udział oddziaływań między cząsteczkowych może być kompensowana przez czion entropowy.

c/ Obliczono za pomocą modeli nieaternalnych Guggenheima oraz Florego i Hugginsa nadmiary swobodnej entalpii i parametry równowag ciecz-para /ogólną prężność pary, składy fazy parowej/ oraz porównano z danymi eksperymentalnymi. Obliczenia wykonane zostały dla każdego z modeli z jednym zestawem parametrów w szerokim zakresie temperatur. Porównanie wykazało, że zgodność danych eksperymentalnych i obliczonych jest zadowalająca w przypadku układów tworzonych przez wieloetery z węglowodorami oraz monoetery z benzenem. Największe odchylenia stwierdzono dla układu tworzego przez dwu-n-propylowy eter z n-heptanem. Odchylenia te związane są z przyjęciem tego samego parametru wymiany pomiędzy powierzchniami alifatyczną i eterową dla układów tworzonych przez mono- i wieloetery a wywołane kumulującym się efektem indukcyjnym dwu lub więcej atomów tlenu w molekułe eteru.

d/ W celu sprawdzenia czy wymienionej wyżej odchylenia mogą być lepiej opisane przez modele kwazichemiczne z tym samym parametrem wymiany dla mono jak i wieloeterów, zastosowano modele: klasyczny model Barkera oraz jego wersję powierzchniową. Stwierdzono, że klasyczny model Barkera daje wyniki zbliżone do rezultatów otrzymanych przy pomocy modeli zerowego przybliżenia: modelu nieaternalnego Guggenheima oraz modelu Florego i Hugginsa, natomiast wersja powierzchniowa modelu Bar-

kera daje wyniki znacznie gorsze w zastosowaniu do przewidywania nadmiarów swobodnej entalpii i parametrów równowag cieczo-para.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że proste modele zerowego przybliżenia nadają się do opisu nadmiarów swobodnej entalpii i równowag cieczo-para i mogą znaleźć zastosowanie w inżynierskich obliczeniach przewidywania równowag cieczo-para w tym również współrzędnych azeotropowych i temperaturowych zależności parametrów równowagi.

6. Literatura cytowana

1. W. Świętosławski: "Ebuliometric Measurement", Reinhold Publ., N. York, 1945,
2. W. Świętosławski, K. Zięborak, W. Brzostowski: Bull. Acad. Polon. Ci. LII, 5, 305, 1957
3. W. Brzostowski: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 8, 1960,
4. W. Świętosławski: "Azeotropy and Poliazeotropy", Pergamon Press, N. York, 1964,
5. J. A. Beattie, M. Benedict, B. E. Blaisdell: Proc. Am. Acad. Arts Sci., 71, 327, 1937,
6. G. Scatchard, C. L. Raymond, H. H. Gilmann: J. Am. Chem. Soc., 60, 1275, 1938,
7. M. L. McGlashan, A. G. Williamson: Trans. Far. Soc., 57, 568, 1961,
8. D. Redlich, A. T. Kister: Ind. Eng. Chem., 40, 345, 1948,
9. J. A. Barker: Aust. J. Chem., 6, 207, 1953,
10. J. H. Dymond, E. B. Smith: "The Virial Coefficients of Gases", A Critical Compilation, Oxford, 1969,
11. Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Res. Project 44,
12. I. Nagata: J. Chem. Eng. Data, 4, 461, 1962,
13. M. B. Donald, K. Ridgway: J. Appl. Chem., 6, 403, 1958,
14. L. Siegf Chem. Ing. Techn., 22, 322, 1950,
15. L. H. Horsley: "Azeotropic Data", Advances in Chemistry Series N<sup>o</sup>6, Am. Chem. Soc., Washington, 1952,
16. G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel: J. Phys. Chem., 43, 119, 1939

17. S. M. Hosseini, G. Schneider: *Zeit. Phys. Chem., N. F.*, 36, 137, 1963,
18. I. Brown: *Aust. J. Sci. Res., Ser. A*, 5, 530, 1952,
19. K. S. Pitzer, R. F. Curl: *J. Chem. Soc.*, 79, 2369, 1957,
20. A. L. Lydersen: "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds", *Col. Eng., Univ. Wisconsin*, April, 1955. Zob. również: R. C. Reid, T. K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", Mc-Graw Hill, 1958,
21. E. A. Guggenheim: "Mixtures", Oxford, 1953, Chap. XI,
22. K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewics, H. Kehiaian: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 17, 185, 1969,
23. H. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewics: *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 8, 922, 1971,
24. H. Kehiaian, *ibid.*, 68, 935, 1971,
25. D. Meyers, R. Scott: *Ind. Eng. Chem.* 55, 43, 1963,
26. G. M. Wilson: *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127, 1964,
27. H. Renon, J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 7, 210, 1968,
28. H. Renon; J. M. Prausnitz: *A. J. Ch. E. Journal*, 14, 135, 1968
29. W. Świątosławski, K. Olszewski: *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 7, 531, 1959,
30. A. Kizilin, A. Szejnkin: *Osnovy eksperimentalnoj termodynamiki, Gosudarstwiennoje Energetičeskoje Isdatielstwo, Moskwa*, 1950,
31. O. Redlich, A. T. Kister: *Ind. Eng. Chem.* 40, 341, 1948,
32. M. Margules, Sitsber: *Akad. Wiss. Wien. Math. Naturen* 2A, 104, 1234, 1895,
33. I. J. Van Laar: *Z. Physik. Chem.*, 12, 723, 1910,

34. T. Treszczanowicz, H. Kehiaian: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 21, 97, 1973,
35. T. Treszczanowicz, *ibid.*, 21, 107, 1973,
36. H. A. Lumbuhob: Zh. Fiz. Khim., 14, 782, 1940,
37. J. S. Rowlinson: "Liquid and Liquid Mixtures", Butterworths Publ., 116, 1959,
38. I. Langmuir: Colloid Symp. Monograph, 3, 48, 1925,
39. O. Redlich, E. L. Derr, G. J. Pierotti: J. Am. Chem. Soc., 81, 2283, 1959,
40. H. C. Van Ness, C. A. Mrazek, N. K. Kochar: J. Chem. Eng. Data, 12, 346, 1967,
41. G. C. Smidt: J. Chem. Phys., 24, 200, 1926,
42. T. Treszczanowicz: 1971, dane nieopublikowane,
43. M. Kiefer, F. D. Becker: Third International Conference on Chemical Thermodynamics, Baden n/Vienna, September, 1973,
44. J. Linek, I. Wichterle, J. Pochlednowa: Coll. Czechoslov. Chem. Comms., 37, 2820, 1972,
45. E. Hala, J. Pick, V. Fried, O. Vilim: "Vapour - Liquid Equilibrium" Pergamon Press, 1970, II wyd. rozszerzone,
46. V. Maripuri, G. A. Ratcliff: J. Chem. Eng. Data, 17, 454, 1972,
47. A. K. A. Dya, B. S. Mahl, P. P. Singh: J. Chem. Thermods, 5, 393, 1973,
48. G. N. Malvolm, C. E. Baird, G. R. Bruce, K. G. Cheyne, R. W. Kershaw, M. C. Pratt: J. of Polym. Science, 7, 1495, 1969,
49. E. A. Meolwyn - Hughes, P. L. Thowpe: Proc. Royal. Soc, 277A, 423, 574, 1964,
50. J. Cidlinsky, J. Polak: Coll. Czechoslov. Chem. Comms., 34, 1317, 1969,

51. J. L. Chevalier: Thesis l'Université d'Aix-Marseille, 1968,
52. J. A. Barker: J. Chem. Phys. 20, 1256, 1952,
53. J. A. Barker, *ibid*, 21, 1391, 1953,
54. H. Buchowski: Wiadomości Chemiczne, 18, 433, 1964,
55. H. Buchowski: "Termodynamika statystyczna mieszanin cieczy prostych" w t. II Termodynamiki roztworów ciekłych w stanie równowagi, wyd. PAN, Warszawa, 1961,
56. J. Stecki: "Roztwory polimerów" w t. II Termodynamiki roztworów ciekłych w stanie równowagi, wyd. PAN, Warszawa, 1961,
57. N. A. Smirnowa: *Chimia i Termod. Rastworov*, 3, 1968,
58. H. Kehiaian: Thermodynamics of Organic Compounds. Chap 5 i in. Vol. 10 Thermochemistry and Thermodynamics in Physical Chemistry Series, Butterworths Publ., 1972,
59. P. J. Flory: J. Chem. Phys., 9, 660, 1941,
60. M. L. Huggins, *ibid*, 9, 440, 1941,
61. J. H. Hilderbrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott: "Regular and Related Solutions", 3<sup>rd</sup> ed., Van Nostrand Co., N. York, 1970
62. J. H. Hilderbrand, R. L. Scott: "The solubility of Nonelectrolytes, 3<sup>rd</sup> ed., Dover Publ., N. York, 1964,
63. J. A. Barker, F. Smith: J. Chem. Phys., 375, 1954,
64. K. Zięborak: "Metody wyznaczania parametrów równowagi międzyfazowej ciecz-para" w t. III Teorii roztworów w stanie równowagi, wyd. PAN, Warszawa, 1961,
65. A. Ducloux: Ann. Chim. Phys. 5, 14, 305 - 345, 1878,
66. J. Brown: J. Chem. Soc., 39, 517, 1881,
67. Lehfeldt: Philos. Mag., 40, 397, 1895,
68. J. Zawidzki: Z. Physic. Chem., 35, 129, 1900,
69. L. W. Cornell; R. E. Montonna: Ind. Eng. Chem., 25, 1331, 1933
70. B. Janaszewski: Dystertacja, U.W., 1961,

71. C. E. Linebarger: J. Am. Chem. Soc., 17, 615, 690, 698, 1895,
72. B. W. Washburn, E. O. Heuse: J. Am. Chem. Soc., 37, 309, 1915,
73. A. L. Bacarella, A. Finch, K. Grunwald: J. Phys. Chem., 60,  
573, 1956,
74. K. Zięborak: Research Seminar Vapour Liquid Equilibria in Multi  
Component Mixtures, 2-6 November, 1975, Jabłonna,
75. T. Jamaguchi: J. Tokyo Chem. Soc. 34, 691, 1913,
76. J. Sameshima: J. Am. Chem. Soc., 40, 1482, 1918,
77. D. F. Othmer: Ind. Eng. Chem., 20, 743, 1928,
78. D. F. C. Gillespie: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 575, 1946,
79. A. P. Colburn, E. H. Schönborn, D. Schilling: Ind. Eng. Chem.,  
35, 1250, 1943,
80. J. Salcewicz: Roczniki Chemii, 14, 702, 1934,
81. E. Hala, V. Friedl; J. Pick, Chem. Listy, 47, 1663, 1953,
82. J. Calhala, E. Hardic, R. Leclerc: Ind. Eng. Chem, 27, 565, 1951
83. L. C. Tao: Ind. Eng. Chem. 53, 307, 1961,
84. W. Malesiński: Azeotropy, PWN Warszawa, 1965,
85. S. V. Vijaraghavan, P. K. Deshpande, N. R. Kaleor: J. of Chem.  
Eng. Data, 1, 13, 1967,
86. Paponsek: Coll. Czech. Chem. Comms, 24, 2031, 1959,
87. R. F. Holdern, R. M. Hixon: Ind. Eng. Chem., 38, 1061, 1946,
88. D. D. Deshpande, S. L. Pswal: J. Chem. Thermodynamics, 7, 155,  
1975,
89. T. S. Rao, A. A. Bodhe: Zeit. Phys. Chemie, 249, 423, 1972,
90. A. G. Williamson: An Introduction to Non-electrolyte Solutions,  
Oliver and Boyd, London, 1967,
91. S. G. Lee: J. Phys. Chem., 35, 3558, 1931,
92. S. Malanowski: "Równowaga ciecz-para oznaczanie, obliczanie,  
zastosowanie, PWN Warszawa, 1974



93. D. F. Othmer: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 232, 1932,
94. D. F. Othmer: *Ind. Eng. Chem.*, 35, 614, 1943,
95. D. F. Othmer: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 20, 763, 1948,
96. J. Kortüm, H. J. Freier, I. Warner: *Chem. Ing. Techn.*, 3, 125, 1953,
97. M. B. Mariangeles Tosi: *A.J.C.H.E. Journal*, 17, 854, 1971,
98. F. E. Williams: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 779, 1947,
99. E. S. Perry, R. E. Fugitt: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 782, 1947,
100. M. Kern: *Thesis à la Faculte Des Sciences De Paris*, 1971
101. J. D. Raal, K. R. Code, D. A. Best: *J. of Chem. Eng. Data*, 17, 211, 1972,
102. R. N. Hollenshead, Van Winkle, J. Mathew: *J. Chem. Eng. Data*, 11, 420, 1966,
103. J. Link, J. Wichterle: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 38, 1853, 1973,
104. R. T. Fowler: *J. Soc. Chem. Ind.*, 68, 131, 1949,
105. J. Brown, A. H. Ewald: *Aust. J. Sci. Res. A*, 3, 306, 1950,
106. J. Brown: *Aust. J. Sci. Res. A*, 5, 530, 1952,
107. K. Hlousek, E. Hala: *Coll. Czechoslov. Chem. Comms.*, 35, 1030, 1970,
108. K. Dvorak, T. Boublik, *ibid*, 28, 1249, 1963,
109. G. Kortüm, H. Biedersee: *Chem. Ing. Techn.*, 42, 552, 1970,
110. K. Zięborak: *Zeit. Phys. Chemie*, 231, 248, 1966,
111. D. Wyrzykowska-Stankiewicz; A. Szafranski, *Conf. IUPAC, Baden 1973*,
112. W. J. Wallace, A. L. Mathews: *J. Chem. Eng. Data*, 8, 496, 1963,
113. W. J. Wallace, A. L. Mathews: *J. Chem. Eng. Data*, 9, 267, 1964,
114. H. V. Kehiaian: *Conf. Thermodynamique Chim.*, Bordeaux, 20-21 Oct., 1972,

115. J. P. Grolier, K. Sosnkowska-Kehiaian, H. V. Kehiaian: *J. Chim. Phys.*, 70, 367, 1973,
116. A. J. Tressczanowicz: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*  
/w przygotowaniu/,
117. S. K. Sunner: wykład w IChF PAN, Warszawa, 1974,
118. A. Mączyski: Patent Polski nr 55194,
119. M. Rogalski, S. Malanowski /praca w przygotowaniu do druku/
120. A. Weissberger, E.S. Proskauer, J.A. Riddick, E.F. Toops,  
Organic Solvents, Intersc. Publ., N. York, 1955,
121. G. Scatchard, W.J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1805 1935
122. C.M. Hansen, "The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient", Copenhagen, Danish Technical Press, 1967,
123. H.C. Van Ness, "Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions", Pergamon Press, London 1964.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.137/76**



**70000000012798**