



Handwritten notes in the top right corner, possibly including a library classification number like "K-21.2" and "X-3-53".

Barbara Wiśniewska

# RÓWNOWAGI CIECZ-PARA W UKŁADACH ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI AROMATYCZNE

Praca doktorska

wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej

Polskiej Akademii Nauk

pod kierunkiem

prof. dr hab. Stanisława Malanowskiego

Handwritten signature of Stanisław Malanowski.

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.315/1995**



00000000277440

Warszawa 1995



B 315/95

*Promotorowi*

*Panu profesorowi dr hab. Stanisławowi Malanowskiemu serdecznie dziękuję za wskazanie tematu pracy oraz za wszechstronną pomoc i opiekę naukową w czasie wykonywania pracy.*

*Pragnę również podziękować dr Markowi Rogalskiemu, dr Jackowi Gregorowiczowi, dr Pawłowi Gieryczowi, oraz dr Krzysztofowi Kiciakowi za życzliwą pomoc przy realizacji i pisaniu tej pracy.*

## SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	1
2. CEL PRACY.....	4
3. TERMODYNOMICZNE ZALEŻNOŚCI ORAZ MODELE STOSOWANE DO OBLICZEŃ RÓWNOWAGI CIECZ-PARA.....	6
3.1. Swobodna energia Gibbsa - podstawowa funkcja termodynamiki równowag fazowych.....	6
3.2. Termodynamiczne warunki równowagi.....	9
3.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe a własności gazów i cieczy.....	10
3.4. Równowaga cieczeni-para w układzie jednoskładnikowym.....	12
3.4.1. Równanie Clapeyrona.....	13
3.4.2. Zależność między parametrami $P$ - $V$ - $T$ dla gazu doskonałego i rzeczywistego.....	14
3.4.3. Równania opisujące prężność pary nasyconej.....	16
3.4.4. Weryfikacja danych prężności par czystych substancji.....	18
3.4.5. Lotność w układzie jednoskładnikowym.....	20
3.5. Równowaga cieczeni-para w układzie wieloskładnikowym.....	23
3.5.1. Warunki równowagi cieczeni-para w układzie wieloskładnikowym.....	23
3.5.2. Lotność składnika $i$ fazy parowej.....	25
3.5.3. Lotność składnika $i$ mieszaniny ciekłej rzeczywistej.....	29
3.5.4. Funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe.....	32
3.5.5. Molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa - podstawowa funkcja stosowana do ilościowego opisu równowagi cieczeni-para układu wieloskładnikowego.....	33
3.5.5.1. Równania opisujące nadmiarową swobodną energię Gibbsa.....	35
3.5.5.1.1. Równania empiryczne.....	37
3.5.5.1.2. Równania wyprowadzone w oparciu o teorie cieczy traktujące cieczeni jako skondensowany nieidealny gaz.....	38
3.5.5.1.3. Równania wyprowadzone w oparciu o teorię siatkową.....	41

3.5.5.1.4. Równania wyprowadzone w oparciu o koncepcję stężeń lokalnych.....	47
3.5.5.1.5. Metody udziałów grupowych.....	53
3.5.5.2. Obliczenia równowagi cieczech-para. Metody wyznaczenia współczynników aktywności.....	60
3.5.6. Weryfikacja danych równowagi cieczech-para.....	62
4. DOŚWIADCZALNE METODY OZNACZANIA RÓWNOWAGI CIECZ-PARA....	65
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	70
5.1. Wybór metody doświadczalnej.....	70
5.2. Substancje.....	70
5.3. Pomiary równowagi cieczech-para pod niskimi ciśnieniami.....	71
5.3.1. Układ pomiarowy, metodyka pomiarów i określanie składu równowagowego.....	71
5.3.2. Wyniki pomiarów równowagi cieczech-para pod niskimi ciśnieniami.....	76
5.4. Pomiary równowagi cieczech-para pod podwyższonym ciśnieniem.....	90
5.4.1. Układ pomiarowy.....	90
5.4.2. Konstrukcja ebulliometru.....	92
5.4.3. Metodyka pomiarów.....	94
5.4.4. Wyniki pomiarów równowagi cieczech-para pod podwyższonym ciśnieniem.....	96
5.4.4.1. Wyniki pomiarów testujących poprawność działania ebulliometru.....	96
5.4.4.2. Wyniki pomiarów równowagi cieczech - para dla układu benzen + cykloheksan.....	104
6. NOWA ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA W RÓWNANIU UNIQUAC.....	110
6.1. Porównanie wyników korelacji i przewidywania równowagi cieczech-para.....	
7. ZESTAWIENIE WYNIKÓW ORAZ WNIOSKI.....	123
8. LITERATURA.....	127

## 1. WPROWADZENIE

Jednym z najogólniejszych zadań chemii fizycznej jest ustalenie zależności między własnościami makroskopowymi i parametrami molekularnymi, tj. wielkościami charakteryzującymi rozmiary i kształt cząstek, a także energię oddziaływań międzycząsteczkowych. Badanie własności fizycznych cieczy, w tym także badanie równowagi ciecz-para dla układów jedno- i wieloskładnikowych w szerokim zakresie ciśnień i temperatur dostarcza doświadczalnych podstaw do ustalenia takiego związku.

Dane dotyczące równowagi ciecz-para stanowią również podstawę do obliczeń parametrów aparatury i warunków technologicznych procesów w przemyśle i wszędzie tam, gdzie występują zjawiska przemieszczania związków chemicznych w przyrodzie, jak np. dla poznania procesów rozprzestrzeniania się szkodliwych substancji w środowisku naturalnym.

Z punktu widzenia potrzeb obliczeń procesowych, dane równowagi ciecz-para występujące w literaturze niestety nie są kompletne. W literaturze, dla każdego ze zmierzonych już układów, spotykamy zazwyczaj tylko kilka izoterm lub izobar, w tym dla każdej, bądź to izotermy, bądź to izobary, występuje kilka lub kilkanaście punktów doświadczalnych określających dyskretne wartości ciśnienia ( $P$ ), temperatury ( $T$ ) i składu współistniejących faz ( $x,y$ ). Do obliczeń procesu rozdzielania czy rozprzestrzeniania szkodliwych substancji wymagana jest znajomość funkcji matematycznej  $f(P,T,x,y)$  wiążącej wzajemnie ciśnienie, temperaturę i skład współistniejących faz. Zastosowanie termodynamicznych zależności wraz z modelami opisującymi wielkości termodynamiczne stosowane w obliczeniach równowagi ciecz-para połączone z zastosowaniem różnych metod obliczeniowych, pozwala na uzyskanie z danych literaturowych wszystkich, niezbędnych do obliczeń optymalizujących proces rozdziału, informacji. Do najczęściej stosowanych metod obliczania, dających możliwość otrzymania dużej zgodności z doświadczeniem, należą metody empiryczne i półempiryczne. Empiryczne metody obliczania polegają na dobieraniu związków

matematycznych między doświadczalnie wyznaczonymi wartościami odpowiednich wielkości fizycznych. W metodach półempirycznych ustala się związki między parametrami molekularnymi i makroskopowymi, które są uzupełniane dodatkowymi współczynnikami empirycznymi.

W pracy przedstawione zostaną zależności termodynamiczne i modele empiryczne i półempiryczne stosowane w obliczeniach równowagi ciecż-para z wykorzystaniem do opisu równowagi ciecż-para współczynników aktywności i lotności, tzw. metody  $\gamma - \varphi$ . W pracy tej ograniczono się do przedstawienia tej metody, bowiem jest ona najczęściej stosowaną metodą opisu danych równowagi ciecż-para w zakresie niskich i umiarkowanych ciśnień, a taki właśnie zakres ciśnień był interesujący z punktu widzenia pracy. W badanych, w ramach pracy, układach dwuskładnikowych, żaden ze składników nie asocjuje. W związku z tym ograniczono się do podania tylko modeli półempirycznych i empirycznych, które dobrze opisują przede wszystkim równowagę ciecż-para w roztworach niezasocjowanych. Przegląd modeli uwzględniających asocjację można znaleźć między innymi w pracy Treszczanowicza<sup>(1)</sup> i Gierycza<sup>(2)</sup>.

W metodzie  $\gamma - \varphi$  dowolny punkt doświadczalny  $P - T - x - y$  można odtworzyć lub przewidzieć dzięki zastosowaniu:

1. modeli określających zależność prężności pary nasyconej czystych składników od temperatury;

W celu wyznaczenia prężności pary czystych składników w dowolnej temperaturze, przeprowadza się redukcję danych  $P - T$  z wykorzystaniem równań wiążących prężność pary nasyconej z temperaturą. Parametry równań wiążących prężność pary z temperaturą pozwalają na obliczenie prężności par w dowolnej temperaturze z zakresu temperatur, który był użyty do redukcji. Warunki równowagi termodynamicznej oraz najczęściej stosowane równania korelacyjne prężności pary czystych składników zostaną omówione w rozdziale 3.4.



2. modeli określających zależność współczynników aktywności  $\gamma$  od stężenia oraz temperatury;

Współczynniki aktywności wyznaczone są w oparciu o wyrażenia określające nadmiarową swobodną energię Gibbsa. Przegląd równań najczęściej stosowanych w metodach obliczeniowych, takich jak redukcja danych równowagi ciecż-para, przedstawiony jest w rozdziale 3.5.5.1. Do wyznaczania współczynników aktywności stosowane są również metody udziałów grupowych (rozdział 3.5.5.1.5.).

3. modeli pozwalających na obliczenie współczynników lotności fazy parowej  $\varphi$ ;

Do wyznaczenia współczynników lotności  $\varphi$ , niezbędna jest znajomość wartości objętości molowych czystych składników, wartości drugich współczynników wirialnych oraz składów fazy parowej. Objętości molowe dla czystych składników w dowolnej temperaturze, najczęściej wyznacza się zakładając liniową zależność objętości molowej od temperatury. Metody wyznaczania drugich współczynników wirialnych podane są w rozdziale 3.4.2.

Dane doświadczalne, które użyte mają być do obliczeń, muszą być danymi wiarygodnymi. Istnieje szereg metod weryfikacji danych doświadczalnych. Zależności termodynamiczne oraz metody weryfikacji danych eksperymentalnych dla czystych składników zostaną omówione w rozdziale 3.4.4., a dla mieszanin wieloskładnikowych w rozdziale 3.5.6.

## 2. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było wykonanie w szerokim zakresie ciśnienia pomiarów równowagi ciecz-para w układach dwuskładnikowych zawierających wybrane związki aromatyczne. Ponieważ w Zakładzie VIII IChF były dostępne metody pomiarowe (statyczna i ebulliometryczna) umożliwiające pomiary równowagi ciecz-para tylko pod ciśnieniem niższym od ciśnienia atmosferycznego, zamierzeniem tej pracy było obok zastosowania metod dotychczasowych, uruchomienie nowej metody, pozwalającej na pracę pod ciśnieniem wyższym od 0.1 MPa.

Jako obiekt badań pod ciśnieniem poniżej atmosferycznego wybrano następujące mieszaniny dwuskładnikowe dla których w literaturze nie było danych doświadczalnych:

1. etylobenzen + metylobenzen
2. etylobenzen + n-propylobenzen
3. etylobenzen + izopropylobenzen
4. etylobenzen + n-butylobenzen
5. etylobenzen + 1,2-dwumetylobenzen
6. etylobenzen + 1,4-dwumetylobenzen
7. etylobenzen + 1,2,4-trójmetylobenzen
8. etylobenzen + metylocykloheksan
9. etylobenzen + n-heptan
10. etylobenzen + n-oktan

Pomiary równowagi ciecz-para dla tych układów wykonano w temperaturze 373.15 K.

Jako przedmiot badań wybrano również mieszaniny, w skład których wchodziły związki dwupierścieniowe. W temperaturze 393.15 K wykonano pomiary równowagi ciecz-para dla następujących układów:

1. chinolina + n-butylobenzen
2. chinolina + trans-dekalina
3. chinolina + n-dekan

Dla tych układów również w literaturze brak było danych równowagi ciecz-para.

Wybór badanych mieszanin podyktowany był chęcią otrzymania informacji na temat wpływu następujących czynników na własności termodynamiczne mieszanin:

- wpływ wielkości podstawnika alkilowego przyłączonego do pierścienia benzenowego
- wpływ wzajemnego położenia grup metylowych przyłączonych do pierścienia benzenowego (dwumetylobenzeny)
- wpływ izomerii podstawnika alkilowego (izopropylobenzen)
- wpływ struktury węglowodoru (węglowodory  $C_{10}$  z chinoliną).

Na obiekt badań pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego wybrano układ benzen + cykloheksan. Układ ten jest bardzo często wybierany jako układ testujący poprawność działania budowanych urządzeń, jednak w literaturze brak dla tego układu danych równowagi ciecz-para pod podwyższonym ciśnieniem. Układ tworzy azeotrop i w całym zakresie stężeń składu fazy ciekłej i parowej różnią się tylko nieznacznie między sobą. Stąd najmniejsze nieprawidłowości w działaniu urządzenia mogą być bardzo łatwo zauważone, bowiem może nastąpić zmiana linii pary na linię cieczy.

Pomiary wykonane w szerokich przedziałach ciśnienia i temperatury umożliwiały podjęcie próby opracowania równań podających zależność współczynników aktywności od temperatury. W tym celu wybrano równanie UNIQUAC, gdzie wprowadzono zależność temperaturową dla parametrów objętościowych i powierzchniowych.

### 3. TERMODYNAMICZNE ZALEŻNOŚCI ORAZ MODELE STOSOWANE DO OBLICZEŃ RÓWNOWAGI CIECZ-PARA

#### 3.1. Swobodna energia Gibbsa - podstawowa funkcja termodynamiki równowag fazowych

Wielkościami fizycznie mierzonymi, opisującymi stan równowagi między fazą ciekłą i fazą parową, są w przypadku układu jednoskładnikowego: temperatura i ciśnienie, a w przypadku układu wieloskładnikowego: temperatura, ciśnienie oraz skład obu faz. Swobodna energia Gibbsa  $G$  jest funkcją tych bezpośrednio mierzalnych parametrów, dlatego jest ona najdogodniejszą funkcją termodynamiczną do opisu fazy ciekłej i fazy parowej znajdujących się w stanie równowagi.

W układzie zamkniętym,  $m$ -składnikowym, składającym się z fazy ciekłej i fazy parowej, obie fazy stanowią układy otwarte względem siebie (między fazami możliwa jest wymiana masy). Dla każdej fazy swobodna energia Gibbsa jest, tak jak dla układu otwartego, funkcją parametrów stanu, tzn.: temperatury  $T$ , ciśnienia  $P$  oraz liczby moli  $n_i$ .

$$G = f ( T, P, n_1, \dots, n_m ) \quad (3.1.1)$$

Zmianę swobodnej energii Gibbsa określa wyrażenie będące różniczką zupełną tej funkcji. Dla układu o stałej liczbie moli, zgodnie z I i II zasadą termodynamiki

$$dG = V dP - S dT \quad (3.1.2)$$

Pochodne swobodnej energii Gibbsa po temperaturze i po ciśnieniu wynoszą odpowiednio:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = - S \quad (3.1.3)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V \quad (3.1.4)$$

gdzie:

$S$  - entropia

$V$  - objętość

Ogólne wyrażenie na różniczkę zupełną swobodnej energii Gibbsa ma postać:

$$dG = V dP - S dT + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (3.1.5)$$

gdzie:

$\mu_i$  - pochodna swobodnej energii Gibbsa po składzie nazywana potencjałem chemicznym składnika  $i$ .

Energia swobodna Gibbsa jest funkcją jednorodną pierwszego stopnia względem liczby moli  $n_i$ . Dla tego typu funkcji, zgodnie z twierdzeniem Eulera

$$G = \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} n_i \quad (3.1.6)$$

Pochodna cząstkowa swobodnej energii Gibbsa względem liczby moli niezależnego składnika  $i$ , przy stałych  $T$ ,  $P$ ,  $n_{j \neq i}$ , jest nazywana wielkością cząstkową molową swobodnej energii Gibbsa i jest identyczna jak potencjał chemiczny  $\mu_i$  składnika  $i$ .

Z równania 3.1.5. oraz wyrażenia na różniczkę zupełną swobodnej energii Gibbsa określonej równaniem 3.1.6 wyprowadza się<sup>(3)</sup> równanie Gibbsa-Duhema, które jest fundamentalnym równaniem dla termodynamiki roztworów. Równanie to opisuje zależność między istotnymi z punktu widzenia równowagi cieczeni-pary parametrami intensywnymi  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_i$ .

Postać równania Gibbsa-Duhema jest następująca:

$$V dP - S dT + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (3.1.7)$$

Równanie Gibbsa-Duhema stosuje się do:

1. obliczenia składu równowagowego z obserwowanych wartości składu jednej z faz oraz temperatury i ciśnienia;
2. sprawdzania konsystencji danych eksperymentalnych, jeżeli dostępne dane są pełne, czyli znana jest temperatura, ciśnienie i składy obu faz.

Podstawowe znaczenie dla ilościowego opisu stanu równowagi ma przede wszystkim molowa lub cząstkowa molowa swobodna energia Gibbsa (w zależności od liczby składników układu), czyli potencjał chemiczny. Wielkości molowe i molowe cząstkowe, a więc potencjał chemiczny, spełniają te same zależności co swobodna energia Gibbsa. Zależność między potencjałem chemicznym i fizycznie mierzalnymi wielkościami, takimi jak: temperatura, ciśnienie i skład, mają formę równań różniczkowych, stąd nie można wyznaczyć absolutnej wartości dla potencjału chemicznego. Równania różniczkowe po scałkowaniu określają jedynie różnice i dlatego termodynamika równowag fazowych wprowadza arbitralny stan odniesienia, który nazywany jest stanem standardowym. Własności układu w stanie standardowym uważane są za własności wzorcowe.

Pochodna swobodnej energii Gibbsa po ciśnieniu w stałej temperaturze (równanie 3.1.4) została użyta do przypisania określonych wartości różnicy między potencjałem chemicznym danego układu i potencjałem chemicznym układu w stanie standardowym.

Z praktycznego punktu widzenia, do opisu stanu równowagi bardzo wygodne jest posługiwanie się lotnością ( $f$ ) zdefiniowaną przez Lewisa dla przemiany izotermicznej oraz zdefiniowanymi w oparciu o wyrażenie określające lotność wielkościami, które opisują odstępstwa własności danego układu od własności stanu standardowego. Dla fazy parowej jest to współczynnik lotności, a dla fazy ciekłej współczynnik aktywności. Wielkości te obliczane są z równania wynikającego z całkowania równania 3.1.4.

Własności układu w stanie standardowym, definicje lotności oraz wielkości opisujących odstępstwa od własności układu w stanie standardowym, zarówno dla układu jedno- jak i wieloskładnikowego, zostaną szczegółowo omówione w następnych

rozdziałach.

Szczegółowo zostanie również omówiony jeden z ważniejszych czynników determinujący własności roztworów, tzn. oddziaływania międzycząsteczkowe typu van der Waalsa (rozdział 3.3.). Oddziaływania te odgrywają istotną rolę w roztworach każdego rodzaju. W roztworach nieelektrolitów oddziaływania międzycząsteczkowe są czystymi oddziaływaniami typu van der Waalsa. W przypadku roztworów zaasocjowanych, w których między cząsteczkami występuje specyficzny typ oddziaływania prowadzący do utworzenia wiązania wodorowego, własności roztworów są rezultatem nałożenia się oddziaływania van der Waalsa i słabych oddziaływań chemicznych typu wiązania wodorowego.

### 3.2. Termodynamiczne warunki równowagi

W stanie równowagi termodynamicznej, w układzie nie zachodzą mierzalne zmiany parametrów termodynamicznych. Intensywne parametry termodynamiczne, tzn.: temperatura  $T$ , ciśnienie  $P$  oraz potencjał chemiczny  $\mu_i$  składnika  $i$  są równe w każdej ze współistniejących ze sobą faz, czyli:

$$\begin{aligned} T^V &= T^L \\ P^V &= P^L \\ \mu_i^V ( T, P, n_1, \dots, n_m ) &= \mu_i^L ( T, P, n_1, \dots, n_m ) \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Równanie wyrażające równość potencjału chemicznego składnika  $i$  w cieczy i parze spełnione jest dla wszystkich składników układu. Indeks  $V$  oznacza fazę parową, a indeks  $L$  fazę ciekłą.

### 3.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe a własności gazów i cieczy

Między cząsteczkami substancji w dowolnym stanie skupienia działają siły wzajemnego przyciągania i odpychania. Charakter jakościowy sił międzycząsteczkowych jest zawsze taki sam, pomimo że siły międzycząsteczkowe zależą od rodzaju cząsteczek.

Całkowita energia potencjalna oddziaływania pary cząsteczek jest sumą energii przyciągającej (długozasięgowego oddziaływania) oraz energii odpychającej (krótkozasięgowego oddziaływania).

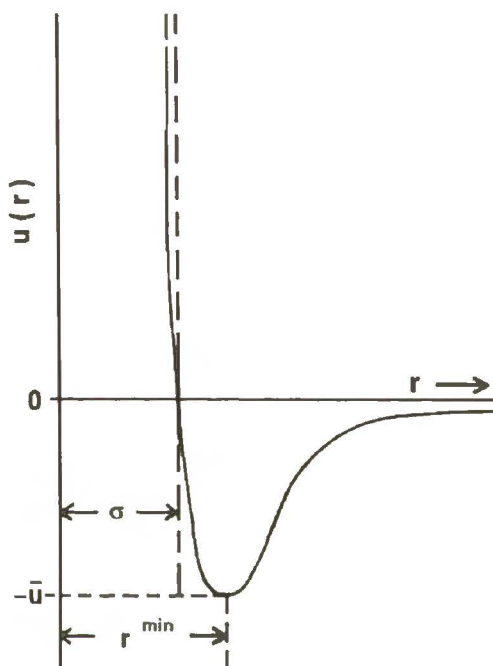
Całkowita energia długozasięgowego oddziaływania dwóch cząsteczek jest sumą energii oddziaływania elektrostatycznego, indukcyjnego i dyspersyjnego. Energia oddziaływania elektrostatycznego jest to energia kulombowskiego oddziaływania dwóch niezaburzonych rozkładów ładunków elektrycznych. Jeżeli cząsteczka znajduje się w polu elektrycznym pochodzącym od punktowego ładunku, dipola itd., uzyskuje ona indukowany moment dipolowy. Energię oddziaływania ładunku punktowego, dipola z indukowanym dipolem nazywamy energią oddziaływania indukcyjnego. Energia oddziaływania dyspersyjnego jest uśrednionym w czasie efektem oddziaływania indukowanych dipoli. W wyniku fluktuacji ładunku elektronowego powstaje w cząsteczce chwilowy dipol, którego pole powoduje powstanie indukowanego dipola w drugiej cząsteczce i te dwa dipole przyciągają się.

Wymienione wyżej trzy wkłady do energii oddziaływania długozasięgowego są ujemne dla obojętnych cząsteczek, czyli dają efekt przyciągania.

Jeżeli odległość  $r$  między dwiema cząsteczkami nie jest zbyt mała, cząsteczki przyciągają się. Ze zmniejszaniem się odległości  $r$  początkowo wzrasta energia przyciągania, jednakże poczynając od pewnej odległości zaczyna rosnać wykładniczo energia odpychania się. Energia tego oddziaływania międzycząsteczkowego krótkozasięgowego pojawia się, gdy chmury ładunków tworzących zamknięte powłoki zaczynają się wzajemnie przenikać.



Ogólna postać zależności energii potencjalnej oddziaływania dwóch cząsteczek od odległości przedstawiona jest na rysunku 1. Odległości  $r^{min}$  między cząsteczkami odpowiada minimum energii potencjalnej. Przy zmniejszaniu się odległości następuje gwałtowny wzrost energii. Praktycznie, minimalna odległość na jaką mogą się zbliżyć dwie cząsteczki równa jest sumie promieni cząsteczek  $\sigma$ .



**Rysunek 1.** Zależność energii potencjalnej oddziaływania dwóch cząsteczek od odległości między nimi.

Najprostszym wyrażeniem opisującym energię potencjalną oddziaływania międzycząsteczkowego i najczęściej stosowanym w obliczeniach jest tzw. potencjał Lennarda-Jonesa<sup>(4)</sup>. Postać tego równania jest następująca:

$$u(r) = 4\bar{u} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.3.1)$$

Dodatni człon opisuje odpychanie, a ujemny przyciąganie.

Wartość minimalnej energii potencjalnej umożliwia istnienie określonego stanu skupienia. Gdy  $\bar{u} \ll kT$ , gdzie  $kT$  to podwojona średnia energia przypadająca na jeden stopień swobody chaotycznego cieplnego ruchu cząstki, to substancja znajduje się w stanie gazowym. Dla gazu charakterystyczne jest, że rozkład cząstek w obszarze zajmowanym przez gaz bliski jest rozkładowi chaotycznemu.

Warunek istnienia cieczy to:  $\bar{u} \approx kT$ . W cieczach średnia energia potencjalna jest porównywalna ze średnią energią kinetyczną. Dalsze specyficzne cechy stanu ciekłego to: duża gęstość, silne oddziaływania międzycząsteczkowe, brak regularnej struktury.

Stan ciekły jest stanem pośrednim między stanem gazowym i stałym. Dwoisty charakter cieczy spowodowany jest osobliwościami ruchu ich cząsteczek. Cząsteczki cieczy wykonują drgania względem pewnych położeń równowagi, ale w odróżnieniu od ciała stałego położenia równowagi każdej cząsteczki nie są stałe - cząsteczki cieczy są bardzo ruchliwe. W cieczach, zarówno gęstość jak i energia oddziaływania międzycząsteczkowego jest tego samego rzędu co dla kryształów. W odróżnieniu od kryształów ciecze nie mają jednak regularnej struktury periodycznej, czym tłumaczy się charakterystyczny dla stanu ciekłego fakt, że ciecz zachowuje swoją objętość, lecz nie zachowuje kształtu. Badania rentgenograficzne cieczy wykazują, że przestrzenny rozkład cząstek niezbyt od siebie oddalonych jest częściowo uporządkowany i podobny do rozmazanego rozkładu cząstek w kryształach.

#### 3.4. Równowaga ciecz-para w układzie jednoskładnikowym

Dla układu jednoskładnikowego składającego się z fazy ciekłej i fazy parowej, które osiągnęły stan równowagi, obliczenia równowagi ciecz-para sprowadzają się do wyznaczenia dla danej temperatury równowagowego ciśnienia lub dla danego ciśnienia równowagowej temperatury.

### 3.4.1. Równanie Clapeyrona

W układzie jednoskładnikowym dwufazowym, zgodnie z regułą faz Gibbsa, możemy zmieniać, bez odejścia od stanu równowagi tylko jeden parametr - temperaturę lub ciśnienie. Zmiana ciśnienia lub temperatury powoduje zmianę potencjału chemicznego. Z kolei zmiana potencjału chemicznego w fazie parowej pociąga za sobą analogiczną zmianę w fazie ciekłej.

$$d\mu^V = d\mu^L \quad (3.4.1)$$

Jako że potencjał chemiczny czystego składnika jest równy molowej energii swobodnej Gibbsa, możemy dla  $d\mu$  napisać jak dla  $dG$  wyrażenie:

$$\begin{aligned} d\mu^V &= -S^V dT + V^V dP \\ d\mu^L &= -S^L dT + V^L dP \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

Po podstawieniu powyższego równania do równania 3.4.1 i po przekształceniu otrzymujemy równanie Clapeyrona<sup>(5)</sup>

$$\frac{dP^S}{dT} = \frac{S^V - S^L}{V^V - V^L} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (3.4.3)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \Delta H &= T (S^V - S^L) \\ \Delta V &= V^V - V^L \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

Prężność pary nasyconej  $P^S$  oraz entalpia parowania  $\Delta H$  są własnościami charakterystycznymi dla substancji czystych w stanie równowagi dwufazowej cieczo-pary.

Do rozwiązania równania Clapeyrona stosuje się równania podające zależność między parametrami  $P - V - T$  oraz zależność entalpii parowania od temperatury.

### 3.4.2. Zależność między parametrami $P - V - T$ dla gazu doskonałego i rzeczywistego

Gazem doskonałym nazywamy gaz, w którym między cząsteczkami nie działają siły wzajemnego oddziaływania. Przyjmuje się, że przy zderzeniach cząsteczki gazu doskonałego zachowują się jak doskonale sprężyste kulki o znikomym małych rozmiarach. Równanie stanu dla jednego mola gazu doskonałego ma postać:

$$P V = R T \quad (3.4.5)$$

Van der Waals jako pierwszy przedstawił równanie stanu, które uwzględniało fakt, że cząsteczki gazu rzeczywistego mają skończoną objętość oraz że między cząsteczkami gazu występują oddziaływania międzycząsteczkowe. Równanie van der Waalsa można zapisać następująco:

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.4.6)$$

gdzie:

$b$  - molowa objętość cząstek

$a$  - stała charakteryzująca siły przyciągania

Równanie van der Waalsa jest sumą dwóch członów, z których pierwszy związany jest z siłami odpychającymi, za które odpowiedzialna jest skończona objętość cząsteczek, a drugi z siłami przyciągającymi.

Obecnie w literaturze występuje bardzo dużo równań stanu typu van der Waalsa opisujących gazy rzeczywiste. Kolejno pojawiające się równania powstawały na bazie uogólnionej teorii van der Waalsa. Tak zwane sześciennie równania stanu modyfikowały człony związane z siłami przyciągania lub siłami odpychania występujące w równaniu van der Waalsa. Do ważniejszych z nich należą równania: Redlicha-Kwonga<sup>(6)</sup>, Soave<sup>(7)</sup>, Penga-Robinsona<sup>(8)</sup>, Schmidta-Wenzela<sup>(9)</sup>, Yu-Lu<sup>(10)</sup>, Anderki<sup>(11)</sup>.

Do ważniejszych równań stanu niesześciennych należą równania: Chien i wsp.<sup>(12)</sup>, Bereta i Prausnitza<sup>(13)</sup>, Donohue i Prausnitza<sup>(14)</sup>.

Obok wymienionych wyżej równań, w literaturze można znaleźć szereg równań stanu różnego typu. Do najważniejszych z nich należy równanie wirialne zaproponowane przez Kamerlingha-Onnesa<sup>(15)</sup>. Uwzględnia ono przede wszystkim występowanie oddziaływania międzycząsteczkowego. Postać tego równania jest następująca:

$$P V = R T \left( 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right) \quad (3.4.7)$$

gdzie:

$B, C, \dots$  - współczynniki wirialne objętościowe

Równanie wirialne opisuje rozkład czynnika  $PV/RT$  na szereg potęg odwrotności objętości. Współczynniki wirialne opisują stopień odchylenia własności gazu rzeczywistego od własności gazu doskonałego w danej temperaturze.

Statystyczna teoria gazów daje jasną interpretację współczynników wirialnych. Drugi, trzeci i wyższe współczynniki wirialne charakteryzują odchylenia od własności gazu doskonałego wynikające z istnienia oddziaływań (zderzeń) dwucząsteczkowych, trójcząsteczkowych itd. w gazie rzeczywistym.

#### *Metody wyznaczania drugiego współczynnika wirialnego*

W literaturze niewiele jest danych dotyczących wartości drugich współczynników wirialnych - brak jest przede wszystkim danych podających wartości współczynników wirialnych w funkcji temperatury, których znajomość jest nieodzowna do obliczeń równowagi ciecż-para.

Wartości drugich współczynników wirialnych można wyznaczyć metodami termodynamiki statystycznej, o ile znany jest potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego. Najczęściej do wyznaczania drugiego współczynnika wirialnego stosuje się jednak zależności empiryczne, tzw.: metodę Pitzera-Curla<sup>(16)</sup> lub jej zmodyfikowane warianty: metodę O'Connella i Prausnitza<sup>(17)</sup>,

metodę Tsonopouloso<sup>(18), (19)</sup>; metodę Haydena i O'Connella<sup>(20)</sup>. Żadna z wymienionych metod przewidywania nie jest jednak uniwersalnie najlepsza.

Metoda Pitzera-Curla stosowana jest tylko dla układów węglowodorów.

Metody O'Connella i Prausnitza oraz Tsonopouloso stanowią rozszerzenie metody Pitzera-Curla na substancje polarne. Uwzględniają one empirycznie wpływ polarności związku chemicznego oraz asocjację składnika na drugi współczynnik wirialny.

W metodzie Haydena i O'Connella drugi współczynnik rozpatruje się jako rezultat działania sił międzycząsteczkowych różnego rodzaju - sił dyspersyjnych, sił elektrostatycznych, oddziaływań chemicznych i innych. W metodzie tej wyodrębnia się udziały pochodzące od pary związanej  $B_{bound}$ , pary metastabilnej  $B_{metastable}$  i pary swobodnej  $B_{free}$ .

$$B_{total} = B_{free} + B_{metastable} + B_{bound} + B_{chem} \quad (3.4.8)$$

Wyrażenie na  $B_{free}$  przyjmuje różne formy w zależności od typu substancji - inne jest wyrażenie dla substancji niepolarnych, inne dla polarnych nieasocjujących.

Człon  $B_{chem}$  odpowiada za występowanie asocjacji/solvatacji substancji polarnych.

Doświadczalne wartości drugich współczynników wirialnych dla substancji czystych i mieszanin znaleźć można na przykład w pracy Cholińskiego<sup>(21)</sup> lub pracy Dymonda i Smitha<sup>(22)</sup>.

### 3.4.3. Równania opisujące prężność pary nasyconej

W literaturze występuje bardzo dużo równań opisujących prężność pary nasyconej. W oparciu o równanie Clapeyrona wyprowadzono szereg równań wiążących prężność pary nasyconej z temperaturą. Całkowanie tego równania, przy różnych założeniach dotyczących  $\Delta V$  i  $\Delta H$  daje takie równania jak równanie Clausiusa-Clapeyrona, Kirchhoffa<sup>(23)</sup>, Riedla<sup>(24)</sup>. Równania te stosuje się w wąskim zakresie ciśnień. Istnieje również wiele równań czysto empirycznych. W pracy tej ograniczę się do podania najczęściej stosowanych równań opisujących prężność pary nasyconej.

Jednym z najbardziej znanych i najczęściej stosowanych równań empirycznych, będących empiryczną modyfikacją równania Clausiusa-Clapeyrona jest równanie Antoine'a<sup>(25)</sup>. Postać równania Antoine'a jest następująca:

$$\log P^s [\text{Torr}] = a - \frac{b}{t [C] + c} \quad (3.4.9)$$

lub

$$\ln P^s [\text{kPa}] = a - \frac{b}{T [K] - c} \quad (3.4.10)$$

gdzie:

$a, b, c$ , - stałe wyznaczone z danych doświadczalnych

Równanie Antoine'a dobrze opisuje dane doświadczalne prężności pary nasyconej w zakresie ciśnień od 20 kPa do 150 kPa. Do opisu całego zakresu ciśnień nie wystarcza jednak jeden zestaw parametrów. Z reguły wymieniony zakres ciśnień dzieli się na dwa lub trzy podzakresy i dla każdego z nich wyznacza się parametry równania. Postępując w ten sposób, osiąga się bardzo dobry opis danych doświadczalnych. Dane prężności pary czystych substancji łącznie z parametrami równania Antoine'a były przedmiotem szeregu opracowań literaturowych. Do ważniejszych z nich należy książka Boublika<sup>(26)</sup>.

Najczęściej stosowanym równaniem czysto empirycznym, umożliwiającym korelację danych w zakresie od punktu potrójnego do punktu krytycznego, jest równanie Wagnera<sup>(27)</sup>:

$$\ln P_r = \frac{a (1 - T_r) + b (1 - T_r)^{1.5} + c (1 - T_r)^3 + d (1 - T_r)^6}{T_r} \quad (3.4.11)$$

gdzie:

$P_r = P^s / P_c$  - ciśnienie zredukowane

$T_r = T / T_c$  - temperatura zredukowana

$a, b, c, d$  - stałe wyznaczone z danych doświadczalnych



Do ważniejszych opracowań literaturowych, w których można znaleźć parametry równania Wagnera dla szeregu substancji, należy praca Mc Gary<sup>(28)</sup>.

W przypadku braku doświadczalnych danych prężności pary nasyconej oblicza się je najczęściej metodą udziałów grupowych<sup>(29)</sup>.

#### **3.4.4. Weryfikacja danych prężności par czystych substancji**

Podstawową metodą weryfikacji danych prężności par czystych substancji jest porównanie danych doświadczalnych, zmierzonych przez kilku autorów. W tym celu, używając równania wiążącego prężność pary z temperaturą przybliża się dane doświadczalne. Procedura, w wyniku której na podstawie danych prężności par czystych substancji wyznaczane są współczynniki równania opisującego prężność pary w funkcji temperatury nosi nazwę redukcji danych. Do wyznaczania parametrów równania używa się najczęściej metodę najmniejszych kwadratów lub metodę największej wiarygodności. W przypadku metody najmniejszych kwadratów minimalizowana jest funkcja celu, która jest sumą kwadratów różnicy prężności par wyznaczonej eksperymentalnie i obliczonej w oparciu o równanie będące funkcją temperatury i parametrów danego równania. Metoda największej wiarygodności polega na maksymalizacji tzw. funkcji wiarygodności. Dokładny opis zastosowania metody największej wiarygodności znaleźć można w pracy Gregorowicza<sup>(30)</sup>.

Dzięki otrzymanym w wyniku redukcji danych doświadczalnych jednego z autorów parametrom równania użytego do obliczeń, przewiduje się wartości ciśnienia dla temperatur zmierzonych przez innego autora i porównuje się z wartościami ciśnień wyznaczonych doświadczalnie.

Oprócz porównania bezpośrednich danych prężności pary nasyconej, porównuje się również wartości entalpii parowania zmierzonej doświadczalnie i obliczonej w oparciu o doświadczalne dane prężności pary nasyconej.

Dane doświadczalne entalpii parowania, łącznie z podstawowymi zależnościami teoretycznymi oraz metodami jej wyznaczania można znaleźć, między innymi, w książce Svobody i Majera<sup>(31)</sup>.



Wartości entalpii parowania można obliczyć oparciu o doświadczalne wartości prężności pary nasyconej, stosując w tym celu wprost równanie Clausiusa-Clapeyrona. Pochodną  $dP^s / dT$  wyznacza się najczęściej stosując równania empiryczne opisujące prężność pary w funkcji temperatury. Do wyznaczanie objętości fazy gazowej stosuje się równanie wirialne.

Entalpię parowania, z wykorzystaniem wartości parametrów równania Antoine'a, wyznacza się z równania<sup>(32)</sup>:

$$\Delta H = \frac{2.30259 b T^2}{(c + t)^2} \left( 1 + \frac{(B - V^L)P^s}{R T} \right) \quad (3.4.12)$$

Entalpię parowania, z wykorzystaniem wartości parametrów równania Wagnera, wyznacza się z równania:

$$\Delta H = - T \left( \frac{R T}{P^s} + B - V_m \right) \frac{P_1}{T_r^2 T_c^{-4}} (P_2 + P_3) \quad (3.4.13)$$

gdzie:

$$P_1 = P_c \exp [ P_2 / T_r ] \quad (3.4.14)$$

$$P_2 = a (1 - T_r) + b (1 - T_r)^{1.5} + c (1 - T_r)^3 + d (1 - T_r)^6 \quad (3.4.15)$$

$$P_3 = T_r ( a + 1.5 b (1 - T_r)^{0.5} + 3 c (1 - T_r)^2 + 6 d (1 - T_r)^5 ) \quad (3.4.16)$$

### 3.4.5. Lotność w układzie jednoskładnikowym

Poniżej przedstawiona zostanie definicja lotności oraz rozważania prowadzące do wyrażenia na współczynnik lotności w układzie jednoskładnikowym, które to zależności są niezbędne do obliczeń równowagi ciecz-para w układzie wieloskładnikowym.

Dla układu jednoskładnikowego potencjał chemiczny jest równy molowej swobodnej energii Gibbsa. Pochodna potencjału chemicznego po ciśnieniu w stałej temperaturze jest zatem równa molowej objętości  $V_m$ .

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (3.4.17)$$

Całkowanie równania 3.4.17 nie może być rozszerzone do ciśnienia równego zero, ponieważ objętość rośnie do nieskończoności, gdy ciśnienie maleje do zera. Jeżeli od równania 3.4.17 określonego dla fazy parowej, o której przyjmuje się, że jest gazem rzeczywistym, odejmiemy stronami równanie 3.4.17 określone dla fazy parowej, która zachowuje się jak gaz doskonały, całkowanie do zera staje się możliwe.

W związku z tym, że molowa objętość gazu doskonałego określona jest równaniem:

$$V_m = \frac{RT}{P} \quad (3.4.18)$$

pochodna potencjału chemicznego po ciśnieniu w stałej temperaturze, dla pary, która zachowuje się jak gaz doskonały, jest określona równaniem:

$$\left(\frac{\partial\mu^0}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad (3.4.19)$$

Odejmując równanie 3.4.19 od równania 3.4.17 i całkując otrzymujemy

$$(\mu - \mu^0)_{P=P} - (\mu - \mu^0)_{P=0} = \int_0^P \left( V_m - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.4.20)$$

Własności każdego gazu rzeczywistego pod bardzo niskimi ciśnieniami (gdy  $P \rightarrow 0$ ) dążą do własności gazu doskonałego, dlatego  $\mu \rightarrow \mu^0$ , a równanie 3.4.20 upraszcza się do następującego wyrażenia:

$$(\mu - \mu^0)_{P=P} = \int_0^P \left( V_m - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.4.21)$$

Do wyznaczenia molowej objętości gazu rzeczywistego stosuje się najczęściej równanie wirialne stanowiące rozwinięcie w szereg względem ciśnienia, którego postać jest następująca:

$$P V = RT + B(T) P + C(T) P^2 + \dots \quad (3.4.22)$$

gdzie:

$B, C, \dots$  - współczynniki wirialne ciśnieniowe

Dla niskich ciśnień, do opisu fazy parowej jako gazu rzeczywistego, wystarczające jest równanie wirialne ograniczone do drugiego współczynnika wirialnego i wtedy różnica między objętością gazu rzeczywistego wynikającą z równania 3.4.22 i objętością gazu doskonałego 3.4.18 będzie równa drugiemu współczynnikowi wirialnemu  $B$ .

Różnicę  $\mu - \mu^0$  w równaniu 3.4.21 wyraża się przez lotność  $f$  zdefiniowaną przez dwa równania. Pierwsza część definicji lotności dla układu jednoskładnikowego, to równanie:

$$d\mu = RT d \ln f \quad (3.4.23)$$

Równanie 3.4.23 zostało wyprowadzone przez Lewisa. Forma tego równania jest podobna do równania opisującego różnicę potencjału chemicznego dla gazu doskonałego

$$d\mu^0 = RT d \ln P \quad (3.4.24)$$

Gdy odejmiemy od równania 3.4.23 równanie 3.4.24 i scałkujemy, otrzymamy

$$(\mu - \mu^0)_{P=P} = \left[ RT d \ln \frac{f}{P} \right]_{P=P} - \left[ RT d \ln \frac{f}{P} \right]_{P=0} \quad (3.4.25)$$

Drugą część definicji lotności dla czystego składnika stanowi zależność

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (3.4.26)$$

Dla bardzo niskich ciśnień, gdy  $P \rightarrow 0$ , lotność jest równa ciśnieniu gazu, a równanie 3.4.25 upraszcza się wtedy do następującej postaci:

$$(\mu - \mu^0)_{P=P} = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (3.4.27)$$

Stosunek lotności do ciśnienia nazywany jest współczynnikiem lotności  $\varphi$ .

$$\varphi = \frac{f}{P} \quad (3.4.28)$$

Współczynnik lotności  $\varphi$  jest miarą odchylenia własności gazu rzeczywistego od gazu doskonałego i wyznacza się go z równania:

$$R T \ln \varphi = \int_0^P \left( V_m - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.4.29)$$

Wyrażenie na współczynnik lotności zależy od użytego równania stanu. Do obliczeń można zastosować równania stanu wymienione w rozdziale 3.4.2.

W przypadku pary nasyconej o prężności  $P^s$ , najczęściej w równaniu 3.4.29 stosuje się równanie wirialne. Współczynnik lotności pary nasyconej wyznacza się wtedy z równania:

$$RT \ln \varphi = B P^s \quad (3.4.30)$$

Wyrażenia 3.4.29 oraz 3.4.30 są bardzo istotne w przypadku obliczeń równowagi ciecz-para dla układu wieloskładnikowego. Potrzebne są one do wyznaczenia lotności czystego ciekłego składnika w mieszaninie wieloskładnikowej (równanie 3.5.31).

### 3.5. Równowaga ciecz-para w układzie wieloskładnikowym

Głównym zadaniem termodynamiki równowag fazowych układów wieloskładnikowych jest ilościowe opisanie podziału każdego występującego w układzie składnika między wszystkie istniejące w układzie fazy w stanie równowagi.

#### 3.5.1. Warunki równowagi ciecz - para w układzie wieloskładnikowym

Dla układu wieloskładnikowego zamiast warunku równości potencjałów chemicznych jako jednego z warunków równowagi, stosuje się warunek równowagi wynikający z definicji lotności.

Definicja lotności  $f_i$  składnika  $i$  mieszaniny wieloskładnikowej, podobnie jak dla układu jednoskładnikowego, składa się z dwóch równań. Pierwsze z nich ma następującą postać:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.5.1)$$

gdzie:

$f_i$  - lotność  $i$ -tego składnika,

$f_i^0$  - lotność standardowa  $i$ -tego składnika,

$\mu_i^0$  - potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika w stanie standardowym.

Występujący w tym równaniu ułamek  $f_i / f_i^0$  został przez Lewisa nazwany aktywnością i oznaczony przez  $a_i$ .

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.5.2)$$

Drugie równanie podane przez Lewisa, składające się na definicję lotności, określa stałą całkowania równania 3.5.1. W związku z tym, że mieszanina rzeczywista pod bardzo niskimi ciśnieniami zachowuje się jak mieszanina gazów doskonałych, równanie stanowiące drugą część definicji lotności jest następujące:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (3.5.3)$$

Z równania 3.5.1 wynika, że lotność  $f_i$  składnika  $i$  jest miarą potencjału chemicznego tego składnika, natomiast aktywność jest miarą różnicy potencjału chemicznego składnika  $i$  danego układu i układu w stanie standardowym.

W związku z tym, że lotność jest miarą potencjału chemicznego, preferowane jest zastąpienie warunku równości potencjałów chemicznych warunkiem równości lotności w każdej ze współistniejących faz.

Jeżeli faza gazowa i faza ciekła znajdują się w równowadze, lotności każdego ze składników w każdej z faz są sobie równe, a więc:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.5.4)$$

Indeks  $V$  oznacza fazę parową, a indeks  $L$  fazę ciekłą.

Lotność i aktywność są podstawowymi wielkościami używanymi w obliczeniach równowagi ciecz-para. W kolejnych rozdziałach podane zostaną wyrażenia na lotność składnika  $i$  układu standardowego i układu rzeczywistego, oddzielnie dla fazy parowej i fazy ciekłej. Lotności oraz wielkości opisujące odchylenia od stanu standardowego każdej z tych faz są inaczej określone.

### 3.5.2. Lotność składnika $i$ fazy parowej

Dla fazy parowej układu wieloskładnikowego, o której przyjmuje się, że jest mieszaniną gazów rzeczywistych, stanem standardowym jest mieszanina gazów doskonałych (gdy  $P \rightarrow 0$ , własności każdej mieszaniny gazów rzeczywistych dążą do własności mieszaniny gazów doskonałych). Lotność  $f_i^{0V}$  składnika  $i$  fazy parowej w stanie standardowym określona jest zgodnie z równaniem 3.5.3 następującym wyrażeniem:

$$f_i^{0V} = y_i P \quad (3.5.5)$$

gdzie:

$y_i$  - ułamek molowy składnika  $i$  fazy parowej

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (3.5.6)$$

Miarą odchylenia od stanu doskonałego jest tzw. współczynnik lotności  $\varphi$ . Współczynnik aktywności  $\varphi_i$  składnika  $i$  zdefiniowany jest następująco:

$$\varphi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (3.5.7)$$

Lotność  $f_i^V$  składnika  $i$  w mieszaninie gazów rzeczywistych wynosi więc:

$$f_i^V = y_i P \varphi_i \quad (3.5.8)$$

Dla składnika  $i$  mieszaniny gazów doskonałych współczynnik lotności  $\varphi_i$  równy jest jedności.

Współczynnik lotności składnika  $i$  w mieszaninie rzeczywistej można powiązać ze współczynnikiem wirialnym, analogicznie jak to przedstawiono dla układu jednoskładnikowego.

Dla układu wieloskładnikowego potencjał chemiczny składnika  $i$  jest równy molowej cząstkowej energii swobodnej Gibbsa. Pochodna potencjału chemicznego po ciśnieniu w stałej temperaturze jest równa cząstkowej molowej objętości  $V_i$  składnika  $i$ .

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = V_i \quad (3.5.9)$$

Różnicę potencjału chemicznego składnika  $i$  dla danego układu i układu w stanie standardowym oblicza się z równania:

$$(\mu_i - \mu_i^0)_{P=P} = \int_0^P (V_i - V_i^0) dP \quad (3.5.10)$$

gdzie:

$\mu_i^0$ ,  $V_i^0$  - potencjał chemiczny i molowa cząstkowa objętość składnika  $i$  w stanie standardowym

W związku z tym, że mieszanina gazów rzeczywistych gdy  $P \rightarrow 0$  zachowuje się jak mieszanina gazów doskonałych, cząstkowa molowa objętość  $V_i^0$  składnika  $i$  równa jest cząstkowej molowej objętości gazów doskonałych i wynosi:

$$V_i^0 = \frac{RT}{P} \quad (3.5.11)$$

a różnica potencjałów chemicznych jest ostatecznie określona następującym równaniem:

$$(\mu_i - \mu_i^0)_{P=P} = \int_0^P \left(V_i - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (3.5.12)$$



Uwzględniając definicję lotności (równanie 3.5.1) i współczynnika lotności (równanie 3.5.7) otrzymujemy następnie wyrażenie na współczynnik lotności:

$$R T \ln \varphi_i = \int_0^P \left( V_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.5.13)$$

Objętość cząstkową molową składnika  $i$  wyznacza się w oparciu o wyrażenie na objętość mieszaniny  $V^M$  określone równaniem wirialnym ograniczonym do drugiego współczynnika wirialnego  $B$

$$V_M = \frac{RT}{p} \left( 1 + B_M ( T ) \right) \quad (3.5.14)$$

Drugi współczynnik wirialny dla mieszaniny jest równy

$$B_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (3.5.15)$$

Współczynnik lotności składnika  $i$  mieszaniny gazów rzeczywistych wyznacza się ostatecznie w oparciu o następujące równanie:

$$R T \ln \varphi_i = \left[ 2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_M \right] P \quad (3.5.16)$$

#### *Metoda Tsonopouloza wyznaczania drugiego współczynnika wirialnego*

Do wyznaczania współczynnika lotności  $\varphi_i$  opisującego niedoskonałość fazy parowej konieczna jest znajomość drugiego współczynnika wirialnego. Metody wyznaczania drugich współczynników wirialnych omówione zostały w rozdziale 3.4.2.1.

Obecnie zostanie szczegółowo przedstawiona metoda Tsonopouloza<sup>(18), (19)</sup>, jako że była ona stosowana w tej pracy do przewidywania drugich współczynników

wirialnych. Według opracowania Cholińskiego<sup>(21)</sup> metoda ta jest najlepszą metodą predykcji dla węglowodorów.

W metodzie Tsonopoulosoa równanie określające drugi współczynnik wirialny ma następującą postać:

$$B_{ii} = \left( f_{PC}^{(0)}(T_R) - \frac{0.000607}{T_R} + \omega_i f_{TS}^{(1)}(T_R) + f_{TS}^{(2)}(T_R) \right) \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.5.17)$$

Dwa pierwsze człony tego wyrażenia stanowią ulepszoną wersję równania Pitzera-Curla<sup>(16)</sup>, a dwa dalsze uwzględniają wpływ polarności cząsteczki związku chemicznego.

$$f_{PC}^{(0)}(T_R) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_R} - \frac{0.1385}{T_R^2} - \frac{0.0121}{T_R^3} \quad (3.5.18)$$

$$f_{TS}^{(1)}(T_R) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_R^2} - \frac{0.423}{T_R^3} - \frac{0.008}{T_R^8} \quad (3.5.19)$$

$$f_{TS}^{(2)}(T_R) = \frac{a}{T_R^6} - \frac{b}{T_R^8} \quad (3.5.20)$$

Współczynniki  $a$  i  $b$  wprowadzono w celu uwzględnienia polarności związków tworzących układ. Dla związków niepolarnych  $a = b = 0$ ; dla związków polarnych nie tworzących wiązań wodorowych  $a \neq 0$ ;  $b = 0$ ; dla związków polarnych tworzących wiązania wodorowe  $a = b \neq 0$ . Wartości  $a$  i  $b$  zostały oszacowane w oparciu o dane doświadczalne.

Dla poszczególnych klas związków określono zależności współczynników  $a$  i  $b$  od momentu dipolowego. I tak

<i>ketony</i>	$a = -0.00020483 (\mu_R);$
<i>etry</i>	$\ln(-a) = -12.63147 + 2.09681 \ln(\mu_R);$
<i>alkohole</i>	$b = 0.00908 + 0.0006957 (\mu_R); \quad a = 0.0878;$

$$\mu_R = \frac{10^5 \mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (3.5.21)$$

Do obliczania krzyżowego współczynnika wirialnego stosuje się te same równania przy użyciu następujących reguł mieszania:

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.5.22)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j) \quad (3.5.23)$$

$$P_{cij} = \frac{4 T_{cij}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3} \left[ \frac{P_{ci} v_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} v_{cj}}{T_{cj}} \right] \quad (3.5.24)$$

dla układów związek niepolarny / związek polarny

$$a_{ij} = 0 \quad (3.5.25)$$

$$b_{ij} = 0$$

dla układów związek polarny / związek polarny

$$a_{ij} = \frac{1}{2}(a_i + a_j) \quad (3.5.26)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)$$

Parametr  $k_{ij}$  uwzględnia odchylenie wartości  $T_{cij}$  od średniej geometrycznej. Dla niektórych grup związków Tsonopoulos podał uogólnione wartości  $k_{ij}$ . Symbolem  $v$  oznaczono objętość molową.

### 3.5.3. Lotność składnika $i$ mieszaniny ciekłej rzeczywistej

Dla mieszaniny ciekłej rzeczywistej za stan odniesienia najdogodniej jest przyjąć roztwór doskonały. Lotność  $f_i^{L(D)}$  składnika  $i$  roztworu doskonałego w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$  jest proporcjonalna do ułamka molowego  $x_i$ .

$$f_i^{L(D)} = x_i f_i^{0L(D)} \quad (3.5.27)$$

gdzie:

$f_i^{0L(D)}$  - lotność czystego składnika  $i$  w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$  mieszaniny

Jeżeli para będąca w równowadze z czystym ciekłym składnikiem  $i$  w temperaturze  $T$  jest gazem doskonałym, lotność  $f_i^{OL(D)}$  jest równa prężności pary nasyconej  $P_i^S$  tego składnika.

Dla mieszaniny ciekłej rzeczywistej miarą odchylenia od własności roztworu doskonałego są współczynniki aktywności jej składników. Współczynnik aktywności  $\gamma_i$  składnika  $i$  zdefiniowany jest następująco:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{OL}} \quad (3.5.28)$$

Lotność  $f_i^L$  składnika  $i$  mieszaniny ciekłej rzeczywistej w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$  określona jest więc następującym równaniem:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^{OL} \quad (3.5.29)$$

gdzie:

$f_i^{OL}$  - lotność czystego ciekłego składnika  $i$  w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$  mieszaniny

Lotność  $f_i^{OL}$  czystego ciekłego składnika  $i$  wyznacza się w oparciu o równanie 3.4.29. W przypadku fazy ciekłej całkę równania 3.4.29 dzieli się na dwie części.

$$RT \ln \frac{f_i^{OL}}{P} = \int_0^{P_i^S} \left( V_i - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_i^S}^P \left( V_i^L - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.5.30)$$

Pierwsza część prawej strony równania 3.5.30 określa lotność pary nasyconej (gdy para nasycona o prężności  $P_i^S$  w temperaturze  $T$  jest w równowadze z cieczą, lotność pary nasyconej jest równa lotności cieczy,  $f_i^L(T, P_i^S) = f_i^V(T, P_i^S)$ ). Druga część prawej strony równania 3.5.30 stanowi poprawkę spowodowaną kompresją do ciśnienia  $P$ .

Przekształcenie równania 3.5.30 przy założeniu, że  $V_i^L$  jest stała dla ciśnienia pomiędzy  $P$  i  $P_i^S$ , prowadzi ostatecznie do następującego wyrażenia na lotność  $f_i^{OL}$ :

$$f_i^{OL} = P_i^S \varphi_i^0 \exp \left[ \frac{V_i^L}{R T} (P - P_i^S) \right] \quad (3.5.31)$$

Lotność  $f_i^{OL}$  czystego ciekłego składnika  $i$  mieszaniny ciekłej rzeczywistej pod ciśnieniem  $P$  w temperaturze  $T$  jest więc powiązana z ciśnieniem pary nasyconej czystego składnika  $P_i^S$  w temperaturze  $T$ . Współczynnik lotności  $\varphi_i^0$  wyznaczany jest z równania 3.4.30.

Wprowadzając do równania 3.5.4 określającego warunek równowagi cieczech-para zależności dotyczące fazy ciekłej (3.5.29, 3.5.31, 3.4.30) oraz fazy parowej (3.5.8, 3.5.16, 3.5.15), otrzymuje się wyrażenie na prężność cząstkową składnika  $i$ :

$$y_i P = x_i P_i^S \gamma_i \exp \left[ \frac{-P \left( 2 \sum_{j=1}^m y_j B_{ij} - B_M \right) + P_i^S B_{ii} + V_i (P - P_i^S)}{R T} \right] \quad (3.5.32)$$

W przypadku, gdy para będąca w równowadze z cieczą jest gazem doskonałym, równanie 3.5.32 upraszcza się do postaci:

$$y_i P = x_i P_i^S \gamma_i \quad (2.4.33)$$

Współczynniki aktywności w tym przypadku wyrażają odchylenie od prawa Raoula. Gdy współczynnik aktywności większy jest od jedności, roztwór wykazuje dodatnie odchylenia od prawa Raoula, gdy jest mniejszy od jedności odchylenie jest ujemne. W przypadku roztworu doskonałego współczynniki aktywności równe są jedności.

Ciśnienie całkowite w mieszaninie  $m$ -składnikowej jest sumą prężności cząstkowych  $p_i$ .

$$P = \sum_{i=1}^m p_i = \sum_{i=1}^m y_i P \quad (3.5.34)$$

### 3.5.4. Funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe

Do ilościowego opisu równowagi ciecż-para stosuje się tzw. funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe.

Funkcjami mieszania nazywamy funkcje termodynamiczne, które określone są jako różnica między wartością danej funkcji dla mieszaniny  $m$ -składnikowej, a sumą wartości tych funkcji dla czystych składników. W celu otrzymania dogodnego opisu równowagi ciecż-para wprowadza się ułamek molowy  $x_i$  składnika  $i$ . Ogólny zapis funkcji mieszania ma następującą postać:

$$X^M = X(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - \sum_{i=1}^m n_i X_i^0(T, P) \quad (3.5.35)$$

gdzie:

$X^M$  - wartość funkcji mieszania

$X$  - wartość funkcji dla mieszaniny

$X_i^0$  - molowa wartość funkcji dla czystego składnika  $i$

$n_i$  - liczba moli składnika  $i$

Z definicji wynika, że dla czystych składników funkcje mieszania są równe zeru.

Funkcje nadmiarowe wprowadzone zostały do opisu mieszanin rzeczywistych przez Scatcharda<sup>(36)</sup>. Opisują one odchylenie własności mieszanin rzeczywistych od własności mieszanin doskonałych w tych samych warunkach ciśnienia, temperatury i składu. Własności mieszaniny doskonałej są ściśle zdefiniowane. Ogólny zapis funkcji nadmiarowych ma postać:

$$X^E(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = X^R(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - X^D(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) \quad (3.5.36)$$

gdzie:

$X^E$  - wartość funkcji nadmiarowej

$X^R$  - wartość funkcji dla mieszaniny rzeczywistej

$X^D$  - wartość funkcji dla mieszaniny doskonałej

Funkcje nadmiarowe definiowane są również następująco:

$$X^E(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = X^M(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - X^{Mid}(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) \quad (3.5.37)$$

gdzie:

$X^E$  - wartość funkcji nadmiarowej

$X^M$  - wartość funkcji mieszania roztworu rzeczywistego

$X^{Mid}$  - wartość funkcji mieszania roztworu doskonałego

Dla mieszaniny doskonałej funkcje mieszania przedstawiają się następująco:

$$G^M = F^M = -T S^M = \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.5.38)$$

$$H^M = U^M = V^M = 0 \quad (3.5.39)$$

### 3.5.5. Molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa - podstawowa funkcja stosowana do ilościowego opisu równowagi ciecz-para układu wieloskładnikowego

Do opisu mieszanin rzeczywistych najdogodniejsza funkcją termodynamiczną jest określona dla fazy ciekłej nadmiarowa swobodna energia Gibbsa  $G^E$ . Zgodnie z definicją funkcji nadmiarowych, nadmiarowa energia Gibbsa  $G^E$  równa jest różnicy wartości swobodnej energii Gibbsa dla mieszaniny rzeczywistej  $G^R$  i mieszaniny doskonałej  $G^D$  w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia.

$$G^E(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = G^R(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - G^D(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) \quad (3.5.40)$$

W związku z tym, że funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe spełniają te same zależności co odpowiadające im funkcje termodynamiczne, molową nadmiarową swobodną energię Gibbsa można przedstawić, analogicznie do wyrażenia 3.1.6,

następującym równaniem:

$$G^E = \sum_{i=1}^m (\mu_i^R - \mu_i^D) x_i = \sum_{i=1}^m \mu_i^E x_i \quad (3.5.41)$$

gdzie:

$\mu_i^R$  - potencjał chemiczny składnika  $i$  mieszaniny rzeczywistej

$\mu_i^D$  - potencjał chemiczny składnika  $i$  mieszaniny doskonałej

$\mu_i^E$  - nadmiarowy potencjał chemiczny składnika  $i$

Z definicji, potencjał chemiczny dla składnika  $i$  w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$  dla mieszaniny ciekłej doskonałej określony jest następującym równaniem:

$$\mu_i^D (T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = \mu_i^0 (T, P) + R T \ln x_i \quad (3.5.42)$$

gdzie:

$\mu_i^0$  - potencjał chemiczny czystego składnika  $i$  w temperaturze  $T$  i pod ciśnieniem  $P$

$x_i$  - ułamek molowy składnika  $i$  w mieszaninie

W przypadku symetrycznego układu odniesienia równanie określające potencjał chemiczny składnika  $i$  mieszaniny rzeczywistej ciekłej ma następującą postać:

$$\mu_i^R (T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = \mu_i^0 (T, P) + R T \ln a_i (T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) \quad (3.5.43)$$

gdzie:

$a_i$  - aktywność składnika  $i$ .

Aktywność  $a_i$  składnika  $i$  mieszaniny ciekłej rzeczywistej zdefiniowana jest równaniem:

$$a_i (T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) = x_i \gamma_i (T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) \quad (3.5.44)$$



Nadmiarowy potencjał chemiczny składnika  $i$  w mieszaninie rzeczywistej ciekłej dany jest więc następującym wzorem:

$$\mu_i^E = R T \ln \gamma_i \quad (3.5.45)$$

a molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa określona jest równaniem:

$$G^E = R T \sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i \quad (3.5.46)$$

Znajomość równania opisującego nadmiarową energię Gibbsa w zależności od składu i temperatury pozwala na obliczenie współczynników aktywności  $\gamma$  opisujących odchylenie własności rzeczywistych mieszanin ciekłych od własności doskonałych mieszanin ciekłych.

$$\ln \gamma_i = G^E + \frac{\partial G^E}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^m x_j \frac{\partial G^E}{\partial x_j} \quad (3.5.47)$$

### 3.5.5.1. Równania opisujące nadmiarową swobodną energię Gibbsa

Występujące w literaturze równania opisujące nadmiarową energię Gibbsa są równaniami empirycznymi lub półempirycznymi, które zostały wyprowadzone w oparciu o koncepcje określające strukturę, uporządkowanie i zachowanie cieczy. Opisanie skomplikowanej natury ciekłej mieszaniny jest niestety bardzo trudne i dlatego konieczne było wprowadzenie w każdej z teorii cieczy szeregu założeń upraszczających. Teorie cieczy, w oparciu o które wyprowadzone zostały równania określające nadmiarową energię Gibbsa w funkcji stężenia i temperatury, a które stosowane są do obliczeń równowagi ciecz-para metodą  $\gamma - \varphi$ , tłumaczą odchylenia od własności mieszaniny doskonałej tylko takimi czynnikami jak:

1. występowanie, w mieszaninach ciekłych rzeczywistych, różnicy oddziaływań między cząsteczkami występującymi w roztworze (oddziaływań zarówno natury chemicznej jak i niechemicznej). Oddziaływania międzycząsteczkowe opisane szczegółowo w rozdziale 3.3. odgrywają podstawową rolę w roztworach, determinują bowiem ich własności strukturalne, a pośrednio i inne. Czynniki te powoduje, że entalpia nadmiarowa jest różna od zera.
2. występowanie różnicy kształtu i wielkości cząstek wchodzących w skład roztworu. Czynniki te powoduje, że entropia nadmiarowa jest różna od zera.

Nadmiarowa swobodna energia Gibbsa jest określona następującym równaniem:

$$G^E = U^E + P V^E - T S^E \quad (3.5.48)$$

Kolejno pojawiające się na przestrzeni lat teorie cieczy wyprowadzały wyrażenia na nadmiarową energię Gibbsa przyjmując różne założenia odnośnie nadmiarowych: entalpii, objętości i entropii. Jako że stan ciekły stanowi stan pośredni między stanem gazowym i stałym, teorie cieczy można podzielić na dwie grupy, przyjmując za kryterium sposób traktowania cieczy. Pierwszą grupę teorii cieczy stanowią teorie, które zakładają, że ciecz jest skondensowanym nieidealnym gazem, którego własności mogą być opisane przez równania stanu. Drugą grupę stanowią teorie, które przyjmują, że ciecz ma strukturę uporządkowaną (quasi-krystaliczną), gdzie cząsteczki nie poruszają się chaotycznie, ale każda cząsteczka wykazuje tendencję do pozostawania w pewnym określonym rejonie cieczy.

Niezależnie od tego jakie czynniki powodujące odchylenia od stanu doskonałości zostały uwzględnione przy konstruowaniu teorii, teorie cieczy dobrze opisują swobodną energię Gibbsa, natomiast gorzej jest z opisem nadmiarowej entalpii oraz nadmiarowej entropii.

### 3.5.5.1.1. Równania empiryczne

Do równań czysto empirycznych należą: równanie Margulesa<sup>(33)</sup> i równanie Redlicha-Kistera<sup>(34)</sup>. Są to równania typu wielomianowego.

Dla mieszaniny dwuskładnikowej nadmiarowa swobodna energia Gibbsa jest równa zero dla obu czystych składników. Najprostszym wyrażeniem spełniającym te warunki jest równanie nazywane równaniem Margulesa:

$$G^E = A x_1 x_2 \quad (3.5.49)$$

gdzie:

$A$  - stała empiryczna charakterystyczna dla składnika 1 i 2, ma ona wymiar energii

Współczynniki aktywności określone są równaniami:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{R T} x_2^2 \quad (3.5.50)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{R T} x_1^2 \quad (3.5.51)$$

Równanie Margulesa dobrze reprezentuje proste ciekłe mieszaniny, których składniki mają podobną wielkość, kształt i nie różnią się pod względem chemicznym.

Dla mieszanin bardziej skomplikowanych stosuje się bardziej złożone wyrażenia. Jednym z takich równań określającym nadmiarową swobodną energię Gibbsa jest równanie Redlicha-Kistera, które stanowi rozwinięcie równania (3.5.49) w szereg.

Postać równania Redlicha-Kistera jest następująca:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{k=0}^m A_k (x_1 - x_2)^k \quad (3.5.52)$$

Równanie Redlicha-Kistera, szeroko stosowane, jest bardzo giętym algebraicznym wyrażeniem do reprezentowania nadmiarowej swobodnej energii Gibbsa.

### 3.5.5.1.2. Równania wyprowadzone w oparciu o teorie cieczy traktujące ciecz jako skondensowany nieidealny gaz

Do ważniejszych równań traktujących ciecz jako skondensowany nieidealny gaz należą: równanie van Laara<sup>(35)</sup> i Scatcharda-Hildebranda<sup>(36), (37)</sup>. Oba te równania wyprowadzone zostały w oparciu o koncepcję, że odchylenie od doskonałości spowodowane jest wyłącznie istnieniem różnicy oddziaływań niechemicznych między cząsteczkami. Równania van Laara i Scatcharda-Hildebranda są równaniami typu wielomianowego.

Teorie cieczy van Laara i Scatcharda-Hildebranda zakładają, że składniki mieszają się w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem w taki sposób, że nie występuje zmiana objętości, czyli  $V^E = 0$ , oraz że entropia mieszania jest taka jak dla mieszanin doskonałych, czyli nadmiarowa entropia  $S^E = 0$ . Nadmiarowa swobodna energia Gibbsa jest więc zgodnie z równaniem 3.5.48 równa nadmiarowej energii

$$G^E = U^E \quad (3.5.53)$$

#### *Równanie van Laara*

W celu wyznaczenia nadmiarowej energii dla mieszaniny van Laar skonstruował trójetapowy cykl termodynamiczny prowadzony w warunkach izotermicznych. Pierwszy etap to odparowanie czystych cieczy do bardzo niskich ciśnień; drugi - mieszanie składników pod niskim ciśnieniem; trzeci - kompresja mieszaniny do ciśnienia początkowego. Do wyznaczenia zmiany energii w każdym z tych etapów van Laar zastosował następujące równanie termodynamiczne:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (3.5.54)$$

W powyższym równaniu termodynamicznym van Laar zastosował równanie van der Waalsa.

Ostateczne wyrażenie na nadmiarową swobodną energię Gibbsa dla układu dwuskładnikowego ma następującą postać:

$$G^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (3.5.55)$$

gdzie:

$a_1, b_1, a_2, b_2$  - współczynniki równania van der Waalsa dla czystych składników

Wyrażenia na współczynniki aktywności mają postać:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left[ 1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right]^2} \quad (3.5.56)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{\left[ 1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right]^2} \quad (3.5.57)$$

gdzie:

$$A = \frac{b_1}{R T} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (3.5.58)$$

$$B = \frac{b_2}{R T} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (3.5.59)$$

### *Równanie Hildebranda i Scatcharda*

Hildebrand i Scatchard pracując niezależnie od siebie zauważyli, że równanie van Laara można znacznie ulepszyć, jeżeli zrezygnuje się z równania van der Waalsa.

Wprowadzili oni nowy parametr  $\delta$ , tzw. parametr rozpuszczalności

$$\delta_i = c_{ii}^{1/2} = \left( \frac{\Delta U^v}{v} \right)_i^{1/2} \quad (3.5.60)$$

gdzie:

$\Delta U^v$  - energia potrzebna do całkowitego odparowania cieczy do stanu gazu doskonałego w warunkach izotermicznych

$c_{ii}$  - gęstość energii kohezji

Hildebrand i Scatchard założyli, że energia potrzebna do całkowitego odparowania cieczy do stanu gazu doskonałego dla mieszaniny dwuskładnikowej może być wyrażona jako funkcja kwadratowa objętości  $v$ .

$$- ( U_L - U_{IdGaz} )_M = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2 c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2} \quad (3.5.61)$$

Stałe  $c_{11}$  oraz  $c_{22}$  odnoszą się do oddziaływań między cząsteczkami składnika 1 oraz składnika 2,  $c_{12}$  odnosi się do oddziaływań między cząsteczkami obu składników.

Hildebrand i Scatchard zdefiniowali nadmiarową energię

$$U^E \equiv U_M - x_1U_1 - x_2U_2 \quad (3.5.62)$$

oraz wprowadzili prostą zależność dla  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  i  $c_{12}$ .

$$c_{12} = ( c_{11} c_{22} )^{1/2} \quad (3.5.63)$$

Ostatecznie wyrażenie na swobodną nadmiarową energię Gibbsa ma postać:

$$G^E = ( x_1v_1 + x_2v_2 ) \Phi_1\Phi_2 [ \delta_1 - \delta_2 ]^2 \quad (3.5.64)$$

gdzie:

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i v_i}{\sum_{j=1}^2 x_j v_j} \quad (3.5.65)$$

Współczynniki aktywności określone są równaniami:

$$R T \ln \gamma_1 = v_1 \Phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (3.5.66)$$

$$R T \ln \gamma_2 = v_2 \Phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (3.5.67)$$

Roztwory, dla których podczas mieszania składników entropia i objętość nadmiarowe są równe zero, Hildebrand nazwał roztworami regularnymi. Innymi słowy roztwory regularne to roztwory, których entropia nadmiarowa jest równa zero w warunkach stałej temperatury i stałej objętości.

Teoria roztworów regularnych była modyfikowana wielokrotnie. Założenie, że parametr  $c_{12}$  jest średnią geometryczną parametrów  $c_{11}$  i  $c_{22}$  wprowadzało największy błąd do obliczeń współczynników aktywności, dlatego równanie 3.5.63 zastąpiono bardziej ogólnym wyrażeniem

$$c_{12} = (1 - l_{12}) (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (3.5.68)$$

Do ważniejszych modyfikacji należało ponadto wprowadzenie wyrażenia Flory-Hugginsa<sup>(38), (39), (40), (41)</sup> określające entropię mieszania cząstek różniących się rozmiarami. Teoria roztworów regularnych bardzo dobrze opisuje współczynniki aktywności przede wszystkim dla roztworów zawierających związki niepolarne. Wielu autorów próbowało rozszerzyć teorię roztworów regularnych na mieszaniny zawierające substancje polarne<sup>(42), (43)</sup>.

### 3.5.5.1.3. Równania wyprowadzone w oparciu o teorię siatkową

Fundamentalnym założeniem teorii siatkowej cieczy jest, że ciecz można opisać za pomocą struktury siatki krystalicznej. W modelu siatkowym ciecz przedstawia się jako trójwymiarową siatkę o liczbie koordynacyjnej  $z$ . Objętość jednej komórki jest taka sama dla każdego składnika, czyli  $V^E = 0$ . Każdy węzeł może być zajęty tylko przez jedną cząsteczkę lub grupę funkcyjną cząsteczki w zależności od przyjętych założeń. Energia potencjalna układu jest równa sumie oddziaływań wszystkich

możliwych sąsiadujących ze sobą bezpośrednio par cząsteczek lub par grup funkcyjnych. Przy wyprowadzaniu wyrażenia na nadmiarową energię swobodną Gibbsa i współczynniki aktywności korzystano z mechaniki statystycznej.

Hildebrand<sup>(44)</sup> założył, że dla niskich ciśnień:

$$(G^E)_{T,P} = (A^E)_{T,V} \quad (3.5.69)$$

Nadmiarową energię swobodną Gibbsa wyznacza się więc z równania na nadmiarową energię Helmholtza. Z kolei nadmiarową energię Helmholtza wyznacza się w oparciu o wyrażenie na energię Helmholtza mieszanina  $A^M$  (równanie 3.5.35). W związku z tym, że teoria siatkowa nie uwzględnia rotacji i oscylacji, zakłada się, że wkład związany z ułożeniem cząstek w cieczy, tzw. wkład konfiguracyjny jest jedynym czynnikiem, który należy uwzględnić. Energię Helmholtza  $A$  wyznacza się w oparciu o konfiguracyjną funkcję podziału  $\Omega$ :

$$A = -k T \ln \Omega \quad (3.5.70)$$

gdzie:

$$\Omega = \sum_i g(i) \exp(-U_i / k T) \quad (3.5.71)$$

Sumowanie przebiega po wszystkich możliwych poziomach energii siatki. W związku z tym, że najbardziej prawdopodobna energia dominuje w układzie makroskopowym, sumowanie jest zastępowane przez jej maksymalne wyrażenie.

$$\Omega = g \exp(-U / k T) \quad (3.5.72)$$

gdzie:

$U$  - najbardziej prawdopodobna energia potencjalna w układzie makroskopowym

$g$  - liczba konfiguracji o energii  $U$

Kolejno pojawiające się teorie cieczy oparte na modelu siatkowym określały sposób obsadzenia węzłów siatki krystalicznej, a w związku z tym określały również w różny sposób parametry  $g$  i  $U$ .



Z równań 3.5.70 i 3.5.72 wynika, że nadmiarową energię Helmholtza, a co za tym idzie nadmiarową energię Gibbsa, można przedstawić jako sumę dwóch członów. Przyjęto, że część związana z liczbą konfiguracji o maksymalnej energii układu, określająca entropię układu, nosi nazwę części kombinatorycznej, a część związana z energią potencjalną układu nosi nazwę części residualnej.

Koncepcja siatkowej budowy dla mieszaniny ciekłej jest olbrzymim uproszczeniem. Powoduje to, że teoria siatkowa daje złe rezultaty, jeżeli temperatura odbiega znacznie od temperatury topnienia. Teoria siatkowa użyteczna jest przede wszystkim dla mieszanin, których cząsteczki różnią się rozmiarem, np. w roztworach polimerów.

#### *Teoria quasi-chemiczna Guggenheima*

Najpełniejszą teorię roztworów opartą na modelu siatkowym podał Guggenheim<sup>(45), (46)</sup>. Według teorii quasi-chemicznej Guggenheima każdy węzeł może być zajęty tylko przez jedną cząsteczkę. Każda cząsteczka posiada z najbliższych sąsiadów. Ogólna liczba par najbliższych sąsiadów w układzie składającym się z  $M$  cząsteczek jest równa:

$$L = \frac{1}{2} z M \quad (3.5.73)$$

Teoria quasi-chemiczna Guggenheima zakłada, że energia konfiguracyjna jest sumą oddziaływań par najbliższych sąsiadów. W układzie składającym się z cząsteczek A i B, nadmiarowa energia Helmholtza jest funkcją liczby par  $L_{AB}$ , w skład których wchodzi cząsteczki obydwu substancji, oraz tzw. energii wymiany  $w$ , która określona jest następującym równaniem:

$$w \equiv U_{AB} - ( U_{AA} + U_{BB} ) \quad (3.5.74)$$

Parametr  $g$  jest równy liczbie ugrupowań takich, w których liczba par sąsiadów jest taka sama i wynosi  $L_{AB}$ .

Guggenheim założył, że występowanie różnicy energii oddziaływań między cząsteczkami działa porządkująco, a między parami cząsteczek istnieje równowaga typu chemicznego.



Guggenheim określił stałą równowagi tej reakcji

$$K = \frac{L_{AB}^2}{L_{AA} L_{BB}} \quad (3.5.76)$$

Wiążąc stałą równowagi ze swobodnymi energiami otrzymał ostatecznie zależność, która równoważna jest założeniu niezależności sposobów obsadzania siatki parami cząsteczek.

$$\frac{L_{AB}^2}{L_{AA} L_{BB}} = 4 \exp ( - 2 w / k T ) \quad (3.5.77)$$

Zależność ta jest podstawą przybliżenia quasi - chemicznego. Liczba par  $L_{AB}$  wyznaczona jest przez rozwiązanie równania 3.5.77.

#### *Równanie Flory - Hugginsa*

Flory<sup>(38), (39)</sup> i Huggins<sup>(40), (41)</sup> rozważając proces mieszania dwóch cieczy chemicznie podobnych (tzw. mieszanin atermalnych), które różnią się jedynie rozmiarem, a nie różnią się oddziaływaniami i swobodną objętością, założyli, że residualny człon jest równy zero, a więc nadmiarową swobodną energię Gibbsa można wyznaczyć w oparciu o wyrażenie określające nadmiarową entropię.

$$\frac{G^E}{R T} = - \frac{S^E}{R} \quad (3.5.78)$$

Flory i Huggins przyjęli dla cieczy model siatkowy. Głównym założeniem przyjętym przez nich było to, że każdy ze składników podzielony jest na segmenty, a każdy segment umieszczony jest w jednym węźle siatki. Rozpatrywali oni mieszaninę składającą się z dwóch cieczy, przy czym jedna z nich to substancja o cząsteczkach małych i sferycznie symetrycznych, a druga substancja to polimer o cząsteczkach łańcuchowych składający się z  $r$  segmentów.

Entropię mieszaniny wyznaczyli w oparciu o konfiguracyjną funkcję podziału

$$S = - k \ln \Omega \quad (3.5.79)$$

W związku z tym, że zgodnie z założeniem energii oddziaływania między cząsteczkami składników nie różnią się między sobą, konfiguracyjna funkcja podziału jest równa ilości kombinacji w jakich cząsteczki mogą być rozmieszczone na siatce stanowiącej model dla cieczy.

Flory i Huggins zdefiniowali ułamki objętościowe  $\phi_1, \phi_2$ :

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + r N_2} \quad (3.5.80)$$

$$\phi_2 = \frac{r N_2}{N_1 + r N_2} \quad (3.5.81)$$

gdzie:

$N_1$  - liczba cząsteczek monomeru

$N_2$  - liczba cząsteczek polimeru

$(N_1 + rN_2)$  - całkowita liczba węzłów siatki

Dla  $m$ -składnikowych roztworów polimerów ułamki objętościowe (równania 3.5.80 i 3.5.81) wygodniej wyrazić poprzez stopień polimeryzacji  $r$ :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} \quad (3.5.82)$$

gdzie:

$r_i$  - liczba monomerów w cząsteczce polimeru  $i$

Wyrażenie określające nadmiarową energię swobodną Gibbsa mieszaniny  $m$ -składnikowej ma postać:

$$\frac{G^E}{R T} = - \frac{S^E}{R} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} \quad (3.5.83)$$

Współczynnik aktywności składnika  $i$  określony jest równaniem:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} + 1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} \quad (3.5.84)$$

Równanie Flory-Hugginsa uwzględnia jedynie różnicę wielkości cząstek tworzących mieszaninę. Wyrażenie zaproponowane przez Flory-Hugginsa było modyfikowane przez Stavermana<sup>(47)</sup>, Tompa<sup>(48)</sup> i Lichtenthalera<sup>(49), (50)</sup>.

#### *Równanie Guggenheima - Stavermana*

Równanie Guggenheima-Stavermana<sup>(45), (47)</sup> stanowi rozszerzenie teorii Flory-Hugginsa. W stosunku do równania Flory - Hugginsa równanie to uwzględnia fakt występowania w cząsteczkach wiązań. Guggenheim<sup>(45)</sup> założył dla cieczy model siatki krystalicznej o liczbie koordynacyjnej  $z$ . Założył dalej, że cząsteczka składająca się z  $r$  segmentów rozmieszczona jest na siatce, przy czym każdy z segmentów zajmuje jeden węzeł siatki. Każdy z segmentów danej cząsteczki posiada  $zq$  kontaktów z segmentami innych cząsteczek.

$$z q = ( z - 2 ) r + 2 \quad (3.5.85)$$

Równanie 3.5.85 stanowi definicję wielkości  $q$ .

Guggenheim w oparciu o podane wyżej założenia wyprowadził wyrażenie na entropię mieszaniny. Staverman<sup>(47)</sup> wyprowadził podobne wyrażenie, przy czym wyprowadzenie tego równania wolne było od ograniczenia jakim jest niewątpliwie równanie 3.5.85.

Równanie Guggenheima-Stavermana na współczynnik aktywności  $\gamma_i$  składnika  $i$  mieszniny  $m$ -składnikowej ma następującą postać:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j \quad (3.5.86)$$

gdzie:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.5.87)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad \phi_i = \frac{r_i q_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \quad (3.5.88)$$

#### 3.5.5.1.4. Równania wyprowadzone w oparciu o koncepcję stężeń lokalnych

##### *Równanie Wilsona*

Koncepcja stężeń lokalnych po raz pierwszy została wprowadzona przez Wilsona<sup>(51)</sup>. Wilson postulował, że lokalne stężenie w pobliżu pewnej cząsteczki uznawanej za cząsteczkę centralną może różnić się od całkowitego, średniego stężenia w roztworze. Wilson zakładał, że stosunek liczby cząsteczek typu 2 do liczby cząsteczek typu 1 dookoła centralnej cząsteczki typu 1 jest równy stosunkowi średnich ułamków molowych składnika 2 i 1 ważonych przez czynnik Boltzmann.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\lambda_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)} \quad (3.5.89)$$

gdzie:

$x_1, x_2$  - średni ułamek molowy składnika 1 oraz 2 w mieszaninie

$x_{21}$  - lokalny ułamek molowy składnika 2 w otaczaniu cząsteczki 1

$\lambda_{21}$  - energia oddziaływania między cząsteczkami 2 i 1

Koncepcja stężenia lokalnego była przedmiotem wielu rozważań. Wyrażenie na stężenie lokalne było wielokrotnie wyprowadzane<sup>(52), (53)</sup>.

Pomimo, że koncepcja stężenia lokalnego była krytykowana jako niekonsystentna termodynamicznie<sup>(54), (55)</sup>, równania wyprowadzone z wykorzystaniem tej koncepcji bardzo dobrze opisywały równowagę cieczo-pary w układzie wieloskładnikowym.

Wilson zdefiniował lokalny ułamek objętościowy, który dla składnika  $i$  mieszaniny  $m$ -składnikowej określony jest równaniem:

$$\phi_{ii} = \frac{x_i V_i \exp(-\lambda_{ii} / RT)}{\sum_{j=1}^m x_j V_j \exp(-\lambda_{ji} / RT)} \quad (3.5.90)$$

Dla nadmiarowej energii Gibbsa Wilson przyjął podobne wyrażenie jak dla roztworów atermalnych:

$$G^E = -RT \sum_{i=1}^m x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (3.5.91)$$

gdzie:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left[ - \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right]; \quad (\lambda_{ij} = \lambda_{ji}) \quad (3.5.92)$$

$V_i, V_j$  - objętości molowe składnika  $i$  oraz składnika  $j$

$\lambda_{ij}$  - parametry reprezentujące oddziaływania między cząsteczką  $i$  oraz  $j$

Współczynnik aktywności składnika  $i$  określony jest następująco:

$$\ln \gamma_i = - \ln \sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}} \quad (3.5.93)$$

### Teoria dwóch cieczy - równanie NRTL

Teoria dwóch cieczy Scotta<sup>(56)</sup> zakłada, że w mieszaninie dwuskładnikowej występują dwa rodzaje komórek: jeden dla cząsteczek 1, a drugi dla cząsteczek 2. Komórka, w której centralną cząsteczką jest cząsteczka 1 lub 2 scharakteryzowana może być przez pewną wielkość termodynamiczną  $M^{(1)}$  dla komórki z centralną cząsteczką 1 i  $M^{(2)}$  dla komórki z centralną cząsteczką 2. Ekstensywna wielkość  $M$  dla układu składającego się z tych dwóch rodzajów komórek jest określona równaniem:

$$M = x_1 M^{(1)} + x_2 M^{(2)} \quad (3.5.94)$$

Molowa nadmiarowa wielkość  $M$  dla mieszaniny dwuskładnikowej jest sumą dwóch zmian: pierwsza związana jest z przejściem  $x_1$  cząsteczek z komórek typu 1 w czystej cieczy 1 do komórek 1 w mieszaninie; druga związana jest z przejściem  $x_2$  cząsteczek z komórek typu 2 w czystej cieczy 2 do komórki 2 w mieszaninie i wynosi:

$$M^E = x_1 ( M^{(1)} - M_{\text{czysty}}^{(1)} ) + x_2 ( M^{(2)} - M_{\text{czysty}}^{(2)} ) \quad (3.5.95)$$

Równanie NRTL zostało wyprowadzone w oparciu o teorię dwóch cieczy przez Renona i Prausnitza<sup>(57)</sup>. Przy wyprowadzaniu równania NRTL została określona swobodna energia Gibbsa dla każdej komórki. Zmodyfikowane zostało również wyrażenie określające stężenie lokalne. Przyjęto, że stężenie lokalne ma następującą postać:

$$\frac{x_{2l}}{x_{1l}} = \frac{x_2 \exp ( - \alpha g_{2l} / RT )}{x_1 \exp ( - \alpha g_{1l} / RT )} \quad (3.5.96)$$

gdzie:

$g_{12}, g_{11}$  - parametry reprezentujące oddziaływania międzycząsteczkowe

$\alpha$  - parametr charakteryzujący uporządkowanie

Równanie NRTL na nadmiarową swobodną energię Gibbsa dla układu  $m$ -składnikowego ma następującą postać:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (3.5.97)$$

Współczynnik aktywności składnika  $i$  określony jest wyrażeniem:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^m x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \right] \quad (3.5.98)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha \tau_{ij}) \\ \tau_{ij} &= (g_{ij} - g_{jj}) / RT \\ g_{ij} &= g_{ji} \end{aligned} \quad (3.5.99)$$

### Równanie UNIQUAC

Model UNIQUAC został wyprowadzony przez Abramsa i Prausnitza<sup>(58)</sup> w oparciu o założenia mechaniki statystycznej. Stanowi on uogólnienie quasi-chemicznej siatkowej teorii cieczy. Model ten stanowi rozszerzenie teorii Guggenheima na mieszaniny zawierające cząstki różniące się wielkością i kształtem. Przy wyprowadzaniu tego modelu wykorzystana została również koncepcja stężenia lokalnego. Model ten został powtórnie wyprowadzony przez Maurera i Prausnitza<sup>(59)</sup> w oparciu o założenia teorii dwóch cieczy Scotta<sup>(56)</sup>.

W modelu UNIQUAC nadmiarowa energia Gibbsa  $G^E$  jest sumą dwóch członów: kombinatorycznego i residualnego, a więc logarytm ze współczynnika aktywności jest również sumą dwóch członów

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.5.100)$$

Kombinatoryczny współczynnik aktywności  $\gamma_i^C$  składnika  $i$  określony został



równaniem Guggenheima-Stavermana (równanie 3.5.86). Liczba koordynacyjna w tym równaniu równa jest 10 ( $z = 10$ ).

W modelu UNIQUAC parametr  $r_i$  oznacza liczbę segmentów, które można wyodrębnić w składniku  $i$ , natomiast parametr  $q_i$  jest parametrem proporcjonalnym do powierzchni oddziaływania składnika  $i$ . Abrams i Prausnitz zaproponowali, by parametry  $r_i$ ,  $q_i$  obliczane były w oparciu o objętość  $V_i$  oraz powierzchnię  $A_i$  van der Waalsa dla składnika  $i$  ( $V_i$ ,  $A_i$  dla składnika  $i$  określane są metodą Bondiego<sup>(60)</sup>).

$$r_i = \frac{V_i}{15.17} \quad q_i = \frac{A_i}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (3.5.101)$$

Parametry  $r_i$ ,  $q_i$  to objętość i powierzchnia składnika  $i$  odniesione do standardowego segmentu. Abrams i Prausnitz wybrali normalizacyjne współczynniki 15.17 i  $2.5 \cdot 10^9$ . Są to objętość i powierzchnia grupy metylenowej.

Residualny współczynnik aktywności  $\gamma_i^R$  składnika  $i$  jest określony następującym wyrażeniem:

$$\ln \gamma_i^R = q_i - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^m \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (3.5.102)$$

gdzie:

$$\tau_{ji} = \exp \left[ - \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right]; \quad u_{ji} \neq u_{ij}; \quad \tau_{ji} \neq \tau_{ij} \quad (3.5.103)$$

$u_{ij}$  - parametry reprezentujące oddziaływania międzycząsteczkowe

### Równania jednoparametrowe

Dla każdego z równań opartych na koncepcji stężenia lokalnego, tzn. równania Wilsona, NRTL i UNIQUAC opracowano wersję w postaci jednoparametrowej. Postać jednoparametrową uzyskano przez zastąpienie w każdym równaniu jednego z parametrów reprezentujących oddziaływanie międzycząsteczkowe przez entalpie parowania.

W równaniu Wilsona

$$\lambda_{ii} = - ( \Delta H_{vi} - RT ) \quad (3.5.104)$$

gdzie:

$\Delta H_{vi}$  - entalpia parowania czystego składnika  $i$  w temperaturze  $T$

Jednoparametrowe równanie NRTL zostało zaproponowane przez Bruina i Prausnitza<sup>(61)</sup>. Przyjęli oni, że parametr  $\alpha$  jest stały, a parametry  $g_{ii}$  wyznaczano w oparciu o entalpię parowania

$$g_{ii} = - \beta \Delta u_i^{vap} \quad (3.5.105)$$

gdzie:

$\Delta u_i^{vap}$  - energia izotermicznego odparowania 1 mola czystej cieczy  $i$  do stanu gazu idealnego

W równaniu UNIQUAC wyeliminowano jeden z parametrów energetycznych zakładając podobnie jak Bruin dla równania NRTL, że:

$$u_{ii} = \frac{\Delta u_i^{vap}}{q_i} \quad (3.5.106)$$

$$u_{ij} = u_{ji} = ( u_{ii} u_{jj} )^{1/2} [ 1 - c_{12} ] \quad (3.5.107)$$

Parametr  $c_{ij}$  jest wtedy jedynym dobieralnym parametrem w równaniu UNIQUAC.

#### *Zależność temperaturowa w równaniach opartych na koncepcji stężeń lokalnych*

Zawarta w czynniku Boltzmana zależność temperaturowa w równaniach wyprowadzonych w oparciu o koncepcję stężenia lokalnego, tj. w równaniach Wilsona, NRTL, UNIQUAC okazała się niewystarczająca, aby możliwe było zastosowanie tych równań do opisu i przewidywania innych wielkości termodynamicznych, np. nadmiarowej entalpii mieszania. Wprowadzenie dodatkowej zależności temperaturowej pozwala na rozszerzenie stosowalności tych równań.

W równaniach Wilsona<sup>(62), (63)</sup> i NRTL<sup>(64), (65), (66)</sup> zalecane jest stosowanie liniowej zależności parametrów reprezentujących oddziaływanie międzycząsteczkowe od temperatury.

W przypadku równania UNIQUAC stosowana była zarówno liniowa zależność parametrów energetycznych od temperatury, jak i temperaturowa zależność dla liczby koordynacyjnej. Skjold-Jorgensen i współpracownicy<sup>(67)</sup> założyli, że liczba koordynacyjna z zmienia się wraz z temperaturą zgodnie z równaniem:

$$z = 35.2 - 0.1272 T + 0.00014 T^2 \quad (3.5.108)$$

### 3.5.5.1.5. Metody udziałów grupowych

Koncepcja udziałów grupowych, mówiąca że cząsteczka stanowi zespół pewnych grup funkcyjnych, była punktem wyjścia do badania wkładu poszczególnych grup do własności czystych substancji, a następnie do własności mieszanin. Wyodrębnienie w cząsteczkach grup funkcyjnych pozwoliło na ograniczenie przedstawiania olbrzymiej ilości różnych związków chemicznych oraz mieszanin do znacznie mniejszej liczby grup funkcyjnych. Z kolei określenie jaki wkład mają poszczególne grupy funkcyjne do własności i założenie, że jest on stały, niezależny od pozostałych grup w cząsteczce, pozwoliło w oparciu o znajomość strukturalnej budowy cząsteczek przewidywać własności układów wieloskładnikowych, dla których nie ma danych literaturowych.

Powstanie koncepcji udziałów grupowych zawdzięczamy Langmuirowi<sup>(68)</sup>, który sugerował, że pole siłowe dookoła danej grupy jest charakterystyczne dla tej grupy i jest niezależne od natury reszty grup w cząsteczce. Koncepcja udziałów grupowych po raz pierwszy została zastosowana do badania współczynników aktywności przez Wilsona i Deala<sup>(69)</sup>. Obecnie w literaturze można znaleźć szereg metod przewidywania współczynników aktywności opartych na koncepcji udziałów grupowych.

Fundamentalnym założeniem metod udziałów grupowych jest addytywność udziałów pochodzących od grup tworzących cząsteczki mieszaniny, przy czym wkład

poszczególnych grup do energii nadmiarowej Gibbsa jest niezależny od natury pozostałych grup znajdujących się w cząsteczce.

Do najbardziej popularnych metod udziałów grupowych należą metody ASOG<sup>(70)</sup> i UNIFAC<sup>(71)</sup>. Obie metody zakładają, że logarytm ze współczynnika aktywności  $\gamma_i$  składnika  $i$  jest sumą dwóch członów: kombinatorycznego i residualnego.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.5.109)$$

Podział na dwa człony jest konieczny, ponieważ na niedoskonałość fazy ciekłej wpływa z jednej strony różnica w kształcie i rozmiarze cząsteczek (część kombinatoryczna), z drugiej zaś strony jest ona związana z różnicą energii oddziaływania pomiędzy różnymi grupami funkcyjnymi (część residualna).

Część residualna współczynnika aktywności  $\gamma_i^R$  składnika  $i$  wyznaczana jest w oparciu o następujące wyrażenie:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^N \nu_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (3.5.110)$$

gdzie:

$\nu_k^{(i)}$  - liczba grup  $k$  w cząsteczce  $i$

$\Gamma_k$  - grupowy współczynnik aktywności dla grupy  $k$  w mieszaninie

$\Gamma_k^{(i)}$  - grupowy współczynnik aktywności dla grupy  $k$  w stanie standardowym

$N$  - liczba wszystkich grup

Stanem standardowym dla grupy jest czysty składnik, do którego grupa  $k$  przynależy. Taki wybór stanu standardowego zapewnia to, że  $\gamma_i^R$  będzie równa jedności dla czystego składnika.

Podział cząsteczek na grupy ma charakter czysto arbitralny, jest zupełnie inny w każdej z tych metod.

### Metoda udziałów grupowych ASOG

W metodzie ASOG dla części kombinatorycznej współczynnika aktywności  $\gamma_i^C$  składnika  $i$  zostało zastosowane atermalne równanie Flory-Hugginsa.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^M v_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^M v_j^{FH} x_j} \quad (3.5.111)$$

gdzie:

$v_i^{FH}$  - jest miarą wielkości cząsteczki  $i$  i jest równa liczbie atomów w grupie, nie licząc atomów wodoru.

$x_j$  - ułamek molowy składnika  $j$

$M$  - liczba składników

Dla grupowego współczynnika aktywności  $\Gamma_k$  grupy  $k$  zostało zastosowane równanie podobne do równania Wilsona.

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_{l=1}^N X_l a_{kl} + 1 - \sum_{l=1}^N \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^N X_m a_{lm}} \quad (3.5.112)$$

gdzie:

$a_{kl}$  - parametr oddziaływania pomiędzy grupą  $k$  i  $l$ , przy czym:

$$a_{kl} \neq a_{lk} \quad (3.5.113)$$

Grupowy ułamek  $X_l$  dla grupy  $l$  w mieszaninie określony jest następującym równaniem:

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^M x_i v_l^{(i)}}{\sum_{i=1}^M x_i \sum_{k=1}^N v_k^{(i)}} \quad (3.5.114)$$

Kojima i Tochigi<sup>(72)</sup> wprowadzili zależność temperaturową dla parametrów oddziaływania  $a_{kl}$

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{T}{n_{kl}} \quad (3.5.115)$$

gdzie:

$m_{kl}$ ,  $n_{kl}$  - grupowe parametry charakterystyczne dla grupy  $k$  i  $l$ , niezależne od temperatury

$T$  - temperatura, K.

Wartości parametrów  $m_{kl}$  i  $n_{kl}$  można znaleźć oprócz pracy Kojimy, w artykule Correa<sup>(73)</sup>.

#### *Metoda udziałów grupowych UNIFAC*

W metodzie UNIFAC część kombinatoryczna współczynnika aktywności  $\gamma_i^C$  składnika  $i$  jest dana równaniem Guggenheima-Stavermana (równanie 3.5.86).

Występujące w równaniu Guggenheima-Stavermana parametry  $r_i$  i  $q_i$  wyznaczone są w oparciu o następujące wyrażenia:

$$r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k ; \quad q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k \quad (3.5.116)$$

gdzie:

$R_k$ ,  $Q_k$  - stałe reprezentujące wielkość i powierzchnię grupy  $k$

Stale  $R_k$  i  $Q_k$  grupy  $k$  wyznaczone są w oparciu o objętość  $V_k$  oraz powierzchnię  $A_k$  van der Waalsa. Normalizacyjne współczynniki są analogiczne do tych, które zostały zaproponowane przez Abramsa i Prausnitza<sup>(58)</sup>.

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \quad Q_k = \frac{A_k}{(2.5 \cdot 10^9)} \quad (3.5.117)$$

Grupowy współczynnik aktywności  $\Gamma_k$  grupy  $k$  jest analogiczny jak część residualna współczynnika aktywności równania UNIQUAC; jest funkcją ułamka grupowego  $X_m$ .

$$\ln \Gamma_k = Q_k - Q_k \ln \left( \sum_{m=1}^N \Theta_m \Psi_{mk} \right) - Q_k \sum_{m=1}^N \left( \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (3.5.118)$$

Ułamek powierzchniowy  $\Theta_m$  i ułamek grupowy  $X_m$  wynoszą odpowiednio:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^N Q_n X_n}; \quad X_m = \frac{\sum_{j=1}^M v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^M \sum_{n=1}^N v_n^{(j)} x_j} \quad (3.5.119)$$

W równaniu 3.5.118 parametr  $\Psi$  dany jest równaniem:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[ -\frac{a_{nm}}{T} \right]; \quad a_{nm} \neq a_{mn} \quad (3.5.120)$$

gdzie:

$a_{nm}$  - parametr oddziaływania pomiędzy grupą  $n$  i  $m$ .

Wartości parametrów oddziaływania między grupami funkcyjnymi podane zostały w pracy Magnussena <sup>(74)</sup>.

Aby poprawić predykcyjne właściwości metody UNIFAC, w ostatnich latach wprowadzono szereg modyfikacji. Kolejnymi proponowanymi modyfikacjami były:

1. Metoda udziałów grupowych SUPERFAC<sup>(75)</sup>

W SUPERFAC-u, dla części kombinatorycznej współczynnika aktywności  $\gamma_i^C$  składnika  $i$  zastosowano równanie Guggenheima-Stavermana, przy czym do wyrażenia na ułamek objętościowy  $\phi_i$  wprowadzono wykładnik  $2/3$  (wykładnik taki został zaproponowany przez Kikica<sup>(76)</sup>).

$$\phi_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_{j=1}^M r_j^{2/3} x_j} \quad (3.5.121)$$

Do wyznaczania stałych grupowych  $R_k$  oraz  $Q_k$  zastosowano zmodyfikowaną metodę Very<sup>(77)</sup>. Metoda Very daje możliwość liczenia współczynników aktywności w oparciu o model siatkowy niezależnie od założeń dotyczących liczby koordynacyjnej  $z$ . Metoda oparta jest na empirycznej korelacji między  $V_k$  i  $A_k$  oraz zależnościami między  $r$  i  $q$  otrzymanymi z teorii siatkowej. W SUPERFAC-u mamy więc:

$$R_k = \frac{V_k}{18.92} \quad (3.5.122)$$

$$Q_k = 0.8 R_k + 0.1 (2 - N_k)$$

gdzie:

$N_k$  - liczba grup przyłączonych do grupy  $k$

W części residualnej współczynnika aktywności wprowadzono zależność temperaturową dla grupowych parametrów oddziaływania.

$$a_{jk} = a_{jk,1} + a_{jk,2} (T - T_0) + a_{jk,3} \left[ T \ln \left( \frac{T_0}{T} \right) + T - T_0 \right] \quad (3.5.123)$$

gdzie:

$T_0$  - temperatura odniesienia równa 298.25 K.

2. Gmehling i Weidlich<sup>(78)</sup> wprowadzili wykładnik  $3/4$  do wyrażenia na ułamek objętościowy  $\phi_i$  składnika  $i$  występujący w części kombinatorycznej współczynnika aktywności  $\gamma_i^C$ .

$$\phi_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^M r_j^{3/4} x_j} \quad (3.5.124)$$

Ponadto wprowadzili zależność temperaturową dla parametrów charakteryzujących oddziaływanie między grupami (wielomian drugiego stopnia).



3. W części kombinatorycznej współczynnika aktywności  $\gamma_i^C$  składnika  $i$  Larsen<sup>(79)</sup> zastąpił równanie Guggenheima-Stavermana równaniem Flory-Hugginsa.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (3.5.125)$$

Do wyrażenia na ułamek objętościowy  $\phi_i$  wprowadził wykładnik  $2/3$ , a do wyznaczania ułamka powierzchniowego zaproponował następujące wyrażenie:

$$\Theta_k = \frac{\frac{z}{2} Q_k X_k}{\sum_{j=1}^N \frac{z}{2} Q_j X_j} \quad (3.5.126)$$

Ponadto Larsen zaproponował wprowadzenie zależności temperaturowej dla parametrów charakteryzujących oddziaływanie między grupami analogiczne jak w SUPERFAC-u.

4. Elbro<sup>(80)</sup>, w oparciu o uogólnioną teorię van der Waalsa, wyprowadził nowe wyrażenie na entropowy współczynnik aktywności  $\gamma_i^{ent}$ . Zaproponowane wyrażenie jest bardzo podobne do równania Flory-Hugginsa. Zawiera ono obok części kombinatorycznej człon uwzględniający swobodną objętość.

$$\ln \gamma_i^{ent} = \ln \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} \quad (3.5.127)$$

$$\phi_i^{fv} = \frac{x_i (v_i - v_i^*)}{\sum_{j=1}^M x_j (v_j - v_j^*)} \quad (3.9.128)$$

gdzie:

$v$  - objętość molowa

$v^*$  - objętość molowa wyznaczana w oparciu o objętość van der Waalsa analogicznie jak w metodzie UNIFAC

5. Rozszerzenie metody UNIFAC na wysokie ciśnienia otrzymano przez zastosowanie parametrów energetycznych dla wyodrębnionych w modelu UNIFAC grup do wyznaczania parametrów w równaniu UNIWAALS<sup>(81), (82)</sup>.

### 3.5.5.2. Obliczenia równowagi ciecż-para. Metody wyznaczania współczynników aktywności

Obliczenia mające na celu ilościowe opisanie podziału każdego występującego w układzie składnika między wszystkie istniejące w układzie fazy w stanie równowagi dla układu dwufazowego wieloskładnikowego, sprowadzają się do określenia ciśnienia i składu fazy parowej (jeżeli znamy temperaturę tych dwóch faz oraz skład fazy ciekłej) lub do określenia temperatury i składu fazy parowej (jeżeli znamy ciśnienie i skład fazy ciekłej).

Do przeprowadzenia takich obliczeń konieczna jest, obok informacji o wartościach prężności par czystych składników i wartościach współczynników lotności fazy parowej, przede wszystkim informacja o wartościach współczynników aktywności. Znajomość parametrów równań określających zależność współczynnika aktywności od stężenia i temperatury pozwala określić wartości współczynników aktywności, a co za tym idzie skład współistniejących ze sobą i będących w równowadze faz, w całym zakresie stężeń i szerokim zakresie temperatur.

Procedura wyznaczania parametrów równań określających zależność współczynnika aktywności od stężenia nosi nazwę redukcji danych doświadczalnych. Dane doświadczalne typu  $P - T - x - y$  lub  $P - T - x$ , które używane są do redukcji, powinny pokrywać cały zakres stężeń. Liczba punktów doświadczalnych powinna być większa od liczby dobieranych parametrów równania korelacyjnego.

Metodą, która jako pierwsza umożliwiła wyznaczenie składu fazy parowej w granicach błędu doświadczalnego była metoda Barkera<sup>(83)</sup>. Metoda ta polegała na zastosowaniu metody najmniejszych kwadratów do wyznaczania prężności pary jako funkcji składu mieszaniny. W metodzie tej funkcją minimalizowaną była suma kwadratów odchylenia ciśnienia zmierzonego od obliczonego.

Ogólnie funkcja celu ma zwykle postać sumy kwadratów odchyień wielkości zmierzonej  $Z^{exp}$  od obliczonej  $Z^{obl}$ .

$$F_{celu} = \sum_{j=1}^m w_j (Z^{exp} - Z^{obl})_j^2 \quad (3.5.129)$$

gdzie:

$Z^{obl}$  - dowolna zmienna zależna, która jest funkcją zmiennej lub zmiennych niezależnych i parametrów równania korelacyjnego

$w_j$  - waga statystyczna punktu  $j$

$m$  - liczba punktów doświadczalnych

Najczęściej zależność względem parametrów jest nieliniowa, co powoduje, że obliczenia muszą być prowadzone w sposób iteracyjny. W kolejnych iteracjach uzyskiwane są coraz lepsze przybliżenia parametrów równania. Powszechnie stosowana do tego celu jest metoda Newtona-Raphsona<sup>(84)</sup> oraz metoda Marquardta<sup>(85)</sup>.

Jeżeli dysponujemy danymi równowagi ciec-z-para w funkcji temperatury, można wprowadzić zależność temperaturową dla parametrów, zwiększając w ten sposób ich liczbę. Liczba wyznaczanych parametrów nie może jednak przekraczać liczby izoterm. Wprowadzenie zależności temperaturowej dla tych parametrów i zastosowanie ekstrapolacji umożliwia wyznaczenie wartości współczynników dla izoterm innych niż wyznaczone doświadczalnie.

Redukcja danych doświadczalnych może być przeprowadzona bez uwzględniania niedoskonałości fazy parowej. Redukcję danych doświadczalnych tego typu przeprowadza się jeżeli interesujące jest jedynie odtworzenie danych doświadczalnych.

Do równań najczęściej obecnie stosowanych w obliczeniach równowagi ciec-z-para należą równania oparte na koncepcji stężenia lokalnego tzn. równanie Wilsona, NRTL i UNIQUAC w wersjach dwuparametrowych. Równanie NRTL, obok dwóch parametrów energetycznych, może mieć jeszcze jeden dodatkowy parametr  $\alpha$ .

W celu wyznaczenia równowagi ciec-z-para układów dla których w literaturze brak jest danych równowagi ciec-z-para, korzysta się z wartości współczynników aktywności wyznaczonych za pomocą metod przewidywania. Metody przewidywania

pozwalają na wyznaczenie wartości współczynników aktywności dla nie zmierzonych jeszcze układów zarówno w całym zakresie stężeń jak i w szerokim zakresie temperatury. Dokładność odtworzenia równowagi ciecz-para z wykorzystaniem metody przewidywania wartości współczynników aktywności jest jednak znacznie mniejsza niż w przypadku redukcji danych i ekstrapolacji z wykorzystaniem zależności temperaturowej dla parametrów równań stosowanych do redukcji danych. W przypadku metody przewidywania, do obliczeń konieczna jest znajomość współczynników lotności fazy parowej  $\varphi$ .

Po raz pierwszy do przewidywania współczynników aktywności wykorzystano teorię roztworów regularnych Scatcharda i Hildebranda<sup>(36), (37)</sup>. Obecnie do przewidywania współczynników aktywności stosowane są przede wszystkim metody udziałów grupowych, wyznaczające współczynniki aktywności na podstawie parametrów energetycznych charakteryzujących oddziaływanie między grupami funkcyjnymi.

### 3.5.6. Weryfikacja danych równowagi ciecz-para

W związku z tym, że występujące w literaturze dane równowagi ciecz-para są często niedokładne, opracowano metody weryfikacji tych danych.

Dla pełnych danych równowagi ciecz-para, czyli dla danych  $P - T - x - y$ , stosuje się testy sprawdzające wewnętrzną zgodność danych.

W celu zbadania zgodności wewnętrznej danych przeprowadza się:

1. redukcję danych  $P - T - x$ , a następnie wyznacza się skład pary i porównuje ją z doświadczalnie wyznaczonym składem pary
2. redukcję danych  $P - T - y$ , a następnie wyznacza się skład cieczy i porównuje ją z doświadczalnie wyznaczonym składem cieczy

Gdy różnica między składem pary lub składem cieczy obliczonym i wyznaczonym doświadczalnie znacznie przekracza błąd doświadczalny, dane należy uznać za niedokładne.

### 3. test konsystencji termodynamicznej

Podstawową zależnością termodynamiczną wykorzystaną w metodzie badania konsystencji termodynamicznej danych równowagi cieczeni-para jest równanie Gibbsa-Duhema dla wielkości molowych nadmiarowych:

$$S^E dT - V^E dP + \sum_{i=1}^m x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.5.130)$$

W przypadku danych izobarycznych lub danych izotermicznych w pobliżu ciśnienia krytycznego, do przeprowadzenia testu konsystencji wymagane są informacje, które z reguły w literaturze trudno jest znaleźć. W przypadku danych izobarycznych potrzebne są informacje o nadmiarowych ciepłach mieszania w warunkach pomiaru równowagi cieczeni-para, a dla danych izotermicznych, dla ciśnień zbliżonych do krytycznego, potrzebne są informacje o objętościach nadmiarowych, również w warunkach pomiaru równowagi cieczeni-para.

Test konsystencji termodynamicznej stosuje się najczęściej dla danych izotermicznych, gdy ciśnienia oddalone są znacznie od ciśnienia krytycznego. Dla ciśnień znacznie oddalonych od ciśnienia krytycznego objętość nadmiarowa  $V^E$  jest stosunkowo niewielka i dlatego można założyć, że  $V^E$  można pominąć. Test konsystencji termodynamicznej dla danych izotermicznych oparty jest wtedy na równaniu o następującej postaci:

$$\sum_{i=1}^m x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.5.131)$$

Najczęściej stosowanym testem konsystencji dla izotermicznych danych jest test różnicowy<sup>(86), (87)</sup> oraz test powierzchniowy<sup>(34), (88)</sup>. Dokładny opis testu konsystencji termodynamicznej został podany przez Malanowskiego<sup>(89)</sup>.

Dane równowagi cieczeni-para mogą być dodatkowo zweryfikowane przez porównanie wartości nadmiarowej entalpii wyznaczonej na drodze pomiarów kalorymetrycznych i obliczonej w oparciu o dane równowagi cieczeni-para zgodnie z równaniem Gibbsa-Helmholtza:

$$H^E = - R T^2 \left( \frac{\partial (G^E / R T)}{\partial T} \right)_{P, x} \quad (3.5.132)$$

Weryfikacja przy pomocy tego równania możliwa jest tylko wtedy, gdy w literaturze dla danego układu dostępne są dane równowagi cieczeni-para w co najmniej dwóch temperaturach (mogą to być dane zarówno typu  $P - T - x - y$  jak i  $P - T - x$ ) oraz jeżeli dla danego układu dane kalorymetryczne istnieją. Konieczne do wyznaczenia nadmiarowej entalpii, wartości nadmiarowej swobodnej energii Gibbsa  $G^E$  oblicza się przeprowadzając redukcję danych przy użyciu dowolnego równania opisującego nadmiarową swobodną energię Gibbsa.

#### 4. DOŚWIADCZALNE METODY OZNACZANIA RÓWNOWAGI CIECZ-PARA

W literaturze występuje szereg opracowań, w których szczegółowo opisano metody i aparaty stosowane do pomiarów równowagi cieczeni-para. Do najbardziej aktualnych należą prace Malanowskiego<sup>(89), (90)</sup>, Abbota<sup>(91)</sup>, Aima i Hali<sup>(92)</sup>, Marsha<sup>(93)</sup>.

Każda z metod pomiarowych stosowanych do pomiarów równowagi cieczeni-para ma swoje ograniczenia i dlatego w zależności od własności badanych układów do pomiarów stosuje się odpowiednie metody doświadczalne.

Do pomiarów równowagi cieczeni-para, dla ciśnień zarówno niskich jak i umiarkowanych, stosuje się w zasadzie te same metody pomiarowe, tzn. metodę dynamiczną, statyczną, przepływową i metodę punktów wrzenia i punktów rosy. W przypadku pomiarów pod niskimi ciśnieniami, obok wymienionych metod pomiarowych stosuje się jeszcze metodę transpiracyjną, chromatograficzną i izopiesticzną.

W rozdziale tym zostaną pokrótce omówione wyżej wymienione metody pomiarowe.

##### *Metoda statyczna*

Metoda statyczna polega na oznaczaniu prężności par czystego składnika lub mieszaniny o znanym składzie w stałej i znanej temperaturze. Metodą statyczną wyznaczane są niepełne dane, czyli dane typu  $P - T - x$ .

Pomiary równowagi cieczeni-para metodą statyczną wykonuje się na aparacie statycznym, którego głównymi elementami są:

1. układ do odgazowywania substancji
2. układ wprowadzania substancji do naczynka równowagowego
3. układ stabilizacji i pomiaru temperatury
4. układ regulacji i pomiaru ciśnienia

W literaturze opisanych jest szereg aparatów statycznych, z których każdy w inny sposób realizuje wymienione wyżej układy ( 1 - 4 ).

Największe znaczenie dla rozwoju techniki pomiaru równowagi ciecz-para metodą statyczną miał aparat statyczny i technika pomiaru opracowana przez McGlashana i Williamsona<sup>(94)</sup>. Stanowiła ona podstawę do budowy następnych aparatów statycznych. W aparacie statycznym zaproponowanym przez McGlashana i Williamsona odgazowywanie prowadzono zamrażając i topiąc substancję pod próżnią. Odgazowaną substancję ampulkowano, a napełnianie naczynka równowagowego realizowano poprzez destylację substancji z dotopionej ampułki do układu. Do pomiaru ciśnienia zastosowano dwa manometry rtęciowe.

Najbardziej znaczące zmiany w stosunku do aparatu statycznego zbudowanego przez McGlashana i Williamsona wprowadzili Gibbs i Van Ness<sup>(95)</sup>. Wyeliminowali oni pracochłonną metodę napełniania aparatu przy pomocy ampulek. Do napełniania aparatu zastosowali oni tłokowe dozowniki napełnione odgazowanymi substancjami. Zrezygnowali oni również z manometru rtęciowego; używali manometru kwarcowego. Większość spotykanych w literaturze aparatów statycznych stanowi modyfikację aparatów McGlashana i Williamsona oraz Gibbsa i Van Nessa.

Wariantem metody statycznej, o którym należy wspomnieć, jest metoda statyczna różnicowa. Jest to metoda porównawcza (Gaw i Swinton<sup>(96)</sup>). W termostacie zanurzone są dwa naczynka pomiarowe, z których jedno wypełnione jest czystym składnikiem, a drugie mieszaniną.

Postęp w dziedzinie techniki pomiaru i stabilizacji temperatury oraz ciśnienia doprowadził do powstania konstrukcji aparatu statycznego pozwalających na badanie równowagi ciecz-para pod ciśnieniami wyższymi od atmosferycznego.

Do ważniejszych aparatów statycznych służących do pomiaru równowagi ciecz-para pod umiarkowanymi ciśnieniami należy aparat statyczny Wagnera i Wichterle<sup>(97)</sup> oraz aparat Burchama<sup>(98)</sup>.

### *Metoda dynamiczna*

Zasada działania dynamicznych aparatów równowagowych polega na recyrkulacji strumienia pary lub strumienia pary i strumienia cieczy, w zależności od zastosowanych w przyrządzie rozwiązań technicznych. Metoda dynamiczna pozwala



określić pełne dane równowagi ciecz-para, czyli dane typu  $P - T - x - y$ . Metody dynamiczne nie nadają się do pomiaru równowagi ciecz-para dla układów tworzących dwie fazy ciekłe.

W typowym przyrządzie dynamicznym z recyrkulacją tylko fazy parowej, mamy połączone ze sobą dwa zbiorniki. W jednym ze zbiorników mieszanina doprowadzana jest do wrzenia. Para opuszczająca zbiornik z wrzącą cieczą przechodzi do drugiego zbiornika, gdzie następuje kondensacja pary. Kondensat powraca do zbiornika wrzącej cieczy, gdzie konieczne jest dokładne wymieszanie, aby nie występował gradient temperatury. Po trwającej pewien czas recyrkulacji strumienia pary osiągnięta jest równowaga, a następnie oznaczane są parametry równowagi, czyli skład fazy ciekłej i fazy parowej, temperatura wrzenia czystych składników lub mieszanin oraz ciśnienie. Szereg przyrządów z recyrkulacją tylko fazy parowej zaprojektował Othmer<sup>(99)</sup>.

Recyrkulacja zarówno fazy ciekłej jak i fazy parowej osiągnięta jest dzięki zastosowaniu pompki Cottrella. Zasada działania przyrządów z zastosowaniem pompki Cottrella przedstawia się następująco: strumień mieszaniny przegrzanej pary i cieczy rzucany jest na gniazdo termometryczne umieszczone w zbiorniku równowagowym. Na gnieździe termometrycznym następuje rozdział fazy ciekłej i fazy parowej. Po ustaleniu się równowagi oznaczeniu ulegają składy obu faz, temperatura i ciśnienie. Przyrządami działającymi na zasadzie recyrkulacji fazy ciekłej i fazy parowej dla niskich ciśnień są: ebuliometr Świątosławskiego<sup>(100)</sup>, przyrządy Gillespie<sup>(101)</sup>, Browna<sup>(102)</sup>, Scatcharda i Ticknora<sup>(103)</sup>, Röcka i Siega<sup>(104)</sup>, Stage i Müllera<sup>(105)</sup>, Dvoraka i Boublika<sup>(106)</sup>. Używane obecnie przyrządy recyrkulacyjne są modyfikacjami wymienionych przyrządów.

Podobnie jak w przypadku metody statycznej postęp w dziedzinie techniki pomiaru i stabilizacji temperatury oraz ciśnienia doprowadził do powstania urządzeń do pomiarów metodą dynamiczną pozwalających na badanie równowagi ciecz-para pod ciśnieniami wyższymi od atmosferycznego.

W przypadku większości stosowanych obecnie aparatów do pomiarów równowagi ciecz-para pod podwyższonym ciśnieniem metodą dynamiczną, wchodzi

urządzenia ułatwiające recyrkulację i analizę fazy ciekłej i fazy parowej. Przegląd aktualnie stosowanych takich aparatów został opublikowany przez Marsha<sup>(93)</sup>.

Obok aparatów z zastosowaniem urządzeń zewnętrznych ułatwiających cyrkulację fazy ciekłej i fazy parowej w literaturze znaleźć można opis aparatów, w których obieg fazy ciekłej i fazy parowej odbywa się na skutek wrzenia substancji lub mieszaniny. Do aparatów takich należą ebulliometry Zięboraka<sup>(107)</sup> i Olsona<sup>(108)</sup>.

### *Metody przepływowe*

Metody przepływowe rozwijane były w celu pomiaru równowagi ciecz-para dla układów nietrwałych i reagujących. Dla takich układów konieczne było zminimalizowanie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi. W przyrządach przepływowych czyste substancje, w postaci pary lub cieczy, przeprowadzane są ze zbiorników poprzez przegrzewacz do komory mieszania, a następnie do komory równowagowej. W komorze równowagowej mierzona jest temperatura równowagi, a następnie ciecz i para szybko ulega rozdzieleniu.

W metodzie przepływowej substancja jest ogrzewana do temperatury równowagowej tylko przez kilka sekund. Przegląd aparatów do pomiarów metodą przepływową podany jest w pracy Aima<sup>(92)</sup>.

### *Metoda punktów wrzenia i punktów rosy*

Oznaczanie metodą punktów wrzenia i punktów rosy polega na pomiarze ciśnienia w funkcji temperatury. Diagram  $P - x - y$  wyznacza się w oparciu o punkty wrzenia i punkty rosy, które odczytuje się z linii przecięcia na diagramie  $P - V$ . Ciecz o znanym składzie ulega dekompresji do ciśnienia pary nasyconej. Układ znajduje się wtedy w punkcie wrzenia. Dalsze rozprężania powoduje odparowanie próbki odpowiadające punktowi rosy. Aparaty pomiarowe oraz dokładny opis sposobu wyznaczania diagramu  $P - x - y$  w oparciu o diagram  $P - V$  został podany w pracy Malanowskiego<sup>(89)</sup> i Aima<sup>(92)</sup>.

### *Metoda transpiracyjna*

Metoda ta polega na przepuszczaniu znanej ilości gazu obojętnego przez roztwór badanego roztworu. Gaz obojętny po przejściu przez roztwór nasycony jest parami, które są w równowadze z roztworem. Pary oddzielone od gazu obojętnego ulegają skropleniu i są ważone. Skład pary analizowany jest chromatograficznie. Typowym układem pomiarowym jest układ Linka i Hali<sup>(109)</sup>. Przegląd zestawów pomiarowych jest podany również w pracy Aima<sup>(92)</sup>.

### *Metoda chromatograficzna*

Metoda chromatograficzna stosowana jest przede wszystkim do wyznaczania aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Metodą chromatografii gazowej wyznaczana jest tylko temperatura i skład obu faz, natomiast ciśnienie obliczane jest w oparciu o wielkości zmierzone. Między innymi metoda chromatograficzna była stosowana przez Shawa i Andersona<sup>(110)</sup>, Matteoliego i Leporiego<sup>(111)</sup> oraz Yokoyamę<sup>(112)</sup>.

### *Metoda izopiesticzna*

Metoda izopiesticzna stosowana jest w przypadku mieszanin składających się tylko z jednego lotnego składnika. Układ do badania równowagi ciecz-para składa się z dwóch cel, przy czym w jednej z nich znajduje się roztwór badanego składnika, a w drugiej roztwór składnika odniesienia w tym samym rozpuszczalniku. Obie cele mają ze sobą kontakt. Po usunięciu powietrza i zamknięciu układu, układ doprowadzany jest do stanu równowagi. Rozpuszczalnik powoli destyluje między tymi dwiema celami, aż do momentu gdy aktywności substancji rozpuszczonych są takie same. Skład równowagowy wyznaczany jest poprzez ważenie roztworów. Aparatura oraz procedura pomiarowa metodą izopiesticzną zostały szczegółowo opisane w pracy Bareły i Buchowskiego<sup>(113)</sup>.

## 5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5.1. Wybór metody doświadczalnej

Do oznaczania równowagi ciecż-para zarówno dla ciśnień niższych jak i wyższych od ciśnienia atmosferycznego, jako metodę doświadczalną postanowiono zastosować metodę ebulliometryczną. Za metodą ebulliometryczną przemawiało to, że jest ona stosunkowo prosta w zastosowaniu, pozwala na uzyskanie wyników w dość krótkim czasie, a dokładność pomiarów otrzymanych tą metodą nie różni się praktycznie od dokładności metody statycznej, uważanej powszechnie za najdokładniejszą. Przy wyborze metody do projektowanych badań dla ciśnień niższych od ciśnienia atmosferycznego dodatkowo brano pod uwagę fakt, że metodą ebulliometryczną zmierzono wcześniej wiele innych równowag ciecż-para. Pomiary obecnie projektowane, łącznie z pomiarami wcześniejszymi mogą stanowić jednorodny materiał doświadczalny, który może być wykorzystany do dalszych rozważań.

### 5.2. Substancje

Benzen, metylobenzen, etylobenzen, n-propylobenzen, izopropylobenzen, n-butylobenzen, 1,2-dwumetylobenzen, 1,4-dwumetylobenzen, 1,2,4-trójmetylobenzen, cykloheksan, metylocykloheksan, n-heptan, n-oktan, trans-dekalina, n-dekan i chinolina oczyszczone były przez Z.D. Chemipan. Według analizy chromatograficznej dostarczonej łącznie z substancjami, substancje te zawierały mniej niż 0.1% zanieczyszczeń. Substancje przechowywano nad sitami molekularnymi 5A, a bezpośrednio przed pomiarem destylowane były nad sodu w celu usunięcia resztek wody.

Woda użyta do pomiarów została specjalnie oczyszczona. Dwukrotnie destylowaną wodę gotowano przez 3 godziny z nadmanganianem potasu w środowisku zasadowym, a następnie powtórnie dwukrotnie destylowano. Ostatnią destylację przeprowadzono po zakwaszeniu kwasem siarkowym.

### 5.3. Pomiary równowagi ciecż-para pod niskimi ciśnieniami

Pomiary równowagi ciecż-para dla niskich ciśnień zostały wykonane metodą ebulliometryczną opracowaną przez Rogalskiego<sup>(114)</sup>.

Informacje otrzymane z doświadczenia przeprowadzonego tą metodą to: równowagowe ciśnienie i temperatura oraz sumaryczny skład próbki. Równowagowy skład fazy ciekłej obliczany jest w oparciu o bilans materiałowy procesu zachodzącego w komorze równowagowej ebulliometru.

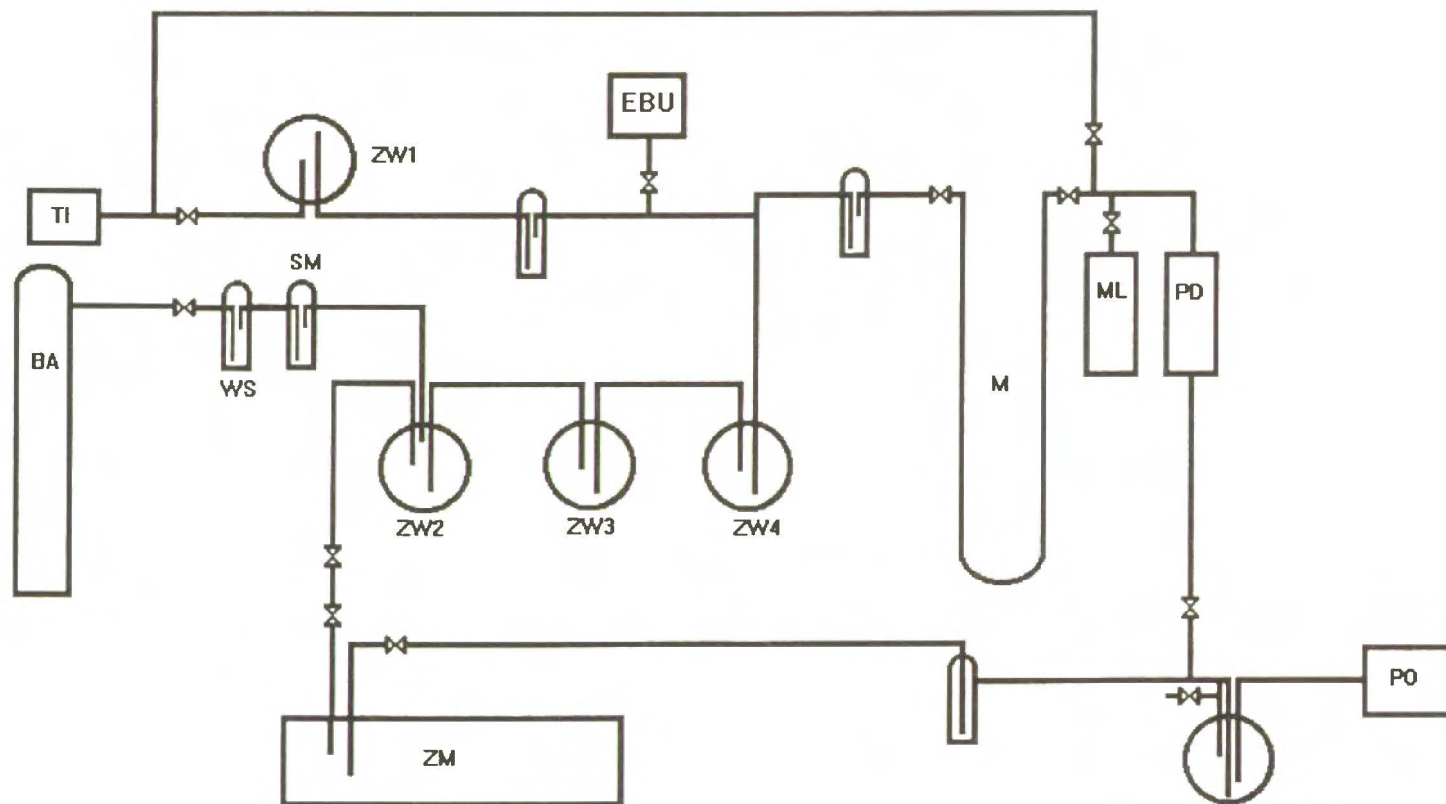
#### 5.3.1. Układ pomiarowy, metodyka pomiaru i określanie składu równowagowego

##### *Układ pomiarowy*

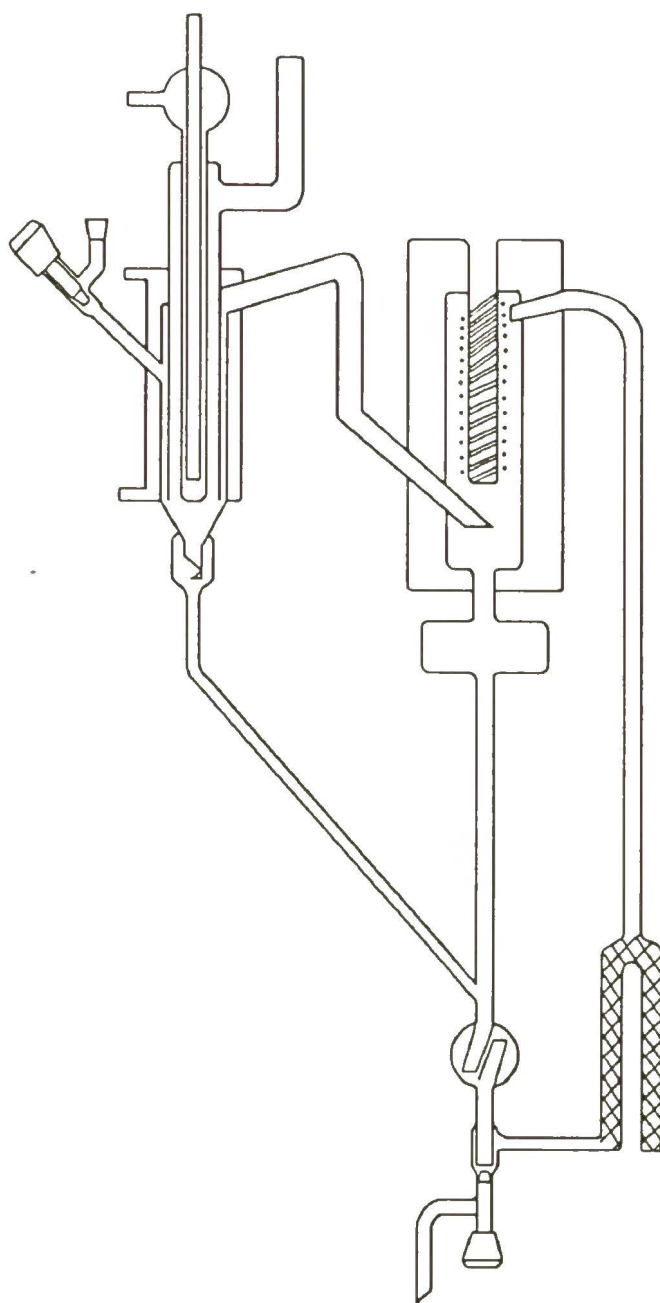
Układ pomiarowy stosowany do badań, przedstawiony jest na rysunku 2. Ebulliometr (EBU), w przypadku obecnych pomiarów był to ebulliometr Rogalskiego-Malanowskiego<sup>(115)</sup> (schemat ebulliometru znajduje się na rysunku 3), dołączony jest do układu manostatującego. Podstawowymi elementami układu manostatującego są zbiorniki wyrównawcze (ZW1-4), każdy o objętości 5 dm<sup>3</sup> oraz stalowy zbiornik (ZM) o objętości około 80 dm<sup>3</sup>. Zastosowana konstrukcja układu manostatującego zapewnia stabilizację ciśnienia z dokładnością do  $\pm 3$  Pa. Zbiorniki wyrównawcze (ZW1-4) oraz zbiornik (ZM) połączone są z jednej strony z układem próżniowym, w skład którego wchodzi pompa olejowa (PO) i pompa dyfuzyjna (PD), z drugiej zaś strony połączone są z butlą ze sprężonym azotem (BA). Takie połączenie powoduje, że łatwa jest regulacja ciśnienia w układzie. Azot doprowadzany do układu, przepuszczany jest przez warstwę waty szklanej (WS) oraz sita molekularne (SM) w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych i śladów wody.

Ciśnienie mierzono manometrem firmy Texas Instruments typ 144-01 (TI), kalibrowanym przez porównanie wskazań z manometrem rtęciowym (M). Zero miernika ciśnienia porównywano ze wskazaniem próżniomierza McLeoda (ML).

Temperaturę mierzono termometrem firmy Systemtechnik AB typu S1228. Dokładność pomiaru temperatury wynosiła  $\pm 0.01$ K.



Rysunek 2. Układ do pomiarów równowagi ciecż-para pod niskimi ciśnieniami



**Rysunek 3.** Ebuliometr Rogalskiego - Malanowskiego<sup>(115)</sup>

### *Badanie przebiegu powierzchni $P - T - x$*

Wyznaczanie powierzchni  $P - T - x$  w całym zakresie stężeń można prowadzić w warunkach izotermicznych bądź izobarycznych. W ramach niniejszej pracy pomiary przeprowadzono w warunkach izotermicznych, dlatego ograniczę się do opisu metodyki pomiaru prowadzonego właśnie w tych warunkach. W pierwszym etapie wyznaczana jest dla stałej temperatury  $T$  połowa krzywej  $P - x$ , a w drugim pozostała jej część.

Bezpośrednio przed pomiarem wprowadzany jest do ebulliometru jeden ze składników badanej mieszaniny. Ilość wprowadzonego składnika określona jest wagowo. W układzie manostatującym ustalane jest następnie ciśnienie, na poziomie takim, aby temperatura osiągnęła wartość dla której zamierzamy zbadać równowagę cieczo-pary. Następnie do ebulliometru wprowadzany jest drugi składnik, którego ilość określana jest również wagowo. Po wprowadzeniu drugiego składnika temperatura zmienia się. Aby temperatura powróciła do wartości początkowej należy zmienić ciśnienie w układzie manostatującym. Po osiągnięciu wymaganej wartości temperatury i po ustaleniu się równowagi, co zajmuje około pół godziny, odczytywane są wartości temperatury i ciśnienia. Dodawanie kolejnych porcji składnika drugiego, regulowanie ciśnienia w układzie manostatującym, a następnie odczytywanie równowagowych wartości ciśnienia i temperatury powtarzane jest aż do momentu wyznaczenia połowy krzywej  $P - x$ . Drugą część krzywej wyznacza się analogicznie; do ebulliometru zawierającego czysty drugi składnik dodawane są porcje składnika pierwszego.

### *Określanie składu równowagowego*

W trakcie pomiarów wyznaczany jest sumaryczny skład próbki. Skład ten nie jest równy równowagowemu składowi fazy ciekłej, ponieważ w ebulliometrze w trakcie pomiarów następuje rozdział cieczy wyjściowej na ciecz i parę. Równowagowy skład fazy ciekłej obliczany jest w oparciu o bilans materiałowy procesu zachodzącego w komorze równowagowej ebulliometru:

$$q_s = x_r c + y_r p \quad (5.3.1)$$



gdzie:

- $q_s$  - całkowity skład mieszaniny wyjściowej
- $x_r, y_r$  - składy równowagowe cieczy i pary
- $c, p$  - molowe ilości cieczy i pary odniesione do 1 mola mieszaniny wyjściowej

Z bilansu materiałowego wynika, że skład cieczy jest następujący:

$$x_r = q_s \frac{1 + f}{1 + k f} \quad (5.3.2)$$

gdzie:

$$f = \frac{p}{c} \quad (5.3.3)$$

$$k = \frac{y_r}{x_r} \quad (5.3.4)$$

Współczynnik  $f$ , określający stosunek ilości pary do cieczy, jest wielkością charakterystyczną dla przyrządu i zależy od szybkości obiegu faz, nie zależy od rodzaju substancji i temperatury. Dla stosowanej w pomiarach szybkości kroplowania wynoszącej 20 kropli na 10 sekund współczynnik  $f$  równy jest 0.05. Do obliczania współczynnika  $k$  konieczna jest znajomość składów współistniejących faz. Skład fazy parowej oblicza się stosując metodę Barkera<sup>(83)</sup> i zależność na  $x_r$ . Dokładny opis określania składu równowagowego znajduje się w pracy doktorskiej Rogalskiego<sup>(114)</sup>.

### 5.3.2. Wyniki pomiarów równowag ciecż-para pod niskimi ciśnieniami

Wyznaczono równowagi ciecż-para w temperaturze 373.15 K dla układów etylobenzenu z metylobenzenem, n-propylobenzenem, izopropylobenzenem, n-butylobenzenem, 1,2-dwumetylobenzenem, 1,4-dwumetylobenzenem, 1,2,4-trójmetylobenzenem, metylocykloheksanem, n-heptanem, n-oktanem oraz w temperaturze 393.15 K dla układów chinoliny z butylobenzenem, trans-dekalina i n-dekanem. Wyniki pomiarów<sup>(116), (117)</sup> przedstawione są w tabelach 1 i 2.

Zmierzone wartości prężności par układów dwuskładnikowych skorelowano równaniem Redlicha-Kistera (3.5.52) stosując metodę najmniejszych kwadratów. Obliczenia przeprowadzono z uwzględnieniem niedoskonałości fazy parowej. Objętości molowe ekstrapolowane z danych literaturowych, oraz drugie współczynniki wirialne estymowane metodą Tsonopoulou<sup>(18), (19)</sup> użyte do obliczeń znajdują się w tabeli 3. Obliczone wartości współczynników aktywności przedstawione są w tabelach 1 i 2. Otrzymane wartości stałych równania Redlicha-Kistera łącznie ze średnim standardowym odchyleniem ciśnienia podane są w tabeli 4. Średnie odchylenie standardowe ciśnienia obliczano ze wzoru:

$$s(P) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P^{\text{exp}} - P^{\text{obl}})^2}{n - m}} \quad (5.3.5)$$

gdzie:

$n$  - liczba punktów doświadczalnych

$m$  - liczba stałych

Na rysunku 4 wykreślone zostały przebiegi nadmiarowej energii Gibbsa ( $G^E$ ) dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny}. Dla tych układów  $G^E$  jest bardzo mała i wzrasta wraz ze wzrostem liczby podstawników pierścienia aromatycznego. Dla układów {etylobenzen + metylo-, lub + n-propylo-, lub + izopropylo-, lub n-butylobenzen}  $G^E$  jest ujemna, natomiast dla układów {etylobenzen + 1,2-dwumetylo-, lub 1,2,4-trójmetylobenzen} przyjmuje wartości

dotąd. Układ {etylobenzen + 1,4-dwumetylobenzen} można uznać za układ prawie doskonały. Dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny} z jednym alkilowym podstawnikiem  $G^E$  maleje wraz ze wzrostem różnicy w długości łańcucha alkilowego podstawnika.

Przebiegi nadmiarowej energii Gibbsa ( $G^E$ ) dla układów {etylobenzen + metylocykloheksan, lub n-heptan, lub n-oktan} przedstawione są na rysunku 5. Dla tych układów  $G^E$  jest znacznie większa niż dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny}; jest zawsze dodatnia.

$G^E$  w funkcji stężenia dla układów {chinolina + n-dekan, lub trans-dekalina, lub n-butylobenzen} przedstawione są na rysunku 6. Dla tych układów  $G^E$  rośnie wraz ze wzrostem różnicy w budowie cząsteczek tworzących mieszaninę.

**Tabela 1.** Prężności pary dla układów etylobenzenu z wybranymi węglowodorami aromatycznymi, alifatycznymi i cyklicznymi w temperaturze 373.15 K.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x etylobenzen + (1-x) metylobenzen</b>			
0.0000	74.172	0.992	1.000
0.0639	71.562	0.993	1.000
0.1493	68.109	0.994	1.000
0.2521	63.947	0.996	1.000
0.3606	59.583	0.997	0.999
0.4602	55.595	0.998	0.998
0.5683	51.159	0.999	0.998
0.6655	47.442	0.999	0.997
0.7554	43.851	1.000	0.996
0.8596	39.715	1.000	0.994
0.9461	36.329	1.000	0.993
1.0000	34.257	1.000	0.992
<b>x etylobenzen + (1-x) n-propylobenzen</b>			
0.0000	16.629	0.999	1.000
0.0554	17.582	0.999	1.000
0.1460	19.161	0.999	1.000
0.2493	20.986	0.999	1.000
0.3413	22.606	0.999	1.000
0.4443	24.431	1.000	1.000
0.4866	25.186	1.000	1.000
0.5390	26.109	1.000	1.000
0.7523	29.817	1.000	0.999
0.8435	31.444	1.000	0.999
0.9496	33.336	1.000	0.999
1.0000	34.257	1.000	0.999

Tabela 1. c.d.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x etylobenzen + (1-x) izopropylobenzen</b>			
0.0000	20.666	0.993	1.000
0.0674	21.550	0.994	1.000
0.1578	22.766	0.995	1.000
0.2547	24.077	0.996	1.000
0.3455	25.305	0.997	0.999
0.4508	26.754	0.998	0.999
0.5525	28.106	0.999	0.998
0.6539	29.488	0.999	0.997
0.7536	30.844	1.000	0.996
0.8554	32.249	1.000	0.995
0.9554	33.622	1.000	0.994
1.0000	34.257	1.000	0.993
<b>x etylobenzen + (1-x) n-butylobenzen</b>			
0.0000	7.454	0.981	1.000
0.0522	8.778	0.983	1.000
0.1392	11.027	0.986	1.000
0.2373	13.618	0.989	0.999
0.3335	16.177	0.992	0.998
0.4403	19.066	0.994	0.996
0.5451	21.896	0.996	0.994
0.6493	24.770	0.998	0.992
0.7436	27.313	0.999	0.990
0.8553	30.321	1.000	0.986
0.9591	33.134	1.000	0.983
1.0000	34.257	1.000	0.981

Tabela 1. c.d.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x etylobenzen + (1-x) 1,2-dwumetylobenzen</b>			
0.0000	26.463	1.006	1.000
0.0406	26.777	1.005	1.000
0.1487	27.649	1.004	1.000
0.2497	28.448	1.003	1.000
0.4544	30.051	1.002	1.001
0.4964	30.349	1.001	1.001
0.5495	30.760	1.001	1.002
0.6508	31.582	1.001	1.002
0.7557	32.389	1.000	1.003
0.8504	33.117	1.000	1.004
0.9422	33.817	1.000	1.005
1.0000	34.257	1.000	1.006
<b>x etylobenzen + (1-x) 1,4-dwumetylobenzen</b>			
0.0000	32.053	1.000	1.000
0.0503	32.161	1.000	1.000
0.1603	32.404	1.000	1.000
0.2466	32.595	1.000	1.000
0.3465	32.817	1.000	1.000
0.4510	33.055	1.000	1.000
0.5463	33.254	1.000	1.000
0.6530	33.500	1.000	1.000
0.7534	33.720	1.000	1.000
0.8508	33.927	1.000	1.000
0.9536	34.155	1.000	1.000
1.0000	34.257	1.000	1.000

Tabela 1. c.d.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x etylobenzen + (1-x) 1,2,4-trójmetylobenzen</b>			
0.0000	11.751	1.027	1.000
0.0442	12.740	1.025	1.000
0.2372	17.148	1.016	1.002
0.3424	19.548	1.012	1.003
0.4412	21.492	1.008	1.005
0.5404	24.029	1.006	1.008
0.5502	24.244	1.005	1.008
0.6486	26.415	1.003	1.011
0.7476	28.615	1.002	1.015
0.8516	30.927	1.001	1.020
0.9534	33.208	1.000	1.025
1.0000	34.257	1.000	1.027
<b>x etylobenzen + (1-x) metylocykloheksan</b>			
0.0000	98.686	1.228	1.000
0.0661	94.862	1.196	1.001
0.1646	89.256	1.154	1.006
0.2556	84.004	1.120	1.013
0.3572	78.174	1.088	1.027
0.4593	72.163	1.062	1.044
0.5069	69.275	1.051	1.054
0.5716	65.245	1.038	1.069
0.6671	59.016	1.023	1.096
0.7718	51.846	1.011	1.130
0.9572	37.772	1.000	1.207
1.0000	34.257	1.000	1.228

Tabela 1. c.d.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x etylobenzen + (1-x) n-heptan</b>			
0.0000	106.106	1.332	1.000
0.0637	102.185	1.286	1.001
0.1588	96.367	1.225	1.007
0.2598	90.191	1.170	1.020
0.3622	83.839	1.123	1.038
0.4569	77.788	1.088	1.062
0.5675	70.368	1.055	1.097
0.6695	63.066	1.032	1.137
0.7613	55.980	1.016	1.180
0.8589	47.771	1.006	1.234
0.9511	39.187	1.001	1.294
1.0000	34.257	1.000	1.329
<b>x etylobenzen + (1-x) n-oktan</b>			
0.0000	46.821	1.253	1.000
0.0831	46.472	1.221	1.001
0.1552	46.096	1.194	1.004
0.2540	45.467	1.158	1.012
0.3489	44.732	1.125	1.025
0.4590	43.705	1.090	1.047
0.5520	42.671	1.064	1.074
0.5605	42.568	1.061	1.076
0.6641	41.187	1.037	1.116
0.7641	39.587	1.019	1.167
0.9677	35.157	1.000	1.318
1.0000	34.257	1.000	1.350



**Tabela 2.** Preżności pary dla układów chinoliny z wybranymi węglowodorami aromatycznymi, alifatycznymi i cyklicznymi w temperaturze 393.15 K.

x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x chinolina + (1-x) n-butylobenzen</b>			
0.0000	15.777	1.666	1.000
0.0712	14.997	1.535	1.003
0.1671	13.989	1.393	1.016
0.2889	12.724	1.258	1.047
0.3788	11.768	1.183	1.080
0.4798	10.661	1.119	1.126
0.5133	10.277	1.102	1.143
0.5619	9.709	1.080	1.170
0.6751	8.261	1.041	1.242
0.7681	6.883	1.019	1.310
0.9610	3.539	1.000	1.473
1.0000	2.729	1.000	1.509
<b>x chinolina + (1-x) trans-dekalina</b>			
0.0000	15.357	2.968	1.000
0.0591	14.910	2.537	1.005
0.1640	14.155	2.022	1.033
0.2784	13.365	1.665	1.092
0.3751	12.671	1.455	1.165
0.4656	11.981	1.308	1.259
0.5277	11.457	1.228	1.340
0.5874	10.913	1.465	1.432
0.6940	9.715	1.081	1.636
0.7775	8.433	1.038	1.831
0.9650	3.858	1.001	2.308
1.0000	2.725	1.000	2.380

Tabela 2. c.d.

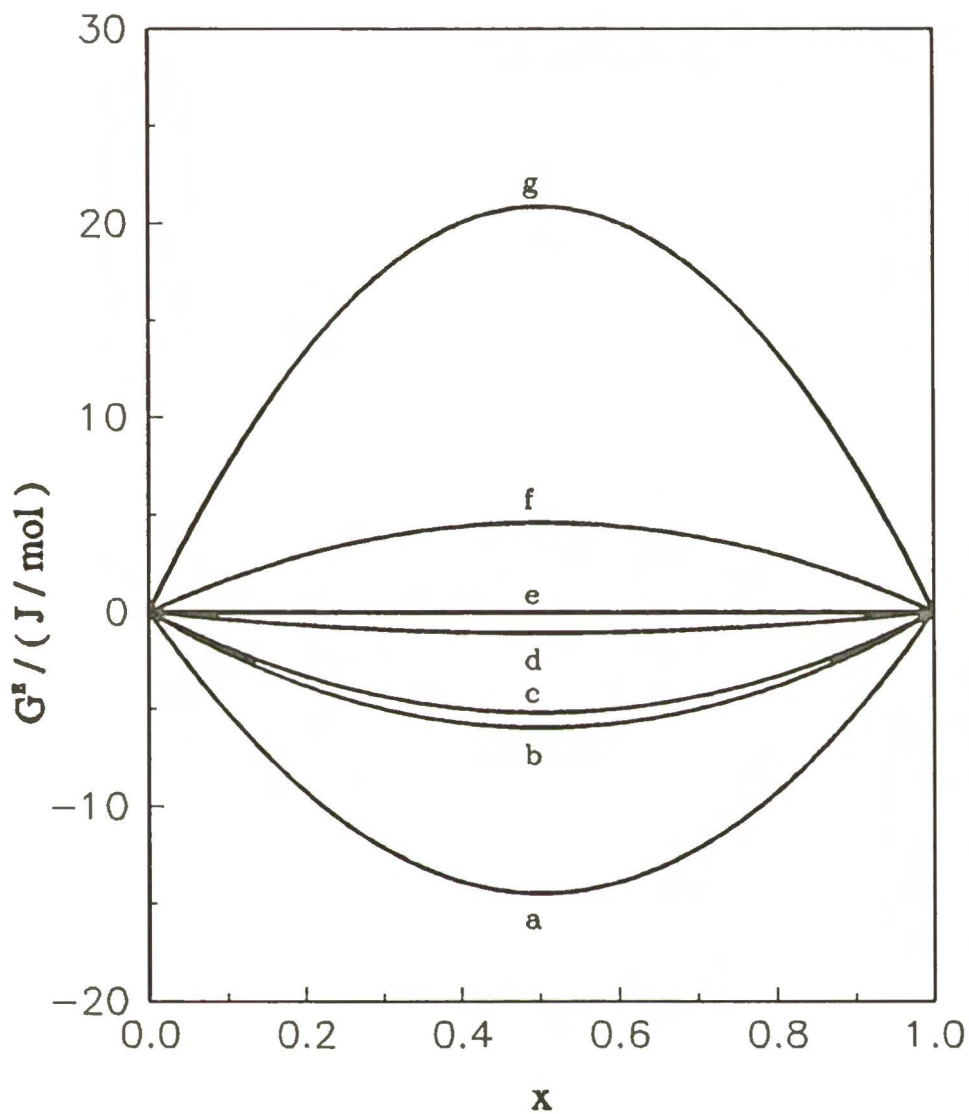
x	P / kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>x chinolina + (1-x) n-dekan</b>			
0.0000	20.174	3.455	1.000
0.0472	19.657	3.053	1.003
0.1754	18.329	2.331	1.037
0.2620	17.530	2.009	1.081
0.3758	16.463	1.687	1.173
0.5216	15.264	1.383	1.381
0.5765	14.779	1.293	1.498
0.6866	13.618	1.152	1.826
0.7791	12.188	1.071	2.230
0.8778	9.339	1.020	2.825
1.0000	2.728	1.000	3.793

Tabela 3. Objętości molowe czystych składników oraz drugie współczynniki wirialne obliczone metodą Tsonopoulou.

	$V_i$	$B_{ii}$	$B_{ii}$
	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
etylobenzen (1)	132	-1779	
metylobenzen	116	-1276	-1505
n-propylobenzen	151	-2394	-2063
izopropylobenzen	150	-2224	-1988
n-butylobenzen	168	-3221	-2390
1,2-dwumetylobenzen	131	-1891	-1832
1,4-dwumetylobenzen	134	-1861	-1818
1,2,4-trójmetylobenzen	148	-2565	-2131
metylocykloheksan	139	-1309	-1519
n-heptan	161	-1511	-1638
n-oktan	178	-2086	-1936
chinolina (1)	128	-2064	
n-butylobenzen	170	-2742	-2560
trans-dekalina	173	-2661	-2755
n-dekan	215	-3153	-3078

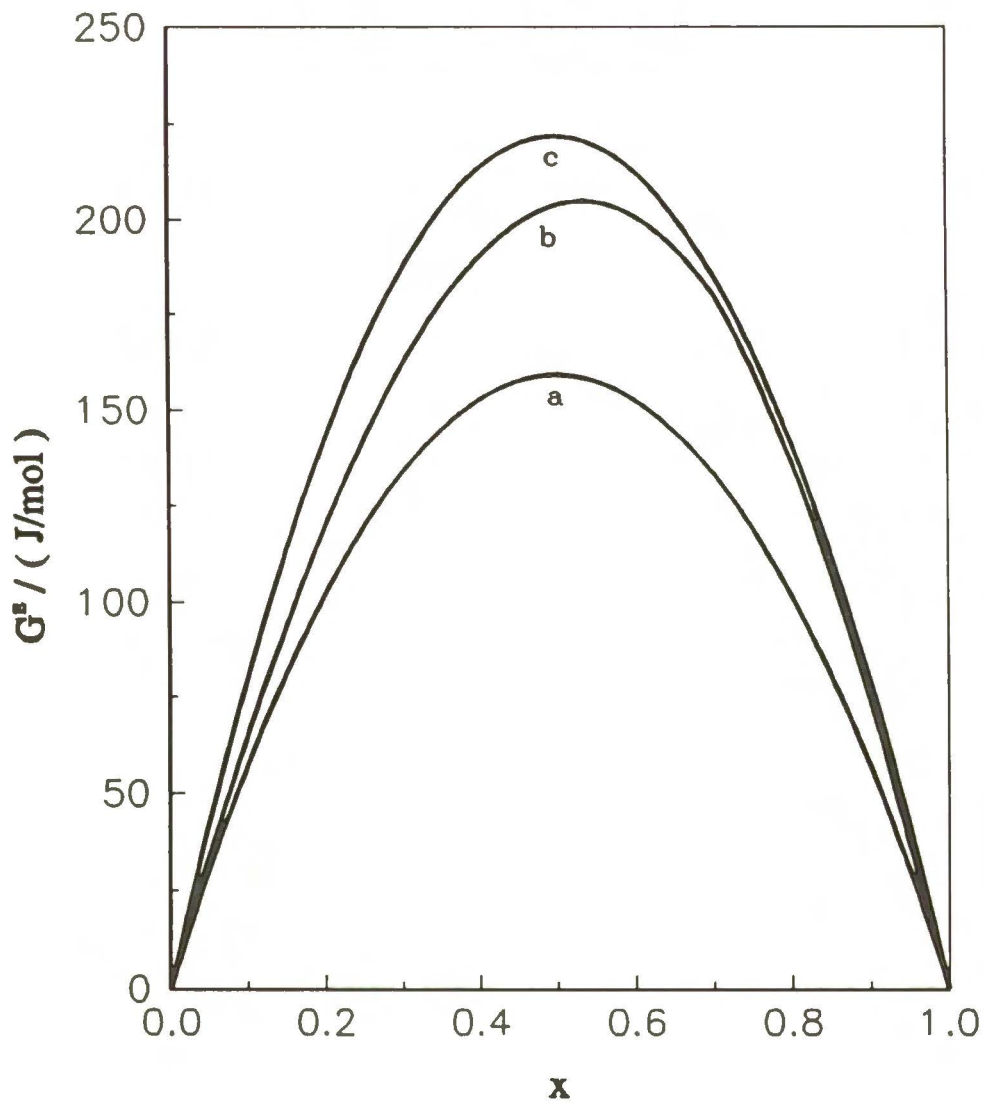
**Tabela 4.** Parametry równania Redlicha-Kistera oraz średnie standardowe odchylenie ciśnienia  $s(P)$ .

	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s(P)/kPa$
etylobenzen +					
metylobenzen	-0.0077				0.034
n-propylobenzen	-0.0014				0.021
izopropylobenzen	-0.0067				0.013
n-butylobenzen	-0.0187				0.034
1,2-dwumetylobenzen	0.0059				0.012
1,4-dwumetylobenzen	0.0004				0.003
1,2,4-trójmetylobenzen	0.0269				0.020
metylocykloheksan	0.2051				0.034
n-heptan	0.2859	-0.0011			0.004
n-oktan	0.2626	0.0372			0.001
chinolina +					
n-butylobenzen	0.4610	-0.0496	-	-	0.013
trans-dekalina	0.9929	-0.0626	-0.0152	-0.0478	0.011
n-dekan	1.2909	0.1154	-0.0045	-0.0688	0.023



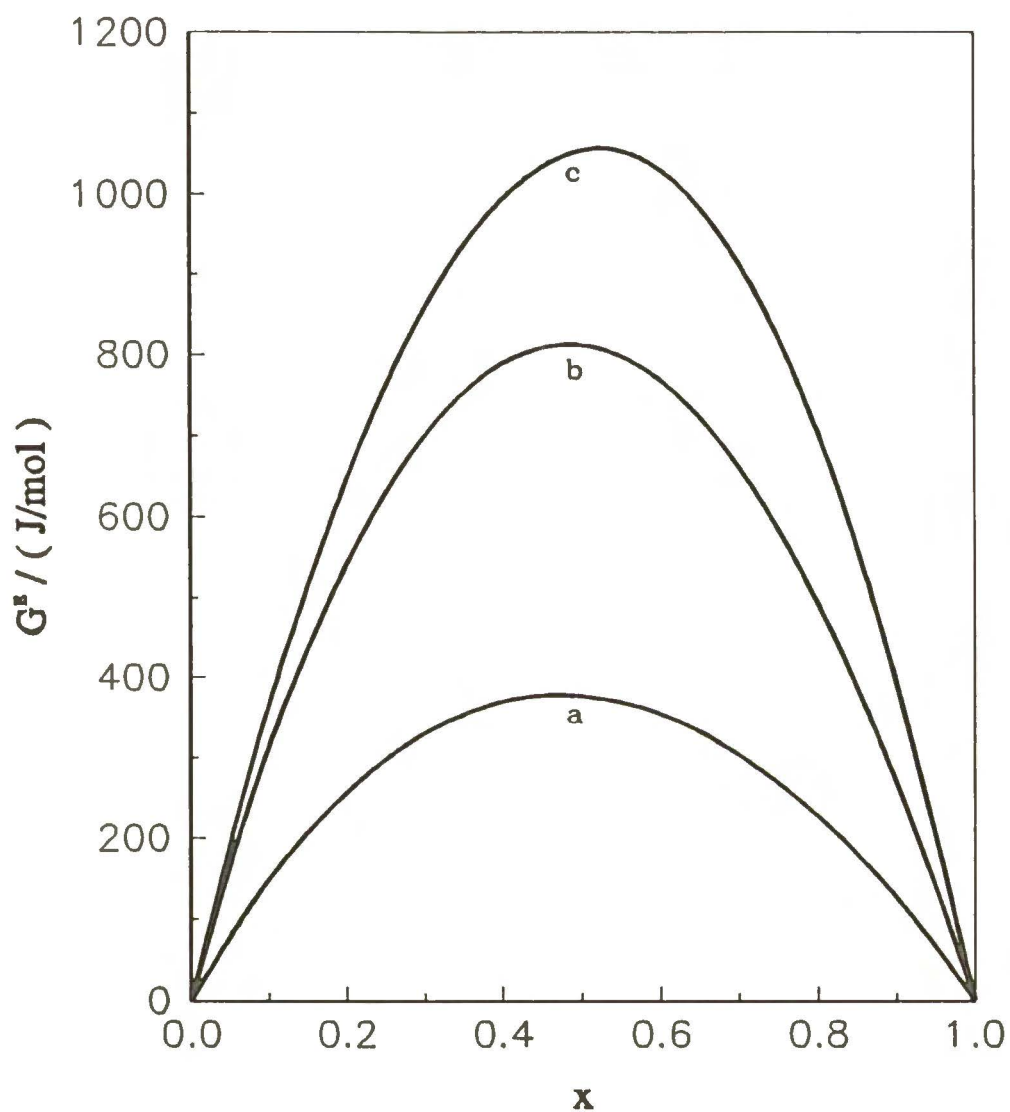
**Rysunek 4.** Molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa w 373.15 K dla układów { x etylobenzen + (1-x) alkilobenzen }

- a - n-butylobenzen
- b - metylobenzen
- c - izopropylobenzen
- d - n-propylobenzen
- e - 1,4-dwumetylobenzen
- f - 1,2-dwumetylobenzen
- g - 1,2,4-trójmetylobenzen



**Rysunek 5.** Molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa w 373.15 K dla układów { x etylobenzen + (1-x) cykloalkan lub alkan}

- a - metylocykloheksan
- b - n-oktan
- c - n-heptan



Rysunek 6. Molowa nadmiarowa swobodna energia Gibbsa w 393.15 K dla układów { x chinolina + (1-x) alkilobenzen lub cykloalkan lub alkan }

- a - n-butylbenzen
- b - trans-dekalina
- c - n-dekan

#### 5.4. Pomiary równowagi ciecż-para pod podwyższonym ciśnieniem

W ramach niniejszej pracy został zbudowany układ pomiarowy do badania równowagi ciecż-para w zakresie ciśnień od 0.1 do 3.0 MPa. Opracowana została również metodyka pomiarów.

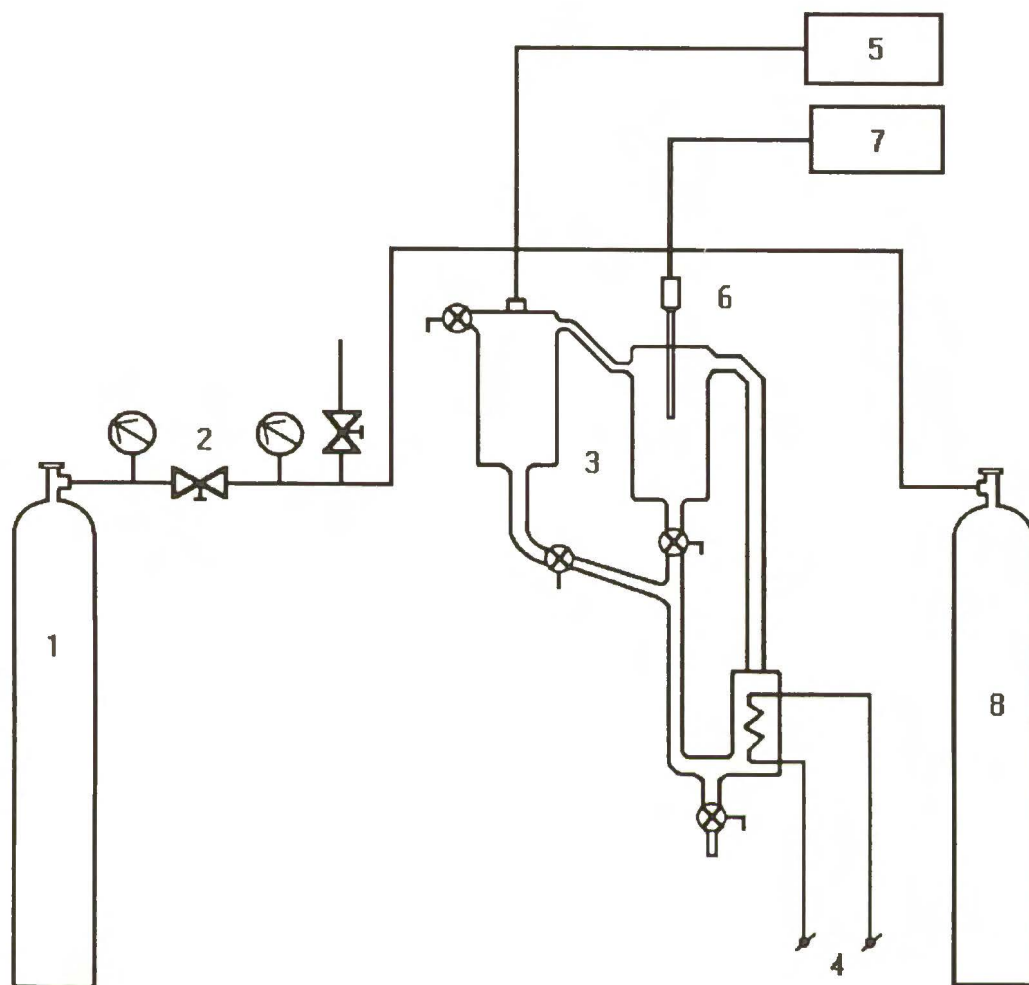
Uruchomiona obecnie metoda pomiarowa pozwala na oznaczanie pełnych danych równowagi ciecż-para, tzn: równowagowego ciśnienia, temperatury i składu fazy ciekłej i fazy parowej.

##### 5.4.1. Układ pomiarowy

Układ pomiarowy, zbudowany dla potrzeb projektowanych pomiarów równowagi ciecż-para, przedstawiony jest na rysunku 7. Zasadniczym elementem układu pomiarowego jest stalowy ebulliometr (3). Ebulliometr podłączony jest do układu ciśnieniowego. Podstawowym elementem układu ciśnieniowego jest zbiornik wyrównawczy (8), który stabilizuje ciśnienie w układzie. Funkcję zbiornika wyrównawczego spełnia stalowa butla o pojemności około 50 dm<sup>3</sup> (standardowa butla po azocie). Zbiornik wyrównawczy (8) połączony jest z jednej strony z butlą z azotem (1), która pełni rolę źródła zadawanego ciśnienia (w pomiarach zastosowano azot, bowiem z danych literaturowych wynikało, że rozpuszczalność azotu w substancjach, które zamierzano badać, jest na tyle mała w zakresie ciśnień do 3 MPa, że nie wpływa w istotny sposób na pomiary równowagi ciecż-para), z drugiej zaś strony połączony jest z atmosferą. Układ zaworów (2) pozwala na łatwe regulowanie ciśnienia w układzie. Elementy układu pomiarowego 1, 2, 3, 5, 8 połączone są miedzianymi rurkami, których średnica wynosi 8 mm.

Do pomiarów ciśnienia użyto miernika ciśnienia firmy RUSKA seria 6000 o dokładności odczytu  $\pm 10$  Pa (5 na rysunku 7). Temperatura mierzona była przy pomocy termometru Systemtechnik AB typu S1228 o dokładności odczytu  $\pm 0.01$ K (7 na rysunku 6).





**Rysunek 7.** Układ do pomiarów równowagi ciecz-para pod podwyższonym ciśnieniem

1. butla z azotem
2. układ zaworów regulujących ciśnienie w układzie
3. stalowy ebuliometr
4. stabilizowane źródło prądu
5. miernik ciśnienia
6. czujka termometryczna
7. termometr
8. zbiornik manostatujący

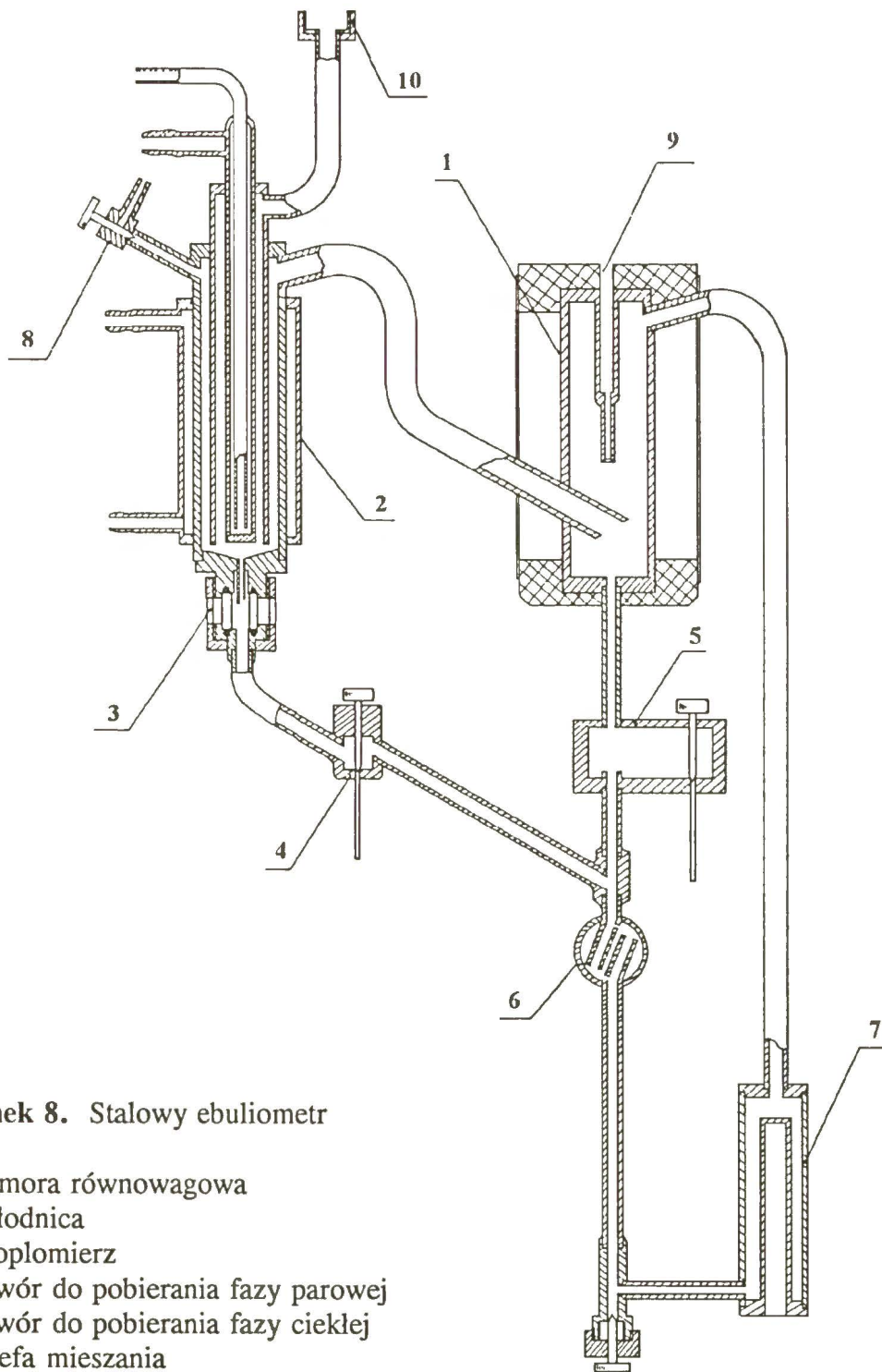
#### 5.4.2. Konstrukcja ebulliometru

Ebulliometr do pomiarów pod ciśnieniem powyżej atmosferycznego, zbudowany w ramach tej pracy, przedstawiony jest na rysunku 8. Ebulliometr ten jest wersją szklanego ebulliometru Rogalskiego-Malanowskiego<sup>(115)</sup> umożliwiającego pobieranie próbek fazy ciekłej i fazy parowej, przystosowaną do pomiarów równowagi ciecz-para pod wysokimi ciśnieniami. W stosunku do szklanego ebulliometru, geometria obecnie zbudowanego przyrządu pozostała praktycznie niezmienną.

Ebulliometr został zbudowany prawie całkowicie ze stali. Wyjątek stanowi kroplomierz (3). Aby możliwa była kontrola przepływu kondensatu w ebulliometrze, kroplomierz został zbudowany ze szkła grubościennego (grubość zastosowanego szkła wynosi 5 mm). Kroplomierz wytrzymuje ciśnienie do 5 MPa.

Do wprowadzania oraz pobierania próbek zostały specjalnie zaprojektowane zawory (4), (5) i (8). Zawór (4) służący do pobierania próbki fazy parowej oraz zawór (5) służący do pobierania próbki fazy ciekłej, zaprojektowane zostały w taki sposób, aby zminimalizować objętość martwą ebulliometru. Zawory te stanowią jednocześnie zbiorniki fazy ciekłej i parowej. Głowice zaworów zrobione są ze stali kwasoodpornej. Zawór (8) służy do wprowadzania próbek do ebulliometru.

W ebulliometrze zastosowano inny sposób izolowania komory równowagowej (1) niż to miało miejsce w szklanym ebulliometrze. Komora równowagowa ebulliometru (1) została otoczona płaszczem izolacyjnym, którego zadaniem było zapobieganie stratom ciepła do otoczenia. Płaszcz izolacyjny to nałożona bezpośrednio na komorę równowagową warstwa waty izolacyjnej o grubości 4 cm. Komora równowagowa wraz z watą została dodatkowo obudowana pudełkiem stalowym. Zastosowany płaszcz izolacyjny jest w zupełności wystarczający, co sprawdzono umieszczając między watą a pudełkiem stalowym grzałkę i badając jak zmienia się temperaturowa równowagowa heptanu wraz ze zmianą temperatury w obszarze między watą a stalowym pudełkiem. Nie zaobserwowano żadnego wpływu na równowagowe ciśnienie  $P$  oraz temperaturę  $T$ .



**Rysunek 8.** Stalowy ebuliometr

1. komora równowagowa
2. chłodnica
3. kroplomierz
4. zawór do pobierania fazy parowej
5. zawór do pobierania fazy ciekłej
6. strefa mieszania
7. grzejnik pompki Cottrella
8. zawór do wprowadzania próbek do ebuliometru
9. gniazdo termometryczne
10. podłączenie ebuliometru do układu ciśnieniowego

Inaczej niż to miało miejsce w szklanym ebuliometrze rozwiązano aktywację powierzchni grzejnika pompki Cottrella (7). Grzejnik pompki Cottrella jest bardzo istotnym elementem ebuliometru. To właśnie w nim następuje zainicjowanie przepływu dwufazowego w ebuliometrze. Zastosowanie aktywacji na ściankach grzejnika znacznie ułatwia proces łańcuchowego wrzenia pęcherzykowego, które uważane jest za najkorzystniejsze dla pracy ebuliometru. Ze względu na materiał, z którego zbudowany został ebuliometr, aktywacja wewnętrznej strony powierzchni stalowego grzejnika została osiągnięta poprzez pokrycie tej powierzchni szeregiem równomiernych wgłębień.

W stosunku do szklanego ebuliometru niezmieniona została konstrukcja chłodnicy. Konstrukcja chłodnicy zastosowana w ebuliometrze Rogalskiego-Malanowskiego pozwala bowiem na skraplanie całej masy pary bez zakłóceń ogólnego kierunku i możliwości przepływu.

Sposób dostarczania ciepła do pompki Cottrella pozostał również taki sam. Zastosowano grzałkę pierścieniową z ogrzewanymi obydwoma powierzchniami, która umożliwia równomierne ogrzewanie pompki Cottrella (7).

### **5.4.3. Metodyka pomiarów**

#### *Badanie przebiegu krzywej $P - T$*

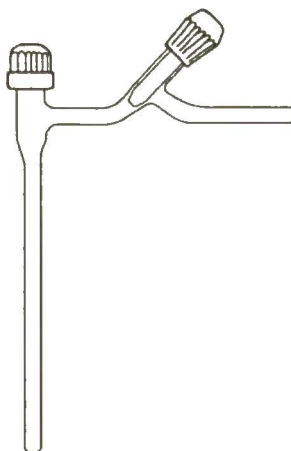
Bezpośrednio przed pomiarem wprowadzano do ebuliometru czystą substancję. Napelnianie ebuliometru odbywało się pod ciśnieniem atmosferycznym, przy pomocy szklanej strzykawki. Minimalna objętość cieczy wynosiła 50 ml. Następnie do układu ciśnieniowego doprowadzano azot, zadając w ten sposób ciśnienie. Gdy ciśnienie w układzie osiągnęło wymagany poziom, włączane było grzanie pompki Cottrella. Po ustaleniu się równowagi odczytywano temperaturę oraz ciśnienie. Następnie badano "plateau" pracy ebuliometru obserwując wpływ natężenia prądu przykładanego do grzałki pompki Cottrella na temperaturę i ciśnienie. Dla każdego punktu doświadczalnego określano zakres natężenia prądu, w którym temperatura i ciśnienie pozostawały stałe i nie zmieniały się wraz ze zmianą natężenia prądu.

Powtarzając operację zmiany ciśnienia, badania "plateau" i odczytu wartości temperatury i ciśnienia, wyznaczono krzywą prężności pary dla czystej substancji.

#### *Badanie przebiegu powierzchni $P - T - x - y$*

Do ebulliometru, w którym znajdowała się czysta substancja wprowadzano drugi składnik. Próbkę do ebulliometru wprowadzano przy pomocy metalowej wykalibrowanej strzykawki ponieważ dodawanie substancji odbywało się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. Aby objętość próbki w czasie pomiaru była zawsze taka sama, przed wprowadzeniem nowej próbki taka sama ilość cieczy, którą miała być wprowadzona, usuwana była z ebulliometru. Po ustaleniu się równowagi odczytywano temperaturę oraz ciśnienie, a następnie pobierane były próbki fazy ciekłej i parowej. Okres ustalenia się równowagi wynosił około 1 godziny.

Do pobierania próbek fazy ciekłej oraz parowej używano specjalnie zaprojektowane szklane naczynko (rysunek 9). Tuż przed pobraniem próbek, z naczynka tego usuwane było powietrze, a następnie naczynko było wymrażane ciekłym azotem.



**Rysunek 9.** Naczynko do pobierania próbek z ebulliometru

Skład fazy ciekłej oraz parowej oznaczany był metodą chromatografii gazowej. Dla każdego badanego układu dwuskładnikowego wyznaczana była krzywa kalibracyjna. Błąd oznaczania składu metodą chromatografii gazowej wynosił 0.002 - 0.005 ułamka molowego.

Do mieszaniny dodawano następnie kolejne porcje drugiego składnika i powtarzając wyżej wymienione czynności wyznaczano pozostałe punkty powierzchni  $P - T - x - y$ .

Podczas badania przebiegu powierzchni  $P - T - x - y$  natężenie prądu przykładanego do grzałki pompki Cottrella było takie jak dla substancji niżej wrzącej w temperaturze pomiaru.

#### 5.4.4. Wyniki pomiarów równowagi ciecz-para pod podwyższonym ciśnieniem

##### 5.4.4.1. Wyniki pomiarów testujących poprawność działania ebulliometru

###### *Pomiary prężności pary dla czystych substancji*

W ramach sprawdzania działania ebulliometru wyznaczono prężności par czystego n-heptanu, benzenu, cykloheksanu i wody. Wyniki pomiarów znajdują się w tabeli 5.

Prężności par wyznaczone obecnie porównano z wartościami obliczonymi przy użyciu parametrów równania Wagnera<sup>(27)</sup>, rekomendowanymi przez McGary<sup>(28)</sup>. Średnie odchylenie standardowe ciśnienia w badanym zakresie temperatur wynosiło dla benzenu 0.5 kPa, n-heptanu 0.2 kPa, cykloheksanu 0.5 kPa oraz wody 0.4 kPa. Na rysunkach 10-13 przedstawiono odchylenia wartości prężności zmierzonych od wartości obliczonych dla poszczególnych punktów eksperymentalnych. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się lekki wzrost odchylenia od wartości obliczonych, co spowodowane jest prawdopodobnie zwiększeniem się rozpuszczalności gazu w cieczy. Wzrost odchylenia jest całkowicie przypadkowy. Podczas gdy dla benzenu i cykloheksanu odchylenie to jest dodatnie, dla wody jest ujemne.

W oparciu o zmierzone prężności par dla benzenu i n-heptanu obliczone zostały entalpie parowania, które następnie zostały porównane z danymi literaturowymi (Mayer i Svoboda<sup>(31)</sup>). Zgodność obliczonych entalpii parowania z literaturowymi wynosiła około 1%. Dla pomiarów prężności par czystych substancji, stabilność temperatury wynosiła  $\pm 0.01$  K, a stabilność ciśnienia  $\pm 0.1$  kPa.

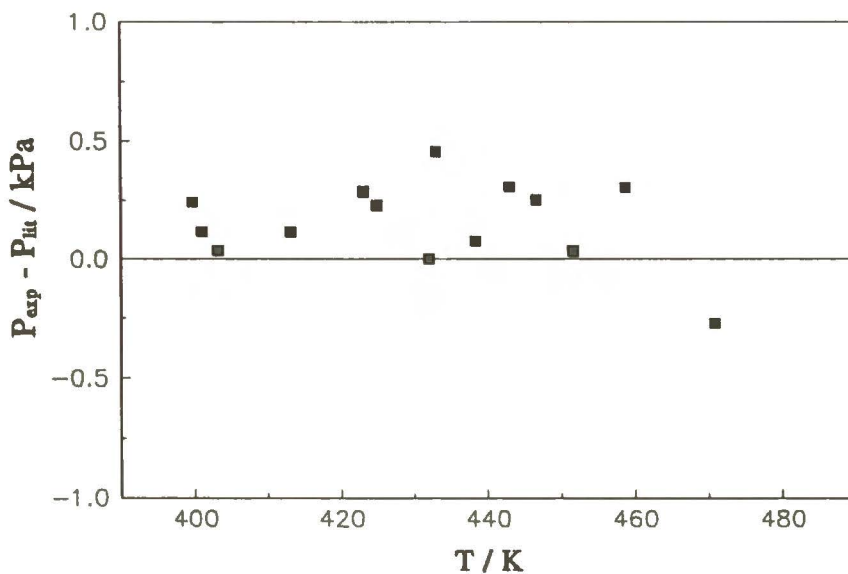
**Tabela 5.** Prężności par dla czystych: n-heptanu, benzenu, cykloheksanu i wody.

<b>T / K</b>	<b>P / kPa</b>
<b>n-heptan</b>	
399.76	217.0
400.98	223.5
403.17	235.7
413.16	298.5
423.14	373.3
424.93	388.0
432.06	451.0
433.08	461.1
438.44	514.0
443.08	564.0
446.68	605.0
451.72	666.0
458.87	761.0
470.94	943.0
<b>benzen</b>	
383.38	235.9
384.90	245.0
393.14	300.3
398.95	344.0
403.14	379.3
413.15	473.2
419.74	543.0
423.15	583.3
427.71	639.0
433.16	711.6
435.50	743.0
441.96	840.0
447.89	936.0
453.37	1031.0

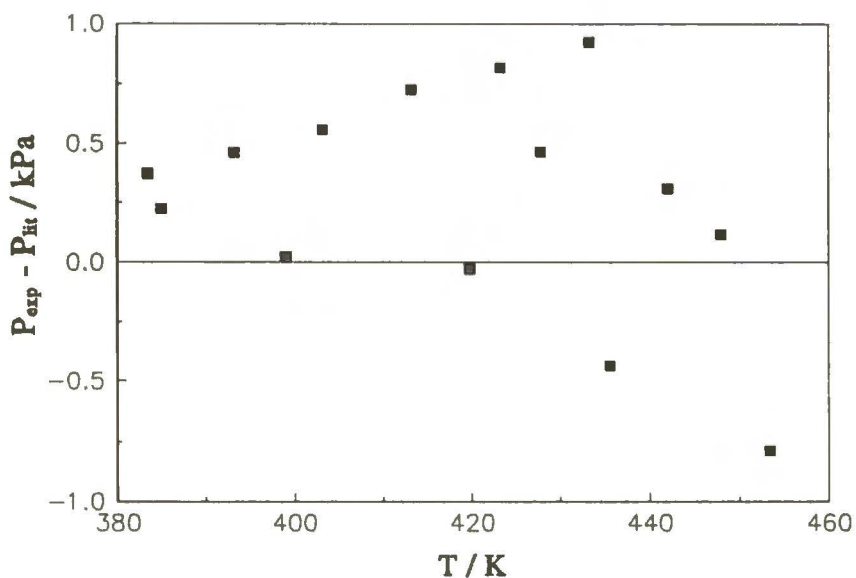
Tabela 5. c.d.

T / K	P / kPa
<b>cykloheksan</b>	
373.42	176.3
383.15	226.3
393.15	288.6
403.16	362.8
413.15	450.6
423.15	553.5
433.15	672.9
<b>woda</b>	
382.67	141.0
388.47	170.8
394.48	207.0
399.68	243.1
403.89	276.0
408.43	315.5
413.47	364.4
418.40	418.2
423.49	480.0
433.55	624.0
443.60	800.0

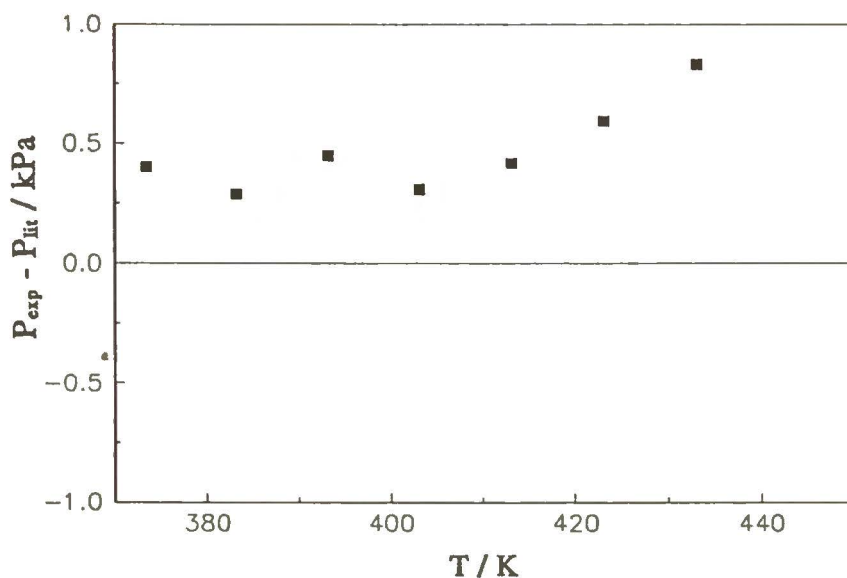




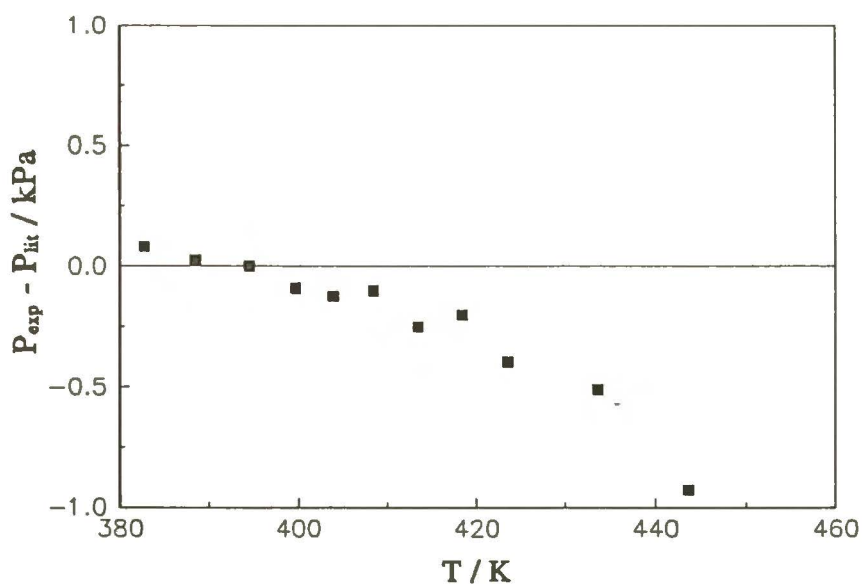
Rysunek 10. Różnica między wartościami prężności pary n-heptanu zmierzonymi obecnie  $P_{exp}$  i obliczonymi z równania Wagnera<sup>(27), (28)</sup>  $P_{lit}$ .



Rysunek 11. Różnica między wartościami prężności pary benzenu zmierzonymi obecnie  $P_{exp}$  i obliczonymi z równania Wagnera<sup>(27), (28)</sup>  $P_{lit}$ .



Rysunek 12. Różnica między wartościami prężności pary cykloheksanu zmierzonymi obecnie  $P_{exp}$  i obliczonymi z równania Wagnera<sup>(27), (28)</sup>  $P_{lit}$ .



Rysunek 13. Różnica między wartościami prężności pary wody zmierzonymi obecnie  $P_{exp}$  i obliczonymi z równania Wagnera<sup>(27), (28)</sup>  $P_{lit}$ .

### *Pomiar równowagi ciecz-para dla układu dwuskładnikowego*

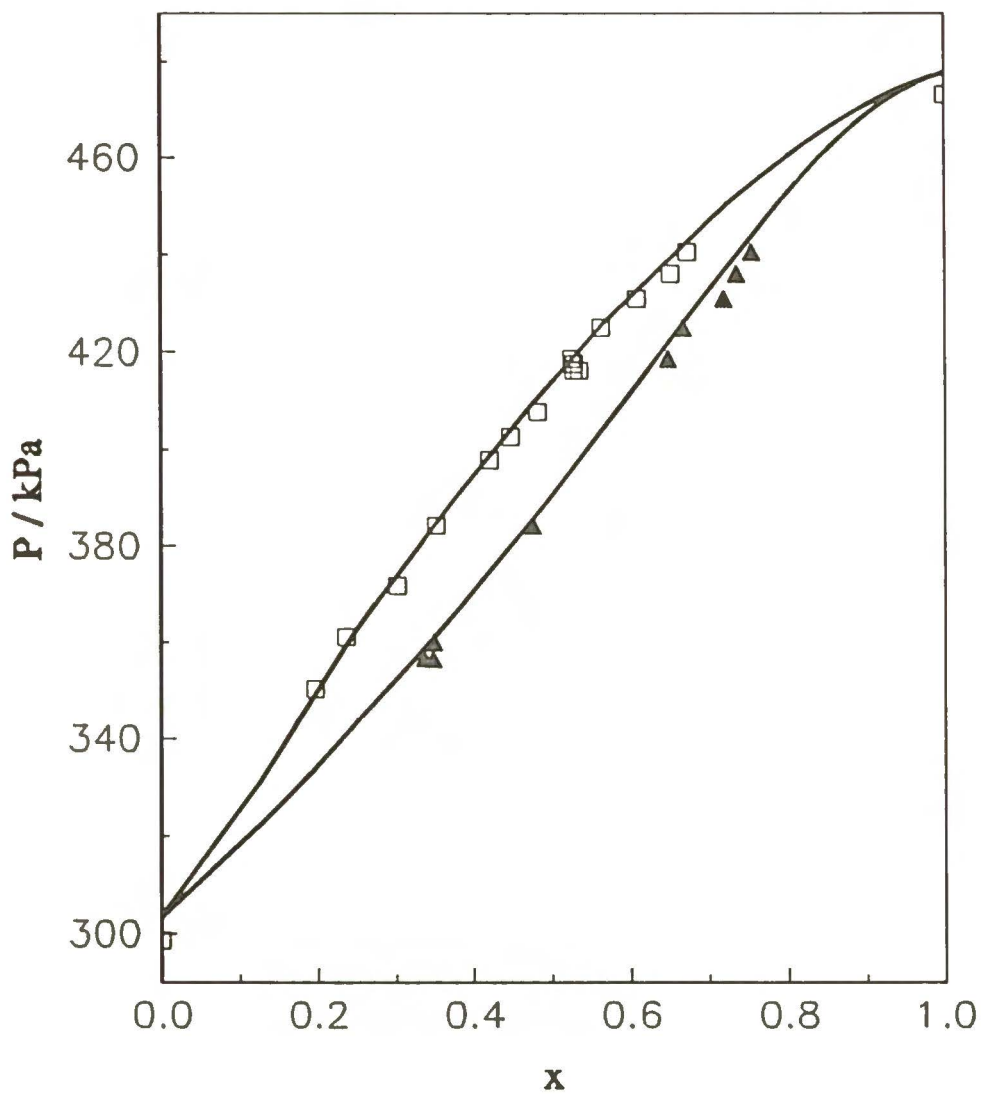
W ramach testowania działania ebulliometru wyznaczona została również równowaga ciecz-para dla układu benzen + n-heptan dla temperatury 413.15 K. Wyniki eksperymentalne znajdują się w tabeli 6.

Wyniki eksperymentalne porównano z danymi Butchera i Ramasubramaniana<sup>(118)</sup>. Dane eksperymentalne leżą poniżej danych literaturowych (rysunek 14) czego przyczyną jest różnica prężności par czystych składników. Wartości prężności par, zmierzone obecnie dla temperatury 413.15 K są niższe od literaturowych o około 5 kPa. Jak widać z rysunku 13 dokładność oznaczania składu fazy ciekłej jest większa niż w przypadku fazy parowej.

Stabilność temperatury wynosiła  $\pm 0.04$  K, a ciśnienia  $\pm 0.3$  kPa. Różnica temperatur wrzenia składników mieszaniny benzen + n-heptan wynosi 18 K i jest przyczyną mniejszej stabilności temperatury i ciśnienia, a co za tym idzie mniejszej dokładności oznaczania składów fazy parowej.

**Tabela 6.** Równowaga cieczo-para w układzie { x benzen + (1-x) n-heptan } w temperaturze 413.15 K.

P / kPa	x	y
350.2	0.1972	—
356.5	—	0.3480
356.7	—	0.3362
360.0	—	0.3488
361.0	0.2365	—
371.7	0.3016	—
384.2	0.3516	0.4748
397.8	0.4200	—
402.6	0.4468	—
407.7	0.4811	—
418.6	0.5252	0.6476
416.3	0.5273	—
417.5	0.5287	—
416.2	0.5346	—
425.0	0.5633	0.6671
430.9	0.6083	0.7192
436.0	0.6513	0.7351
440.6	0.6731	0.7536



Rysunek 14. Równowaga ciecż-para dla układu  $\{x$  benzen  $+ (1-x)$  n-heptan $\}$  w 413.15K

- - korelowane dane Butchera i Ramasubramaniana <sup>(118)</sup>
- - własne dane eksperymentalne dla ciecży
- ▲ - własne dane eksperymentalne dla pary

#### 5.4.4.2. Wyniki pomiarów równowagi ciecz-para dla układu benzen + cykloheksan

Dla układu benzen + cykloheksan wyznaczono równowagi ciecz-para w temperaturach: 403.15, 413.15 i 423.15 K. Wyniki pomiarów<sup>(19)</sup> przedstawione są w tabeli 7. Podczas pomiarów stabilność temperatury wynosiła  $\pm 0.01$  K, a ciśnienia  $\pm 0.1$  kPa.

Każda ze zmierzonych izoterm została skorelowana równaniem Redlicha-Kistera (równanie 3.5.52). Obliczenia przeprowadzono z uwzględnieniem niedoskonałości fazy parowej. Użyte do obliczeń objętości molowe ekstrapolowane z danych literaturowych, oraz drugie współczynniki wirialne estymowane metodą Tsonopoulou<sup>(18), (19)</sup>, znajdują się w tabeli 8. Otrzymane wartości stałych równania Redlicha-Kistera łącznie ze średnim standardowym odchyleniem ciśnienia (równanie 5.3.5) podane są w tabeli 9.

W zakresie temperatur objętym pomiarami układ benzen + cykloheksan tworzy azeotrop. Analogicznie jak dla zakresu niskich temperatur, równowaga ta charakteryzuje się tym, że w całym zakresie stężeń skład fazy parowej niewiele różni się od składu fazy ciekłej (rysunek 15 a-c). Jakościowo obecnie zmierzone równowagi ciecz-para są więc zgodne z danymi pochodzącymi z zakresu niskich temperatur.

W celu sprawdzenia zgodności termodynamicznej otrzymanych wyników pomiarów wielkości opisujących równowagę ciecz-para:

1. zbadano konsystencję wewnętrzną danych

Przeprowadzono redukcję danych  $P - T - x$ , a następnie obliczono skład fazy parowej i porównano go z doświadczalnie wyznaczonym składem pary. Dla każdej zmierzonej izotermy, wartości średniego standardowego odchylenia składu fazy parowej mieszczą się w granicy błędu metody chromatograficznego oznaczania składu, a więc wyznaczone w ramach tej pracy wyniki opisujące równowagę ciecz-para są konsystentne wewnętrznie.

2. porównano wartości entalpii nadmiarowej w temperaturze 413.15 K wyznaczone na drodze pomiarów kalorymetrycznych i obliczone w oparciu o dane równowagi ciecz-para.

W literaturze, kalorymetryczne dane entalpii nadmiarowej dla układu benzen + cykloheksan nie występują powyżej 393.15 K. Wartości entalpii nadmiarowej  $H^E$  w temperaturze 413.15 K zostały wyznaczone w wyniku ekstrapolacji danych literaturowych<sup>(120)</sup>, przy założeniu stałości  $C_p^E$ .

Dla tych samych składów jak w przypadku ekstrapolacji, wyznaczono w oparciu o zmierzone obecnie dane równowagi ciecż-para, wartości entalpii nadmiarowej.

W tym celu przeprowadzono następujące obliczenia:

- dla temperatur 403.15, 413.15 i 423.15 K w każdym punkcie doświadczalnym zostały wyznaczone współczynniki aktywności oraz nadmiarowa energia Gibbsa  $G^E$ . Współczynniki aktywności wyznaczone były z uwzględnieniem niedoskonałości fazy parowej (równanie 3.5.32). Wartości drugich współczynników wirialnych obliczane były metodą Tsonopoulosa
- w wyniku interpolacji równaniem Redlicha-Kistera eksperymentalnych wartości  $G_m^E$  wyznaczono w temperaturach 403.15 i 423.15 K nadmiarowe wartości energii Gibbsa
- w oparciu o wartości nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa w temperaturach 403.15 i 423.15 K wyznaczono wartości entalpii nadmiarowej zgodnie z równaniem 3.5.132.

Na rysunku 16 przedstawiono entalpię nadmiarową obliczoną w wyniku ekstrapolacji kalorymetrycznych danych doświadczalnych i obliczoną w oparciu o dane równowagi ciecż-para. Dla każdego ze składów, wartości ekstrapolowane i obliczone z danych VLE różnią się nieznacznie, np. dla składu  $x_{benzen} = 0.5493$  wartość entalpii nadmiarowej obliczona w wyniku ekstrapolacji kalorymetrycznych danych literaturowych wynosi 526 J/mol, a obliczona w oparciu o dane VLE wynosi 575 J/mol, co stanowi 10% błąd wyznaczenia entalpii nadmiarowej. Biorąc pod uwagę dokładność pomiarów kalorymetrycznych, można uznać, że występuje wręcz ilościowa zgodność wartości wyznaczonych z danych VLE z wartościami ekstrapolowanymi z danych kalorymetrycznych.

Tabela 7. Równowaga ciecż-para w układzie { x benzen + (1-x) cykloheksan }.

P / kPa	x	y	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<b>T = 403.15 K</b>				
372.1	0.0991	0.1178	1.173	1.001
382.2	0.2266	0.2541	1.148	1.005
387.3	0.3091	0.3348	1.124	1.013
391.2	0.3785	0.3998	1.103	1.023
393.9	0.4533	0.4704	1.080	1.038
395.8	0.5332	0.5441	1.058	1.059
396.3	0.5774	0.5791	1.047	1.073
396.4	0.5917	0.5866	1.043	1.078
396.4	0.6307	0.6291	1.035	1.092
395.4	0.7228	0.7137	1.018	1.129
387.6	0.8770	0.8670	1.003	1.199
<b>T = 413.15 K</b>				
462.0	0.0996	0.1164	1.162	1.001
474.1	0.2226	0.2503	1.135	1.005
480.2	0.3086	0.3343	1.112	1.013
484.9	0.3761	0.3981	1.093	1.022
488.4	0.4506	0.4683	1.074	1.035
490.9	0.5307	0.5407	1.054	1.054
491.7	0.5833	0.5834	1.042	1.068
491.7	0.5938	0.5890	1.040	1.072
492.0	0.6335	0.6295	1.033	1.084
490.6	0.7308	0.7169	1.017	1.120
482.7	0.8827	0.8685	1.003	1.187
<b>T = 423.15 K</b>				
567.3	0.0984	0.1156	1.151	1.001
581.4	0.2198	0.2461	1.125	1.005
588.6	0.3063	0.3316	1.104	1.012
594.7	0.3727	0.3948	1.087	1.020
599.4	0.4521	0.4685	1.068	1.033
602.3	0.5326	0.5420	1.050	1.050
603.4	0.5769	0.5775	1.041	1.062
603.5	0.5920	0.5862	1.038	1.066
604.3	0.6381	0.6304	1.030	1.079
602.9	0.7256	0.7201	1.017	1.109
594.2	0.8785	0.8698	1.003	1.171

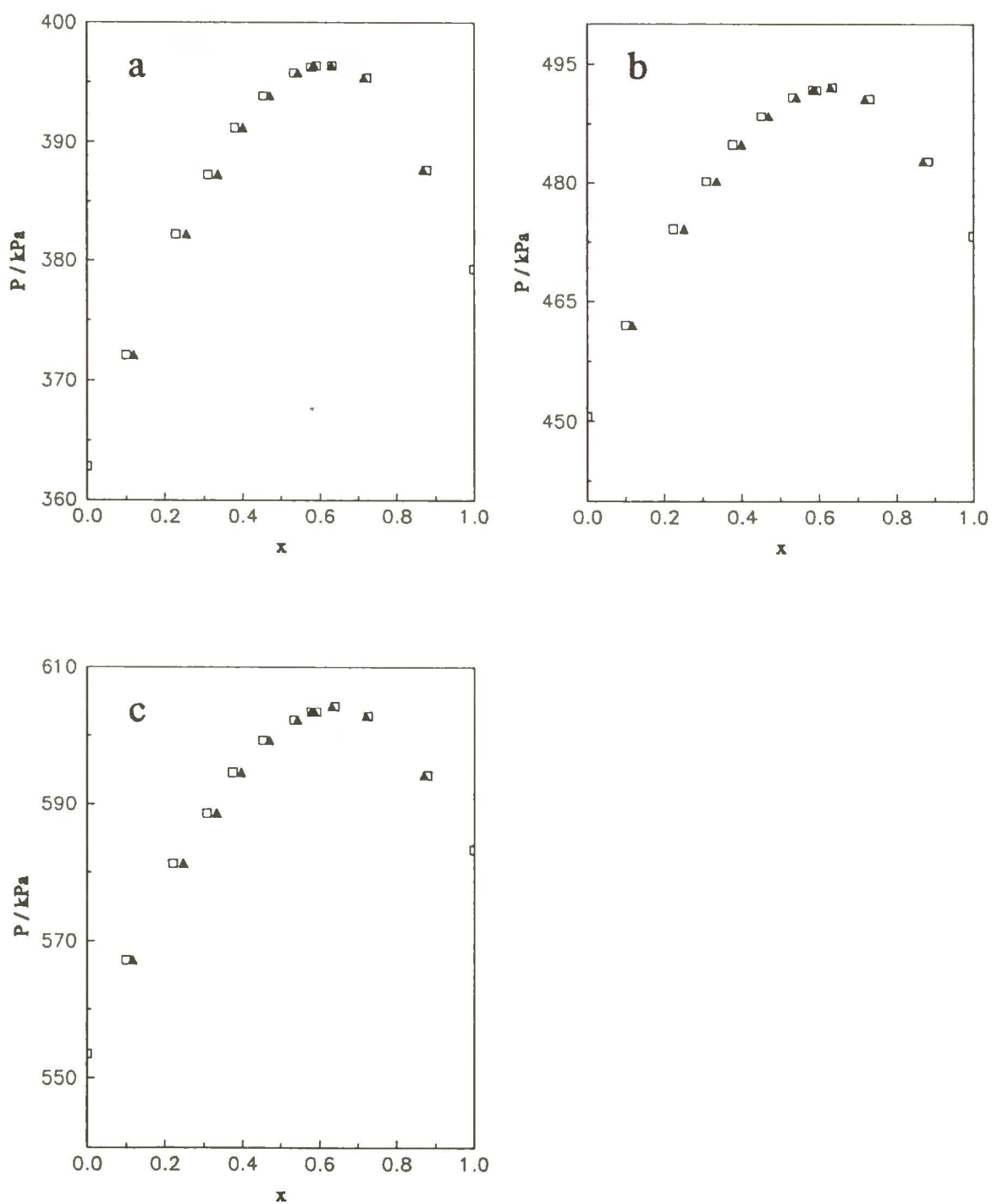


**Tabela 8.** Objętości molowe czystych składników oraz drugie współczynniki wirialne obliczone metoda Tsonopoulosa dla układu benzen (1) + cykloheksan (2).

<b>T</b>	$\underline{V_1}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\underline{V_2}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\underline{B_{11}}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\underline{B_{22}}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\underline{B_{12}}$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
403.15	101	122	-723	-814	-768
413.15	102	124	-684	-770	-726
423.15	103	125	-648	-729	-688

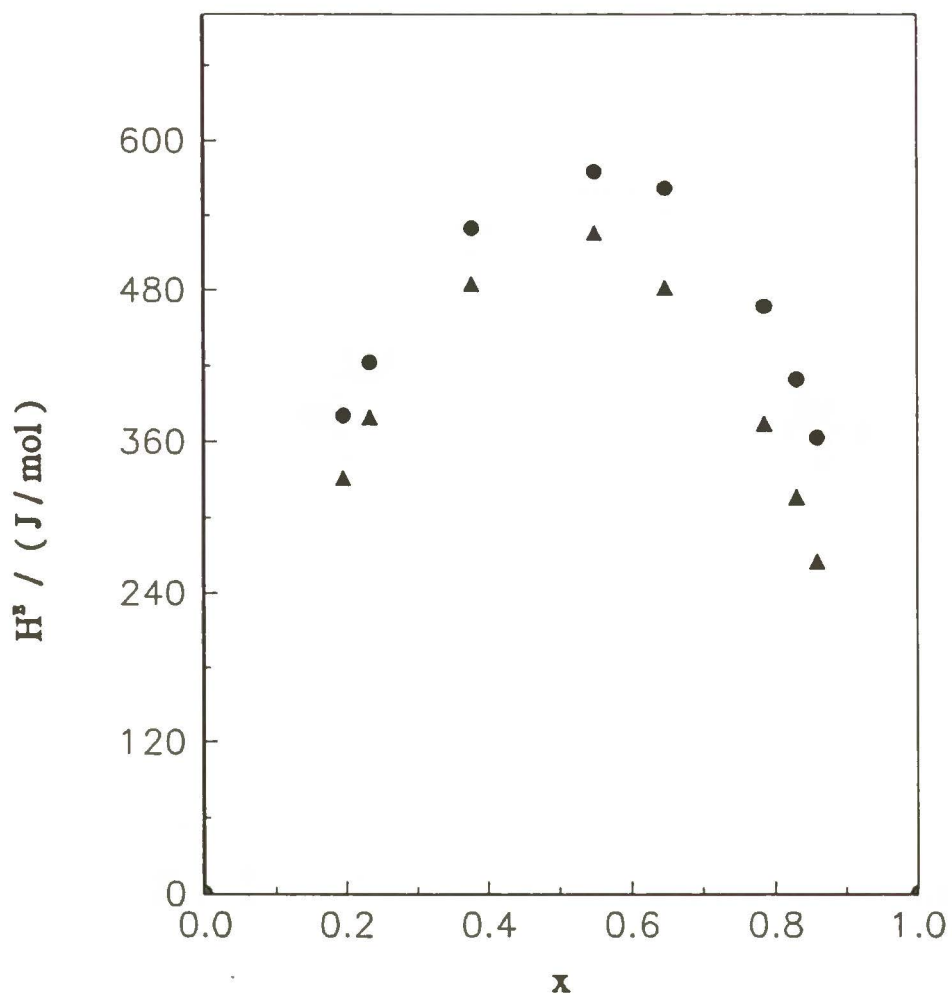
**Tabela 9.** Parametry równania Redlicha-Kistera oraz średnie standardowe odchylenia ciśnienia s(P).

<b>T</b>	$A_0$	$A_1$	$A_2$	s(P) / kPa
403.15	0.226546	0.031683	-0.033788	.285
413.15	0.208684	0.028760	-0.019224	.225
423.15	0.194395	0.026954	-0.016306	.360



**Rysunek 15.** Równowaga ciecż-para dla układu { x benzen + (1-x) cykloheksan}  
 a: 403.15 K, b: 413.15 K, c: 423.15 K.

- - dane eksperymentalne dla ciecży
- ▲ - dane eksperymentalne dla pary



Rysunek 16. Molowa nadmiarowa entalpia  $H^E$  w temperaturze 413.15 K dla układu { x benzen + (1-x) cykloheksan }

- ▲ - wartości ekstrapolowane z danych kalorymetrycznych
- - wartości obliczone w oparciu o zmierzone w ramach tej pracy równowagi ciecż-para

## 6. NOWA ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA W RÓWNANIU UNIQUAC

Przy wyprowadzaniu równania UNIQUAC, jednym z głównych przyjętych założeń było, że energia oddziaływania między składnikami mieszaniny nie zmienia się wraz z temperaturą. W związku z tym założeniem parametry energetyczne równania UNIQUAC wyznaczone w wyniku redukcji danych równowagi ciecż-para w pewnej temperaturze  $T^*$  powinny odtwarzać dane w innych temperaturach. Dokładność takiego odtworzenia danych powinna być zbliżona do dokładności redukcji. Model UNIQUAC jest jednak tylko modelem półempirycznym i dlatego w praktyce, jeżeli używamy parametrów energetycznych równania UNIQUAC wyznaczonych w pewnej temperaturze  $T^*$  do przewidywania równowagi ciecż-para w temperaturach innych od  $T^*$ , dokładność takiego przewidywania jest znacznie gorsza od dokładności redukcji. Wprowadzenie do równania UNIQUAC dodatkowej zależności temperaturowej zwiększa dokładność takiego przewidywania.

W ramach niniejszej pracy została opracowana nowa zależność temperaturowa w równaniu UNIQUAC. Do równania UNIQUAC wprowadzono nowe zależności temperaturowe dla parametrów charakteryzujących objętość i powierzchnię cząsteczek. Przyjęto, że podczas gdy parametry energetyczne pozostają stałe, nie zależą od temperatury, parametry objętościowy i powierzchniowy w temperaturze  $T^l$  ulegają zmianie w stosunku do ich wartości w temperaturze odniesienia  $T^*$  w taki sposób, że parametr objętościowy  $r_i^l$  cząstki  $i$ , w temperaturze  $T^l$  wyznacza się z równania:

$$r_i^l = r_i^* + 0.015 ( T^* - T^l ) \quad (6.1)$$

a parametr powierzchniowy  $q_i^l$  w temperaturze  $T^l$  wyznacza się z równania:

$$q_i^l = q_i^* + 0.010 ( T^* - T^l ) \quad (6.2)$$

Wartości  $r_i^*$  i  $q_i^*$  w temperaturze  $T^*$  równe są wartościom parametrów objętościowych i powierzchniowych, które zaproponowane były przez Abramsa i Prausnitza.

Stałe występujące w równaniach (6.1) i (6.2) wyznaczone zostały w wyniku redukcji równaniem UNIQUAC danych równowagi ciecz-para dla układu benzen + cykloheksan.

Proponowana zależność temperaturowa dla parametrów  $r_i$  oraz  $q_i$  w równaniu UNIQUAC zastosowana została do przewidywania współczynników aktywności.

### 6.1. Porównanie wyników korelacji i przewidywania równowagi ciecz-para

Wyniki przewidywania równowagi ciecz-para otrzymane w efekcie zastosowania obecnie proponowanej zależności temperaturowej dla parametrów objętościowych i powierzchniowych w równaniu UNIQUAC porównano z wynikami: korelacji równaniem UNIQUAC, przewidywania z zastosowaniem zależności temperaturowej dla liczby koordynacyjnej  $z$  w równaniu UNIQUAC, oraz przewidywania metodą udziałów grupowych UNIFAC.

Dla 93 izotermicznych dwuskładnikowych układów, w których żaden ze składników nie asocjuje oraz dla 30 izotermicznych dwuskładnikowych układów, w których jednym ze składników jest alkohol, zostały wykonane następujące obliczenia (obliczenia przeprowadzono z uwzględnieniem niedoskonałości fazy parowej; wartości drugich współczynników wirialnych wyznaczano metodą Tsonopoulosa):

1. redukcja danych  $P - T - x$  lub  $P - T - x - y$  przy użyciu równania UNIQUAC
2. przewidywanie współczynników aktywności przy użyciu parametrów energetycznych równania UNIQUAC wyznaczonych w temperaturze  $T^*$  oraz przy użyciu ekstrapolowanych zgodnie z równaniem 6.1 i 6.2 parametrów  $r$  i  $q$ , a następnie przewidywanie równowagi ciecz-para
3. redukcja danych  $P - T - x$  lub  $P - T - x - y$  w temperaturze  $T^*$  przy użyciu zmodyfikowanego przez Skjolda-Jorgensena równania UNIQUAC
4. przewidywanie współczynników aktywności przy użyciu wyznaczonych w temperaturze  $T^*$  parametrów energetycznych zmodyfikowanego przez Skjolda-Jorgensena równania UNIQUAC, a następnie przewidywanie równowagi ciecz-para

5. przewidywanie współczynników aktywności metodą udziałów grupowych UNIFAC, a następnie przewidywanie równowagi ciecż-para.

W tabeli 10 podano średnie procentowe odchylenie standardowe ciśnienia uzyskane w wyniku przeprowadzenia wymienionych w punktach 1-5 obliczeń. Dla każdej izotermy średnie procentowe odchylenie standardowe ciśnienia wyznaczone było według następującego wzoru:

$$s ( P ) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{P^{exp} - P^{obl}}{P^{exp}} \right)^2} 100 \quad (6.3)$$

gdzie:

$P^{exp}$  - wartość ciśnienia wyznaczona doświadczalnie

$P^{obl}$  - wartość ciśnienia obliczona

Wartości parametrów objętościowych i powierzchniowych równania UNIQUAC stosowane przy redukcji danych podano w tabeli 11. W tabeli 12 zostały podane parametry energetyczne równania UNIQUAC oraz parametry energetyczne zmodyfikowanego przez Skjolda-Jorgensena równania UNIQUAC - parametry zostały wyznaczone w wyniku redukcji danych równowagi ciecż-para w temperaturze  $T^*$ .

Z wyników podanych w tabeli 10 dla układów dwuskładnikowych nie zawierających związków asocjujących wynika, że proponowana obecnie zależność temperaturowa jest konkurencyjna dla zależności temperaturowej liczby koordynacyjnej z podanej przez Skjolda-Jorgensena (równanie 3.5.108).

Pomimo, że w pracy Skjolda-Jorgensena sugerowano, że dla każdego układu z osobna należałoby wyznaczyć zależność dla parametrów objętościowych i powierzchniowych, (uważano, że zależność ta jest charakterystyczna dla układu), okazało się, że zaproponowana obecnie nowa zależność temperaturowa jest uniwersalna i może być stosowana w każdym z układów dwuskładnikowych zawierających związki nieasocjujące.

Ponadto z wyników podanych w tabeli 10 dla układów dwuskładnikowych nie zawierających związków asocjujących wynika, że jeżeli w literaturze dla interesującego układu dwuskładnikowego występują dane dla chociażby jednej izotermy, to lepiej jest zastosować do przewidywania równowagi ciecż-para zależność temperaturową, czy to prezentowaną w tej pracy, czy zależność temperaturową dla liczby koordynacyjnej z, niż metodę udziałów grupowych. Błąd przewidywania równowagi ciecż-para z zastosowaniem metody UNIFAC jest bowiem znacznie większy niż błąd przewidywania z zastosowaniem równania UNIQUAC z zależnością temperaturową parametrów objętościowych i powierzchniowych lub liczby koordynacyjnej z.

Wyniki obliczeń dla dwuskładnikowych układów, w których jednym ze składników jest alkohol, wskazują, że nie ma zdecydowanej przewagi przewidywania współczynników aktywności z zastosowaniem zależności temperaturowej w równaniu UNIQUAC nad metodą UNIFAC. Równanie UNIQUAC, tak jak i inne równania oparte na koncepcji stężenia lokalnego, nie opisuje dobrze równowagi ciecż-para w układach zawierających związki asocjujące. Przyczyną tego jest to, że modele te nie uwzględniają istnienia w mieszaninie specyficznych oddziaływań chemicznych między cząsteczkami.

Tabela 10. Średnie procentowe odchylenie standardowe ciśnienia (symbolem \* oznaczono temperaturę odniesienia  $T^*$ )

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T*-x lub P-T*-x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>cykloheksan + n-oktan</b>						
298.15*	-	-	-	.480	3.189	136
308.15	.509	.551	.689	.247	2.523	136
318.15	.209	.315	.594	.159	2.367	136
328.15	.276	.487	.892	.154	1.948	136
<b>benzen + n-heksan</b>						
293.15	2.700	2.593	3.215	.508	4.423	145
298.15	2.486	2.438	2.697	.383	3.703	160
298.15	.294	.256	.547	.106	1.778	135
303.15*	-	-	-	.245	1.096	144
307.91	.125	.146	.234	.114	1.026	135
312.94	.131	.132	.550	.113	.686	135
313.15	.213	.227	.505	.216	.627	144
323.15	.191	.180	.976	.179	.188	144
328.25	.750	.828	.680	.266	.635	133
333.15	.270	.200	1.536	.166	.552	144
343.15	.927	.921	2.709	.218	1.658	162
<b>benzen + n-heptan</b>						
293.15	1.394	1.219	3.269	.492	2.482	165
318.15	.607	.617	1.292	.382	.563	154
328.15	1.867	1.893	2.052	.497	1.566	143
333.15*	-	-	-	.123	.740	132
348.15	.492	.615	1.090	.418	1.766	130
353.15	.269	.059	.689	.058	1.549	125



Tabela 10. c.d.

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T*-x lub P-T*-x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>benzen + cykloheksan</b>						
283.15	.819	.701	2.467	.220	2.471	124
298.15	1.077	1.059	2.053	.953	2.119	148
311.65	.259	.268	.889	.201	.982	150
313.15*	.272	.272	.908	.171	.959	166
323.15	1.654	1.670	1.893	.421	2.023	149
328.15	.626	.616	.505	.308	.404	150
333.15	-	-	-	.082	.163	124
343.15	.203	.257	.570	.023	.438	156
343.15	.223	.269	.565	.140	.434	129
343.15	1.064	1.116	1.419	.445	1.268	162
351.95	.393	.495	.946	.026	.828	123
403.15	.551	.625	2.167	.130	2.315	119
413.15	.815	.695	2.359	.083	2.558	119
423.15	1.196	.746	2.511	.086	2.767	119
<b>heptan + izopropylobenzen</b>						
313.15*	-	-	-	.417	1.684	131
333.15	.474	.245	.618	.140	.825	131
353.15	.577	.239	.815	.101	.497	131
<b>etylobenzen + metylocykloheksan</b>						
313.15*	-	-	-	.866	1.177	131
333.15	1.032	.987	1.257	.782	.921	131
353.15	1.185	1.138	1.656	.809	1.039	131
373.15	.856	.736	1.717	.048	.682	116
<b>etylobenzen + metylobenzen</b>						
298.15*	-	-	-	.787	.858	121
373.15	.236	.473	.599	.072	.070	116

Tabela 10. c.d.

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T*-x lub P-T*-x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>pirydyna + n-heptan</b>						
298.15	3.978	5.557	8.970	1.000	10.099	147
303.15	3.466	4.773	7.956	.950	9.092	147
313.15	2.777	3.675	6.297	.843	7.432	147
323.15	2.148	2.742	4.727	.861	5.856	147
333.15	1.735	2.118	3.411	.680	4.514	147
340.95	.538	.908	2.043	.361	3.410	146
348.15	2.841	2.978	3.301	1.287	4.336	138
353.15*	-	-	-	.254	1.197	146
<b>pirydyna + n-oktan</b>						
353.13*	-	-	-	.221	.442	146
369.75	.442	1.217	2.456	.404	1.964	146
<b>pirydyna + cykloheksan</b>						
293.15	.882	.741	.735	.628	12.050	140
298.15*	-	-	-	1.191	10.460	164
298.15	-	.794	.815	.601	11.249	140
303.15	.788	.859	1.321	.516	10.257	140
303.15	1.141	1.108	1.173	1.181	9.620	164
308.15	1.038	.959	1.459	1.081	8.755	164
308.15	.860	.976	1.962	.458	9.380	140
313.15	.965	1.122	2.678	.405	8.470	140
318.15	1.385	1.331	2.492	1.018	6.612	122
318.15	1.094	.858	2.403	.978	7.245	164
328.15	1.355	.854	3.339	.917	5.918	164
338.15	1.683	.869	4.257	.858	4.673	164
348.15	2.106	.899	5.075	.828	3.572	164

Tabela 10. c.d.

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T <sup>*</sup> -x lub P-T <sup>*</sup> -x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>pirydyna + benzen</b>						
293.15	.875	1.133	1.119	.689	1.275	141
298.15	1.669	1.901	1.914	.794	1.891	141
298.15	.295	.383	.308	.118	.693	137
303.15	.247	.295	.255	.126	.673	137
303.15	1.286	1.281	1.327	.729	1.843	141
308.15	1.191	1.311	1.335	.699	1.370	141
313.15	1.290	1.355	1.376	.861	1.466	141
313.15	.218	.318	.320	.078	.451	137
323.15*	-	-	-	.412	.713	137
<b>pirydyna + metylobenzen</b>						
293.15	.578	.889	.704	.548	1.610	140
298.15	.660	.537	.493	.492	1.696	140
303.15	.539	.639	.587	.504	1.372	140
308.15	.527	.477	.475	.464	1.490	140
313.15*	-	-	-	.363	1.368	140
<b>aceton + benzen</b>						
298.15	5.750	5.618	5.802	.317	5.832	127
303.15	.455	.419	.425	.411	1.260	142
313.15*	-	-	-	.097	1.263	139
313.15	-	.346	.344	.397	1.120	142
318.15	.817	.730	.821	.111	1.177	126
323.15	.725	.576	.743	.323	.962	142
323.15	.622	.431	.620	.095	1.045	128

Tabela 10. c.d.

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T <sup>*</sup> -x lub P-T <sup>*</sup> -x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>czterochlorek węgla + n-heptan</b>						
298.15	.444	.471	1.108	.349	3.474	134
308.15	.476	.516	.934	.218	3.124	134
318.15	.320	.343	.488	.292	2.446	134
323.15	.431	.410	.337	.218	1.606	159
328.15 <sup>*</sup>	-	-	-	.117	1.914	134
<b>benzen + 1-propanol</b>						
273.15 <sup>*</sup>	-	-	-	3.088	8.751	157
283.15	8.119	7.038	9.731	.959	6.584	157
293.15	6.112	4.846	8.690	2.523	2.620	157
303.15	4.133	4.483	6.861	2.230	7.799	157
313.15	3.480	5.430	5.820	3.446	7.951	157
323.15	1.846	5.435	5.114	1.625	6.984	157
333.15	3.031	3.111	8.878	2.196	3.431	157
343.15	3.216	2.947	9.799	.770	1.569	157
<b>benzen + 2-propanol</b>						
303.15	3.238	2.627	4.200	2.458	3.342	163
313.15	1.280	1.283	1.790	.254	1.003	161
318.15	2.116	1.669	2.554	1.364	1.845	163
323.15	1.839	1.636	2.051	.952	1.641	151
328.15 <sup>*</sup>	-	-	-	.067	.796	161
333.15	1.528	1.708	1.417	1.183	1.318	163
333.15	1.533	1.671	1.462	.812	1.635	151
343.15	2.031	1.064	2.846	.540	3.273	151

Tabela 10. c.d.

T [K]	Ekstrapolacja z danych P-T*-x lub P-T*-x-y			Korelacja	Przewidywanie	Lit.
	UNIQUAC $r=f(T^*-T)$ $q=f(T^*-T)$	UNIQUAC $z=f(T)$	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIFAC	
<b>benzen + etanol</b>						
307.95	1.482	2.583	1.166	.676	1.819	158
308.15	3.071	2.295	3.902	2.239	3.394	155
313.15	.816	1.542	.669	.661	1.045	168
313.15	1.198	1.810	1.069	1.045	1.312	152
313.15	1.092	1.513	1.166	1.049	1.331	153
318.15	2.645	3.140	2.323	.645	3.004	155
323.15	-	1.420	1.395	.761	1.878	158
323.15*	-	-	-	.273	.681	149
328.15	.561	.690	.692	.529	1.046	167
328.15	2.473	2.016	2.761	.797	2.971	155
333.15	1.069	1.285	1.216	.797	1.465	158
339.15	.926	1.172	1.446	.619	1.491	158
<b>cykloheksan + 2-propanol</b>						
313.15*	-	-	-	.795	2.006	161
328.15	.740	.603	1.726	.312	3.404	161

**Tabela 11.** Wartości parametrów objętościowych  $r$  oraz powierzchniowych  $q$

SUBSTANCJA	$r$	$q$
aceton	2.5735	2.336
benzen	3.1878	2.400
cykloheksan	4.0464	3.240
czterochlorek węgla	3.3900	2.910
etanol	2.5755	2.588
etylobenzen	4.5972	3.508
n-heksan	4.4998	3.856
n-heptan	5.1742	4.396
izopropylobenzen	5.2708	4.044
metylobenzen	3.9228	2.968
metylocykloheksan	4.7200	3.776
n-oktan	5.8486	4.936
pirydyna	2.9993	2.113
1-propanol	3.2499	3.128
2-propanol	3.2491	3.124

**Tabela 12.** Wartości parametrów energetycznych równania UNIQUAC oraz równania UNIQUAC z zastosowaną zależnością temperaturową dla liczby koordynacyjnej z otrzymane w wyniku redukcji danych równowagi cieczech-para w temperaturze  $T^*$ .

UKŁAD	$T^*$ [K]	UNIQUAC		UNIQUAC $z=f(T)$	
		$u_{12}$	$u_{21}$	$u_{12}$	$u_{21}$
cykloheksan + n-oktan	298.15	-134.1459	230.2397	-11.2007	20.9408
benzen + n-heksan	303.15	-106.0332	573.4165	-10.8132	60.5424
benzen + n-heptan	333.15	-105.5408	488.6144	-11.3499	59.1902
benzen + cykloheksan	333.15	-274.1619	724.2459	-31.9189	86.1642
n-heptan + izopropylobenzen	313.15	-17.6500	187.5485	-32.7202	55.8501
metylocykloheksan + etylobenzen	313.15	825.1420	-524.7298	92.1514	-58.9320
toluen + etylobenzen	298.15	-285.7135	336.0915	-28.1192	33.1345
pirydyna + n-heptan	353.15	-873.9553	2531.1275	-104.9565	324.2929
pirydyna + n-oktan	353.15	-969.6574	2626.7841	-117.5503	335.9785

Tabela 12. c.d.

UKŁAD	T* [K]	UNIQUAC		UNIQUAC z=f(T)	
		u <sub>12</sub>	u <sub>21</sub>	u <sub>12</sub>	u <sub>21</sub>
pirydyna + cykloheksan	298.15	-509.7031	2417.1215	-52.7525	249.7082
pirydyna + benzen	323.15	-826.9825	1225.0167	-93.7916	139.4815
pirydyna + metylobenzen	313.15	-1134.4036	1987.1755	-124.3020	218.1898
czterochlorek wegla + n-heptan	328.15	209.5097	-27.1123	25.3117	-3.8791
aceton + benzen	313.15	-1075.6790	1772.2393	-112.5424	188.0844
cykloheksan + 2-propanol	313.15	2850.8353	-786.4227	311.0587	-83.5343
2-propanol + benzen	328.15	-213.1966	1434.1698	-14.6169	163.1024
1-propanol + benzen	273.15	968.4691	604.5938	87.6504	53.3051
etanol + benzen	323.15	-516.6476	2348.1439	-47.3291	261.5141



## 7. ZESTAWIENIE WYNIKÓW ORAZ WNIOSKI

1. Stosując zaproponowaną przez Rogalskiego metodę ebulliometryczną wykonano pomiary całkowitej prężności pary dla 13 dwuskładnikowych mieszanin.

Dla układów utworzonych przez etylobenzen z metylobenzenem, n-propylobenzenem, izopropylobenzenem, n-butylobenzenem, 1,2-dwumetylobenzenem, 1,4-dwumetylobenzenem, 1,2,4-trójmetylobenzenem, metylocykloheksanem, n-heptanem, n-oktanem wyznaczono równowagi w temperaturze 373.15 K.

Dla układów utworzonych przez chinolinę z n-butylobenzenem, trans-dekalina i n-dekanem wyznaczono równowagi w temperaturze 393.15 K. Wszystkie wymienione równowagi zostały zmierzone po raz pierwszy.

Każda z izoterm została skorelowana metodą Barkera. Dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny} stwierdzono, że wartości molowej nadmiarowej swobodnej energii Gibbsa ( $G^E$ ) są bardzo małe i wzrastają wraz ze wzrostem liczby podstawników pierścienia aromatycznego. Wartość  $G^E$  dla układów {etylobenzen + metylo-, lub + n-propylo-, lub + izopropylo-, lub n-butylobenzen} jest ujemna, natomiast dla układów {etylobenzen + 1,2-dwumetylo-, lub 1,2,4-trójmetylobenzen} dodatnia. Układ {etylobenzen + 1,4-dwumetylobenzen} można uznać za układ prawie doskonały. Dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny} z jednym alkilowym podstawnikiem  $G^E$  maleje wraz ze wzrostem różnicy w długości łańcucha alkilowego podstawnika.

Wartość  $G^E$  dla układów {etylobenzen + metylocykloheksan, lub n-heptan, lub n-oktan} jest znacznie większa niż dla układów {etylobenzen + węglowodór aromatyczny} i jest zawsze dodatnia.

Dla układów {chinolina + n-dekan, lub trans-dekalina, lub n-butylobenzen}  $G^E$  rośnie wraz ze wzrostem różnicy w budowie cząsteczek tworzących mieszaninę i jest również dodatnia.

**2. Opracowano ebulliometryczną metodę pomiarów równowagi ciecz-para pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego.**

Zbudowano stalowy ebulliometr do pomiaru równowagi ciecz-para, pracujący w zakresie ciśnienia od 0.1 do 3 MPa. Zaproponowany ebulliometr pozwala na pracę metodą całkowitej prężności pary jak i umożliwia pobieranie próbek faz ciekłej i parowej współistniejących w stanie stacjonarnym.

Zaprojektowano i zbudowano stanowisko do pomiarów równowagi ciecz-para przy pomocy tego ebulliometru. Stanowisko to pozwala na utrzymywanie zadanego ciśnienia z dokładnością  $\pm 0.1$  kPa.

Wykonano pomiary sprawdzające poprawność działania ebulliometru. W tym celu:

- a. wyznaczono prężności par czystego *n*-heptanu, benzenu, cykloheksanu i wody w zakresie temperatur do 470 K.
- b. wyznaczono równowagę ciecz-para dla układu benzen + *n*-heptan w temperaturze 413.15 K.

Porównano:

- a. prężności par wyznaczone doświadczalnie dla benzenu, *n*-heptanu, cykloheksanu i wody z wartościami obliczonymi przy użyciu parametrów równania Wagnera<sup>(27), (28)</sup>
- b. entalpię parowania obliczoną w oparciu o zmierzone prężności par dla benzenu i *n*-heptanu z danymi literaturowymi<sup>(31)</sup>
- c. wyniki pomiarów równowagi ciecz-para dla układu benzen + *n*-heptan z danymi literaturowymi<sup>(118)</sup>.

We wszystkich przypadkach stwierdzono dobrą zgodność z danymi literaturowymi zarówno dla substancji czystych jak i dla mieszaniny dwuskładnikowej.

3. Wykonano pomiary równowagi ciecz - para dla układu benzen + cykloheksan w zakresie temperatur dotychczas nie zbadanym, tzn. dla temperatur: 403.15, 413.15 i 423.15 K.

Zmierzone równowagi ciecz-para dla układu benzen + cykloheksan są jakościowo zgodne z danymi pochodzącymi z zakresu niskich temperatur. W zakresie temperatur objętym pomiarami układ ten tworzy azeotrop. Analogicznie jak dla zakresu niskich temperatur, równowaga ta charakteryzuje się tym, że w całym zakresie stężeń skład fazy parowej niewiele różni się od składu fazy ciekłej.

Dla układu benzen + cykloheksan wykazano, że zmierzone dane są konsyistentne wewnątrznie. Przeprowadzono redukcję danych  $P - T - x$ , a następnie obliczono skład fazy parowej i porównano go z danymi doświadczalnymi. Dla każdej zmierzonej izotermy, wartości średniego standardowego odchylenia składu fazy parowej mieszczą się w granicy błędu metody chromatograficznej stosowanej do oznaczania składu.

Dla układu benzen + cykloheksan wykazano, że zmierzone dane równowagi ciecz-para są konsyistentne z danymi kalorymetrycznymi. Porównano wartości entalpii nadmiarowej w temperaturze 413.15 K wyznaczone na drodze pomiarów kalorymetrycznych i obliczone w oparciu o dane równowagi ciecz-para. Dla każdego ze składów, wartości ekstrapolowane z danych kalorymetrycznych i obliczone z danych VLE zmierzonych w ramach tej pracy, różnią się nieznacznie, np. dla składu  $x_{benzen} = 0.5493$  różnica wynosi 10%. Jest to bardzo dobra zgodność, co potwierdza zewnętrzną konsyistentcję zmierzonych danych.

4. Zaproponowano nową, o większej precyzji, zależność temperaturową w równaniu UNIQUAC.

Modyfikacja polega na wprowadzeniu zależności od temperatury parametru powierzchniowego  $q$  oraz objętościowego  $r$ .

Dla 93 izotermicznych dwuskładnikowych układów, w których żaden ze składników nie asocjuje, oraz dla 30 izotermicznych dwuskładnikowych układów, w których jednym ze składników jest alkohol, zostały wykonane następujące obliczenia:

- a. redukcja danych  $P$ - $T$ - $x$  lub  $P$ - $T$ - $x$ - $y$  przy użyciu równania UNIQUAC
- b. redukcja danych  $P$ - $T$ - $x$  lub  $P$ - $T$ - $x$ - $y$  przy użyciu równania UNIQUAC zmodyfikowanego przez Skjolda-Jorgensena
- c. ekstrapolacja parametrów  $r$  i  $q$  oraz przewidywanie współczynników aktywności równaniem UNIQUAC, a następnie przewidywanie równowagi cieczeniowa
- d. przewidywanie współczynników aktywności równaniem UNIQUAC zmodyfikowanym przez Skjolda-Jorgensena, a następnie przewidywanie równowagi cieczeniowa
- e. przewidywanie równowagi cieczeniowa metodą udziałów grupowych UNIFAC.

Z porównania wyników obliczeń wynika:

- a. podana nowa zależność temperaturowa jest uniwersalna i może być stosowana w każdym z układów dwuskładnikowych zawierającym związki nieasocjujące
- b. w przypadku układów dwuskładnikowych nie zawierających związków asocjujących, proponowana obecnie zależność temperaturowa jest konkurencyjna dla zależności temperaturowej liczby koordynacyjnej z podanej przez Skjolda-Jorgensena.
- c. jeżeli są dostępne dane równowagi cieczeniowa tylko dla jednej izotermy, to empiryczne metody wyrażające zależność temperaturową dają lepsze wyniki przewidywania od metody udziałów grupowych.

## 8. LITERATURA

1. Treszczanowicz A., *Praca doktorska*, IChF PAN, Warszawa 1974.
2. Gierycz P., *Praca doktorska*, IChF PAN, Warszawa 1982.
3. Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., de Azevedo E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1986.
4. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., *Proc. Roy. Soc. (London)* 1937, **A-163**, 53; 1938, **A-165**, 1.
5. Clapeyron B. P. E., *J. l'Ecole polytech.* 1834, **14**, 153.
6. Redlich O., Kwong J. N. S., *Chem. Rev.* 1949, **44**, 233.
7. Soave G., *Chem. Eng. Science* 1972, **27**, 1197.
8. Peng D. Y., Robinson D. B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, **15**, 59.
9. Schmidt G., Wenzel H., *Chem. Eng. Sci.* 1980, **35**, 1503.
10. Anderko A., *Fluid Phase Equilibria* 1989, **45**, 39.
11. Yu J., Lu B. C. Y., Iwai Y., *Fluid Phase Equilibria* 1987, **37**, 207.
12. Chien C. H., Greenkorn R. A., Chao K. C., *AIChE J.* 1983, **29(4)**, 560.
13. Beret S., Prausnitz J. M., *AIChE J.* 1975, **21**, 1123.
14. Donohue M. D., Prausnitz J. M., *AIChE J.* 1978, **24**, 849.
15. Kammerlingh-Onnes H., Keesom W. H., *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* 1906, **96a-c**, 15, 16.
16. Pitzer K. S., Curl R. F. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 2369.
17. O'Connell J. P., Prausnitz J. M., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1967, **6**, 245.
18. Tsonopoulos C., *AIChE. J.* 1974, **20**, 263.
19. Tsonopoulos C., *AIChE. J.* 1975, **21**, 827.
20. Hayden J. G., O'Connell J. P., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* 1975, **14**, 209.
21. Choliński J., Szafranski A., Wyrzykowska-Stankiewicz D., *Computer-Aided Second Virial Coefficients Data for Organic Individual Compounds and Binary Systems*, PWN, Warszawa 1986.
22. Dymond J. H., Smith E. B., *The Virial Coefficients of Gases and Gaseous Mixtures*, Clarendon Press, Oxford 1980.
23. Kirchhoff G., *Ann. Phys.* 1858, **104**, 612.
24. Riedel L., *Chem. Ing. Tech.* 1954, **26**, 83.
25. Antoine C., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 1888, **107**, 681, 836, 1143.
26. Boublik T., Fried V., Hala E., *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam 1973.
27. Wagner W., *Cryogenics* 1973, **13**, 470.
28. McGarry J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, **22**, 313.
29. Jensen T., Fredenslund A., Rasmusen P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1981, **20**, 239.
30. Gregorowicz J., Kiciak K., Malanowski S., *Fluid Phase Equilibria* 1987, **38**, 97.
31. Majer V., Svoboda V., *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications, London 1985.
32. King M. B., *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 1976, **54**, 54.

33. Margules M., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. (2A)* 1895, **104**, 1234.
34. Redlich O., Kister A., *Ind. Eng. Chem.* 1948, **40**, 345.
35. Van Laar I. J., *Z. Phys. Chem.* 1910, **72**, 723.
36. Scatchard G., Hammer W. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1935, **57**, 1805.
37. Hildebrand J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 1929, **51**, 66.
38. Flory J. P., *J. Chem. Phys.* 1941, **9**, 660.
39. Flory J. P., *J. Chem. Phys.* 1942, **10**, 51.
40. Huggins M. L., *J. Phys. Chem.* 1941, **9**, 440.
41. Huggins M. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1942, **43**, 1.
42. Helpinstill J. G., Van Winkle M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1968, **2**, 213.
43. Orye R. V., Prausnitz J. M., *Ind. Eng. Chem.* 1965, **57**, 18.
44. Hildebrand J. H., Scott R. L., *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover New York 1964.
45. Guggenheim E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford 1952.
46. Guggenheim E. A., *Proc. Roy. Soc. A.* 1944, **183**, 203.
47. Staverman A. M., *Rec. Trav. Chim.* 1950, **69**, 163.
48. Tompa H., *Trans. Farad. Soc.* 1952, **48**, 363.
49. Lichtenthaler R. N., Abrams D. S., Prausnitz J. M., *Can. J. Chem.* 1973, **51**, 3071.
50. Lichtenthaler R. N., Liu D. D., Prausnitz J. M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1974, **78**, 470.
51. Wilson G. M., *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 127.
52. Kemeny S., Rasmussen P., *Fluid Phase Equilibria* 1981, **7**, 197.
53. Hu Y., Azevedo E. G., Prausnitz J. M., *Fluid Phase Equilibria* 1983, **13**, 351.
54. Flemr V., *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1976, **41**, 3347.
55. McDermott C., Ashton N., *Fluid Phase Equilibria* 1977, **1**, 33.
56. Scott R. L., *J. Chem. Phys.* 1956, **25**, 193.
57. Renon H., Prausnitz J. M., *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 1968, **14**, 135.
58. Abrams D. S., Prausnitz J. M., *AIChE J.* 1975, **21**, 116.
59. Maurer G., Prausnitz J. M., *Fluid Phase Equilibria* 1978, **2**, 91.
60. Bondi A., *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York 1968.
61. Bruin S., Prausnitz J. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 1971, **10**, 562.
62. Messow U., Schütze D., Pfestorf R. P., Kuchenbecker D., Sühnel K., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1977, **258**, 24.
63. Dohnal V., Vins J., Holub R., *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1979, **44**, 808.
64. Messow U., Quitzsch K., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1976, **257**, 121.
65. Nagata I., Yamada T., *J. Chem. Eng. Japan* 1973, **6**, 215.
66. Asselineau L., Renon H., *Chem. Eng. Sci.* 1970, **25**, 1211.
67. Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P., Fredenslund A., *Chem. Eng. Sci.* 1980, **35**, 2389.
68. Langmuir I., *Colloid. Symp. Monographs* 1925, **3**, 48.
69. Wilson G. M., Deal C. H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1962, **1**, 20.
70. Derr E. L., Deal C. H., *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 1969, **32**, 40.

71. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., *Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC Method*, Elsevier, Amsterdam 1977.
72. Kojima K., Tochigi K., *Prediction of Vapour-Liquid Equilibrium by the ASOG Method*, Elsevier, Amsterdam 1979.
73. Correa A., Tojo J., Correa M., Blanco A., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, **28**, 609.
74. Magnussen T., *Reprt MAN 8101*, 1981, Institutet for Kemiteknik Danmarks Tekniske Hojskole DK 2800, Lyngby, Denmark.
75. Larsen B. L., Fredenslund A., Rasmussen P., *Report SEP 8307*, 1983, Institutet for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark.
76. Kickic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund A., *Can. J. Chem. Eng.* 1980, **58**, 253.
77. Vera J. H., Sayegh S. G., Ratcliff G. A., *Fluid Phase Equilibria* 1977, **1**, 113.
78. Gmehling J., Weidlich U., *Fluid Phase Equilibria* 1986, **27**, 171.
79. Larsen B. L., *Praca doktorska*, Institutet for Kemiteknik Danmarks Tekniske Hojskole, Lyngby 1986.
80. Elbro H. S., Fredenslund A., Rasmussen P., *Report SEP 8807*, 1988, Institutet for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark.
81. Gupte P. A., Rasmusen P., Fredenslund A., *IEC Fundam.* 1986, **25**, 636.
82. Gani R., Tzouvaras N., Rasmusen P., Fredenslund A., *Fluid Phase Equilibria*, 1989, **47**, 133.
83. Barker J. A., *Aust. J. Chem.* 1953, **6**, 207.
84. Ralston A., *Wstep do analizy numerycznej*, PWN, Warszawa 1975.
85. Marquardt D. W., *SIAM J. Appl. Math.* 1963, **11**, 431.
86. Van Ness H. C., *Chem. Eng. Sci.* 1959, **11**, 118.
87. Van Ness H. C., Mrazek R. V., *AICHE J.* 1959, 209.
88. Herington E. F. G., *Nature* 1947, **160**, 610.
89. Malanowski S., *Równowaga Ciecz-Para. Oznaczanie, Obliczanie, Zastosowanie*, PWN, Warszawa 1974.
90. Malanowski S., *Fluid Phase Equilibria* 1982, **8**, 197.
91. Abbot M. M., *Fluid Phase Equilibria* 1986, **29**, 193.
92. Aim K., Hala E., *Experimental Thermodynamics: Measurement and Control*, red. Malanowski S. i Anderko A., IChF PAN, Warszawa 1988.
93. Marsh K. N., *Fluid Phase Equilibria* 1989, **52**, 169.
94. McGlashan M. L., Williamson A. G., *Trans. Faraday Soc.* 1961, **57**, 588.
95. Gibbs R. E., Van Ness H. C., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 1972, **11**, 410.
96. Gaw W. J., Swinton F. L., *Trans. Faraday Soc.* 1968, **64**, 637.
97. Wagner Z., Wichterle I., *Fluid Phase Equilibria* 1987, **33**, 109.
98. Burcham A. F., Trampe M. D., Poling B. E., Manley D. B., *Amer. Chem. Soc. Sym.* 1986, Ser. **300**, 86.
99. Othmer D. F., Gilmont R., Conti J. J., *Ind. Eng. Chem.* 1960, **52**, 625.
100. Świątosławski W., *Ebulliometric Measurement*, Reinhold, New York, 1945.
101. Gillespie D. T. C., *Ind. Eng. Chem. Anal.* 1946, **18**, 575.
102. Brown I., *Aust. J. Sci. Res.* 1952, Ser. **A5**, 530.

103. Scatchard G., Ticknor L. B., *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, **74**, 3724.
104. Röck H., Sieg L., *Z. Phys. Chem.* 1955, **3**, 355.
105. Stage H., Müller E., *Chemiker Ztg* 1961, **85**, 387.
106. Dvorak K., Boublik T., *Collect. Czech Chem. Commun.* 1963, **28**, 1249.
107. Zięborak K., *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* 1966, **231**, 248.
108. Olson J. D., *Fluid Phase Equilibria* 1989, **52**, 209.
109. Linek J., Hala E., *Collect. Czech Chem. Commun.* 1967, **32**, 3817.
110. Shaw D. A., Anderson T. F., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, **22**, 79.
111. Matteoli E., Lepori L., *J. Chem. Thermodynamics* 1986, **18**, 1065.
112. Yokoyama C., Lee L. S., Morokoff W., Lin H. M., Chao K. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, **26**, 1695.
113. Barela R., Buchowski H., *Fluid Phase Equilibria* 1988, **39**, 293.
114. Rogalski M., *Praca doktorska, IChF PAN, Warszawa* 1980.
115. Rogalski M., Malanowski, S., *Fluid Phase Equilibria* 1980, **5**, 97.
116. Wiśniewska B., *J. Chem. Thermodynamics* 1987, **19**, 897.
117. Rogalski M., Chyliński K., Wiśniewska B., *J. Chem. Thermodynamics* 1987, **19**, 57.
118. Butcher K. L., Ramasubramanian K. R., *J. Appl. Chem. Biotechn.* 1972, **22**, 1139.
119. Wiśniewska B., Gregorowicz J., Malanowski, S., *Fluid Phase Equilibria* 1993, **86**, 173.
120. Elliott K., Wormald C. J., *J. Chem. Thermodyn.* 1976, **8**, 881.
121. Arm H., Huegli F., Signer, R., *Helv. Chim. Acta* 1957, **40**, 1200.
122. Bares D., Soulie M., Metzger J., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 1973, **70**, 1531.
123. Beatty H. A., Calingaret G., *Ind. Eng. Chem.* 1934, **26**, 504.
124. Boublik T., *Coll. Czech Chem. Commun.* 1963, **28**, 1771.
125. Brown I., Ewald A. H., *Austr. J. Sci. Research* 1951, **A4**, 198.
126. Brown I., Smith F., *Austr. J. Chem.* 1957, **10**, 423.
127. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Chatterjee R. M., *Can. J. Chem.* 1966, **44**, 1183.
128. Diaz Pena M., Crespo Colin A., Compostizo A., *J. Chem. Thermodyn.* 1978, **10**, 1101.
129. Diaz Pena M., Rodriguez Cheda D., *An. Quim.* 1970, **66**, 721.
130. Fu S. J., Lu B. C. Y., *J. Appl. Chem. London* 1966, **16**, 324.
131. Funk E. W., Chai F. C., Prausnitz J. M., *J. Chem. Eng. Data* 1972, **17**, 24.
132. Hanson D. O., Van Winkle M., *J. Chem. Eng. Data* 1967, **12**, 1967.
133. Ho J. C. K., Lu B. C. Y., *J. Chem. Eng. Data* 1963, **8**, 553.
134. Jain D. V. S., Gupta V. K., Lark B. S., *Indian J. Chem.* 1971, **9**, 465.
135. Jain D. V. S., Gupta V. K., Lark B. S., *Indian J. Chem.* 1970, **8**, 815.
136. Jain D. V. S., Yadav O. P., *Indian J. Chem.* 1971, **9**, 342.
137. Jose J., Michou-Saucet C., Michou-Saucet M. A., *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A* 1988, 37.
138. Kasprzycka-Guttman T., Chojnacka I., *J. Chem. Thermodyn.* 1989, **21**, 721.
139. Kolasińska G., Góral M., Giza J., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1982, **263**, 151.
140. Konakbaeva E. G., Anisimova Z. Kh., Shakhparonov M. I., *Vestn. Mosk. Univ., Khim.* 1974, **15**, 30.



141. Korchemskaya K. M., Shakhparonov M. I., Antonova N. M., *Termodin. Termokhim. Konstanty* 1970, 83.
142. Kraus J., Linek J., *Collect. Czech Chem. Commun.* 1971, 36, 2547.
143. Kudryavtseva L. S., Viit A., Eisen O., *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.* 1971, 20, 292.
144. Li I. P. C., Wong Y. W., Chang S. D., Lu B. C. Y., *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 492.
145. Markuzin N. P., Plekhotkin V. F., *Zh. Fiz. Khim.* 1962, 36, 1973.
146. Mączyńska Z., Zięborak K., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 1963, 11, 225.
147. Michou-Saucet M. A., Jose J., Michou-Saucet C., *Int. DATA Ser. Sel. Data Mixtures, Ser. A* 1986, 143.
148. Mitra R. C., Bhattacharyya S. N., *Indian J. Phys.* 1971, 45, 241.
149. Morachevskii A. G., Zharov V. T., *Zh. Prikl. Khim.* 1963, 36, 2771.
150. Morachevskii A. G., Komarowa E. G., *Vestnik Leningrad. Univ.12, Ser. Fiz.i Khim.* 1957, 1, 118.
151. Nagata I., Ohta T., Uchiyama Y., *J. Chem. Eng. Data* 1973, 18, 54.
152. Oracz P., Kolasińska G., Janaszewski B., *dane nieopublikowane.*
153. Oracz P., Kolasińska G., *Fluid Phase Equilibria* 1987, 35, 253.
154. Palmer D. A., Smith B. D., *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 71.
155. Rhim J. N., Park S. S., *Hwahak Konghak* 1975, 13, 147.
156. Scatchard G., Wood S. E., Mochel J. M., *J. Phys. Chem.* 1939, 43, 119.
157. Schmidt G. C., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1926, 121, 221.
158. Schreinemakers F. A. H., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1904, 47, 445.
159. Smyth C. P., Engel E. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 2646.
160. Smith V. C., Robinson R. L., *J. Chem. Eng. Data* 1970, 15, 391.
161. Storonkin A. V., Morachevsky A. G., *Zh. Fiz. Khim.* 1956, 30, 1297.
162. Susarev M. P., Chen Shu-Tszy, *Zh. Fiz. Khim.* 1963, 37, 1739.
163. Udovenko V. V., Mazanko T. F., *Zh. Fiz. Khim.* 1967, 41, 1615.
164. Węclawski J., *Fluid Phase Equilibria* 1983, 12, 155.
165. Werner G., Schuberth H., *J. Prakt. Chem.* 1966, 31, 225.
166. Young K. L., Mentzer R. A., Greenkorn R. A., *J. Chem. Thermodyn.* 1977, 9, 979.
167. Yuan K. S., Lu B. C. Y., Ho J. C. K., *J. Chem. Eng. Data* 1963, 8, 549.
168. Zielkiewicz J., Oracz P., Warycha S., *Fluid Phase Equilibria* 1990, 58, 191.



B. 315/95

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.315/1995**



0000000277440