

Rozpustnosť plynov v zmesiach neelektrolytov (I) Rozpustnosť kyslíčnika uhlíčitého v binárnych nevodných zmesiach

L. KOUDELKA

Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky

Zmerala sa rozpustnosť kyslíčnika uhlíčitého v zmesi metanol—acetón, metanol—chloroform, metanol—benzén, acetón—chloroform, acetón—benzén a chloroform—benzén pri teplote 20 °C a parciálnom tlaku plynu blízkom 760 torr. Rozpustnosť v zmesi možno vypočítať zo známej rozpustnosti v čistých zložkách s chybou menšou než 20 %.

V dostupnej literatúre je len veľmi málo údajov o ternárnej fázovej rovnováhe plyn—kvapalina—kvapalina [1—6]. Väčšina z nich pritom vyjadruje chovanie plynu vo vodných roztokoch. Cieľom predkladanej práce bolo rozšírenie našich vedomostí o týchto systémoch a vyjadrenie chovania plynu v zmesi pomocou známych údajov o jeho chovaní v čistých zložkách.

Experimentálna časť

Na meranie rozpustnosti plynov v binárnych zmesiach sa použila aparátúra, vyvinutá úpravou pôvodného Ostwaldovho prístroja (obr. 1). Presne odmerané množstvo plynu sa uvedie do styku so známym množstvom kvapaliny o známom zložení. Z úbytku množstva plynu po dosiahnutí rovnováhy pri danej teplote a tlaku sa vypočíta jeho rozpustnosť.

Základnou časťou zariadenia spolu s plynovou byretou 2 je nádobka 4, v ktorej sa uštaluje rovnováha medzi nadózovenou kvapalnou zmesou a plynom, privádzaným kovovou kapilárou z byrety 2. Hlavné časti aparátúry sú temperované vodou, ktorá prúdi cez termostat. Teplota sa kontroluje v termostate a na výstupe vody z pláštia rovnovážnej nádoby 4 a udržiava sa s presnosťou $\pm 0,1$ °C.

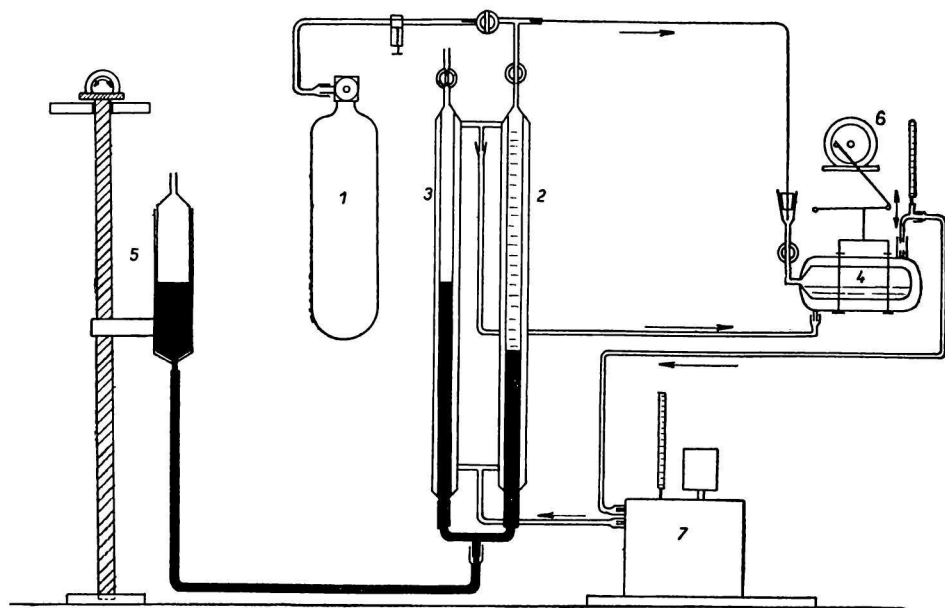
Pre urýchlenie dosiahnutia rovnováhy pohybuje nádobkou 4 vertikálnym smerom pomocné kývacie zariadenie 6. Tlak v rovnovážnom priestore sa môže meniť piestom, ktorý bol v plynovej byrete 2 vytvorený pohyblivým stĺpcom ortuti.

Na prípravu binárneho rozpúšťadla o známom množstve a zložení sa používajú ďalšie dve sklené nádoby a olejová laboratórna výveva, schopná zabezpečiť vákuum až do 2—3 torr.

Kyslíčnik uhlčitý, získavaný ako tuhá fáza z tlakových fliaš, nasypal sa do zásobnej fľaše 1 a vždy pred meraním sa ho časť odpustila. Podľa analýzy obsahoval rádovo tisíciny percenta nečistôt.

Organické kvapaliny o čistote p. a. sa pred meraním predestilovali na laboratórnej kolóne o účinnosti 15, resp. 30 teoretických etáží a zachytávala sa stredná frakcia v rozmedzí $\pm 0,3$ °C od teoretického bodu varu pri pracovnom tlaku.

Binárne rozpúšťadlo o známom zložení a známom množstve sa v rovnovážnej nádoby 4 pripravovalo spôsobom, ktorý počas merania rovnováhy vylučoval prítomnosť iných zložiek než študovaného plynu, binárnej zmesi kvapalín a ich pár.



Obr. 1. Aparatúra na meranie rozpustnosti plynu v roztokoch.

1. tlaková fľaša na plyn; 2. plynová byreta; 3. vyrovnávacia trubica; 4. rovnovážna nádobka; 5. pomocné zariadenie pre vertikálny pohyb ortuti; 6. pomocné zariadenie pre kývanie nádobky 4; 7. termostat.

Do evakuovanej vysušenej nádobky 4 sa skusmo napustilo 5—30 ml zložky *A* binárneho rozpúšťadla. Ďalším evakuovaním sa kvapalina priviedla do varu, pričom priestor nad kvapalinou sa dokonale vyplnil parami vriacej kvapaliny a odstránili sa rozpustené plyny. Po odvážení sa opäť skusmo nadózvala odplynená zložka *B* a zvážením sa stanovilo jej množstvo.

Plynová byreta 2 sa niekoľkokrát prepláchla plynom z fľaše 1 a celý systém sa vytemperoval na teplotu 20 °C, pri ktorej sa robili všetky merania. Po prepláchnutí a temperácii sa koniec kapiláry spojil zábrusovým spojom s ústím nádobky 4, do plynovej byrety sa natlačil alebo nasal plyn z fľaše 1 a po vyrovnaní hladín ortuti v byrete 2 a vyrovnávacej trubici 3 sa odčítal jeho objem pri barometrickom tlaku. Potom sa otvorením kohúta nádobky 4 uviedol plyn do styku s binárnym rozpúšťadlom a spustilo sa pomocné kývacie zariadenie 6.

Po ustálení hladiny ortuti v plynovej byrete 2 (spravidla po 20—30 minútach) sa odčítal podtlak, resp. pretlak v byrete oproti barometrickému tlaku a po uzavretí nádobky 4 a vyrovnaní hladín ortuti konečný objem plynu pri barometrickom tlaku. Nasalo sa ďalšie množstvo plynu, tlak v byrete sa pomocou ortuťového piesta zvýšil a urobilo sa ďalšie meranie po dosiahnutí rovnováhy pri vyššom tlaku.

Pre každú binárnu zmes vypočítaného zloženia sa takto vykonali priemerne štyri merania pri rôznych tlakoch medzi 400—900 torr. Pred každou sériou meraní sa stanovil barometrický tlak. Pre meranie rozpustnosti plynu v jednej binárnej zmesi v celom rozsahu koncentrácií sa podľa potreby urobilo 6—10 takýchto sérií meraní.

Postup pri výpočte rozpustnosti bol nasledujúci: Pre jednotlivé prípady sa z tlakovej diferencie medzi byretou 2 a trubicou 1 a z barometrického tlaku vypočítali (po korekcii) rovnovážne tlaky. Objemové zmeny v byrete sa previedli na normálne podmienky (0 °C, 760 torr) pomocou stavovej rovnice ideálneho plynu. Pre výpočet objemu v nádobke 4 bola potrebná znalosť hustoty zmesi v závislosti od zloženia. Ďalej sa vypočítal objem plyného priestoru v nádobke, ktorý sa takisto za použitia stavovej rovnice ideálneho plynu prepočítal na normálne podmienky. Objem pár rozpúšťadla v rovnovážnej nádobke sa počítal z molárneho zloženia kvapaliny podľa Raoultovho zákona a podľa stavovej rovnice ideálneho plynu.

Rozdiel medzi celkovým objemom parnej fázy a objemom pár v nádobke je objem plynu nad kvapalinou. Objemová zmena v byrete, prepočítaná na 0 °C a 760 torr, zmenšená o objem plynu v rovnovážnej nádobke, prepočítaný na tie isté podmienky, dáva celkový objem pohlteného plynu. Z tejto hodnoty a z množstva, prípadne objemu kvapalnej fázy možno vypočítať rozpustnosť plynu v obvyklých jednotkách.

Opísaným spôsobom sa zmerala a vypočítala rozpustnosť kyslíčnika uhlíčitého v závislosti od zloženia kvapaliny v týchto binárnych zmesiach: metanol—acetón, metanol—chloroform, metanol—benzén, acetón—chloroform, acetón—benzén, chloroform—benzén.

Výber čistých zložiek, tvoriacich binárne rozpúšťadlá, urobil sa s prihliadnutím na Ewellovu [7] klasifikáciu kvapalín. Podľa Ewella možno kvapaliny rozdeliť do piatich tried podľa ich sklonu tvoriť vodíkové mostíky, ktorý vyplýva z ich štruktúry. Zástupca prvej triedy (látky so sklonom tvoriť trojrozmerné siete vodíkových mostíkov) sa vynechal. Z druhej triedy sa zvolil metanol, z tretej acetón, zo štvrtej chloroform a z piatej triedy benzén. Taká voľba umožní získať prinajmenšom kvalitatívny obraz o vplyve vnútornej štruktúry kvapaliny na rozpustnosť plynu v nej. Vo všetkých prípadoch sa meralo pri teplote 20 °C a pri parciálnom tlaku plynu do 800 torr. Merania obsiahli celý rozsah koncentrácií uvedených zmesí. Rozpustnosť sa vyjadřila molárnym zlomkom plynu v roztoku pri jeho parciálnom tlaku 760 torr, Henryho súčiniteľom rozpustnosti a aktivitným koeficientom plynu v roztoku. Tento je s molárnym zlomkom plynu v roztoku x_3 a s jeho Henryho koeficientom rozpustnosti K_3 viazaný známymi vzťahmi:

$$\gamma_3 = \frac{P_3}{P_3^0 \cdot x_3}; \quad x_3 = \frac{P_3}{K_3}; \quad \gamma_3 = \frac{K_3}{P_3^0}, \quad (1-3)$$

keď P_3^0 = tlak nasýtených pár CO_2 pri danej teplote,

P_3 = parciálny tlak CO_2 nad roztokom.

Vzťahy (1—3) platia za predpokladu, že fugacitu plynu môžeme nahradiť jeho parciálnym tlakom. Keďže pri daných podmienkach je kompresibilitný faktor kyslíčnika uhlíčitého z väčší než 0,99 [1], je náhrada fugacity parciálnym tlakom spojená s chybou menšou než 1 %.

Výsledky meraní a výpočtu rozpustnosti kyslíčnika uhlíčitého v uvedených binárnych zmesiach sú v tab. 1.

Diskusia

Použitý výpočtový postup sa zakladá na niektorých zjednodušeníach, ktoré zaťažujú výsledok chybou. Pri výpočte objemu pár rozpúšťadla predpokladáme

platnosť Raoultovho zákona a stavovej rovnice ideálneho plynu. Zanedbávame zmenu objemu rozpúšťadla a jeho zloženia, spôsobenú tým, že časť kvapaliny sa rovnovážne odparí do plynného priestoru. Nerátame so zmenou objemu roztoku s postupujúcim rozpúšťaním plynu. Pri plyne predpokladáme ideálne chovanie. V oblasti tlakov do 1000 torr sa v dôsledku týchto zjednodušení dopúšťame chyby neprevyšujúcej 3 % a vo väčšine prípadov menšej než 2 %.

Z údajov v tab. 1 vidíme dve skutočnosti. Rozpustnosť kyslíčnicka uhličitého v nevodných zmesiach neelektrolytov sa pohybuje v relatívne úzkom rozmedzí približne od 0,6 do 2,2 mol. %. Najväčšie odchýlky od ideálneho chovania (aktivitný koeficient plynu rovný jednej) sú v zmesi metanol—chloroform ($\gamma_3 = 2,57$). Z grafického vyjadrenia vidieť, že závislosť rozpustnosti plynu v zmesi od zloženia zmesi nie je lineárna.

Tabuľka 1

Rozpustnosť kyslíčnicka uhličitého v binárnych zmesiach v závislosti od zloženia rozpúšťadla
(20 °C, $P_{\text{CO}_2} = 760$ torr)

Zmes	x_1	$10^3 x_3$	$10^{-3} K_3$	γ_3
zložka 1—zložka 2	molárny zlomok	molárny zlomok		
čistý metanol	1,00	7,51	101,20	2,35
metanol—acetón	0,282	16,34	46,51	1,08
	0,436	14,33	53,04	1,23
	0,670	10,97	69,28	1,61
	0,908	8,02	94,76	2,20
čistý acetón	1,00	23,17	32,80	0,76
acetón—chloroform	0,578	15,13	50,23	1,17
	0,701	16,86	45,08	1,05
	0,878	20,39	37,27	0,87
metanol—chloroform	0,494	8,48	89,62	2,08
	0,812	6,98	108,88	2,53
	0,876	6,87	110,63	2,57
	0,975	7,32	103,83	2,41
čistý chloroform	1,00	13,75	55,27	1,29
metanol—benzén	0,195	8,66	87,76	2,04
	0,519	7,88	96,45	2,24
	0,606	7,55	100,66	2,34
	0,905	7,35	103,40	2,40
čistý benzén	1,00	9,89	96,32	1,79
acetón—benzén	0,134	11,70	64,96	1,51
	0,420	14,80	51,35	1,19
	0,539	16,12	47,15	1,10
	0,809	20,14	37,74	0,88
	0,939	22,14	34,33	0,80
chloroform—benzén	0,123	10,27	74,00	1,72
	0,324	10,80	70,37	1,64
	0,627	11,96	63,55	1,48
	0,831	12,82	59,28	1,38

Pre ternárnu nekonečne zriedenú plynnú zmes odvodil I. R. Kričevskij [8] vzťah

$$\log K_3^0 = x_1 \cdot \log K_3' + x_2 \cdot \log K_3'', \quad (4)$$

kde K_3^0 je Henryho súčiniteľ rozpustnosti zložky v ideálnom rozpúšťadle a indexy ' a '' sa vzťahujú k rozpustnosti v príslušných zložkách rozpúšťadla.

Vzťah (4) možno aplikovať i na zriedený kvapalný roztok, kde už, pravda, nebude vyjadrovať skutočné pomery tak presne. Za ideálny roztok napríklad

Tabuľka 2

Aktivitný koeficient kyslíčnika uhličitého v binárnom nevodnom rozpúšťadle v závislosti od zloženia rozpúšťadla

Zmes zložka 1—zložka 2	x_1 molárny zlomok	γ_3	γ_3^0	f_γ	$\Delta\% \gamma_3$
metanol—acetón	0,0	0,76	0,76	1,00	—
	0,282	1,08	1,04	1,035	+ 3,3
	0,436	1,23	1,24	0,990	— 1,1
	0,670	1,61	1,62	0,994	— 0,6
	0,908	2,20	2,12	1,039	+ 3,7
acetón—chloroform	1,00	2,35	2,35	1,00	—
	0,00	1,29	1,29	1,00	—
	0,578	1,17	0,95	1,232	+ 18,8
	0,701	1,05	0,89	1,180	+ 15,2
	0,878	0,87	0,81	1,073	+ 6,8
metanol—chloroform	1,00	0,76	0,76	1,00	—
	0,00	1,29	1,29	1,00	—
	0,494	2,08	1,74	1,199	+ 16,6
	0,812	2,53	2,10	1,205	+ 17,0
	0,876	2,57	2,18	1,178	+ 15,1
metanol—benzén	0,975	2,41	2,32	1,041	+ 3,9
	1,00	2,35	2,35	1,00	—
	0,00	1,79	1,79	1,00	—
	0,195	2,04	1,89	1,081	+ 7,5
	0,519	2,24	2,06	1,086	+ 8,0
acetón—benzén	0,606	2,34	2,11	1,109	+ 9,8
	0,905	2,40	2,29	1,048	+ 4,6
	1,00	2,35	2,35	1,00	—
	0,00	1,79	1,79	1,00	—
	0,134	1,51	1,60	0,947	— 5,6
chloroform—benzén	0,420	1,19	1,25	0,953	— 5,0
	0,809	0,88	0,90	0,983	— 1,7
	0,939	0,80	0,80	1,00	0,0
	1,00	0,76	0,76	1,00	—
	0,00	1,79	1,79	1,00	—
	0,123	1,72	1,72	1,00	0,0
	0,324	1,64	1,61	1,019	+ 1,8
	0,627	1,48	1,46	1,015	+ 1,5
	0,831	1,38	1,36	1,013	+ 1,2
	1,00	1,29	1,29	1,00	—

troch zložiek sa totiž môže považovať taký, v ktorom sú dve zložky v neko-
nečne zriedenom roztoku v zložke prvej. Ak rovnicu (4) použijeme na vyjadre-
nie rozpustnosti v celom rozsahu koncentrácií zložiek 1 a 2, musíme očakávať
odchýlky vypočítaných hodnôt od nameraných hodnôt.

Pretože podľa rovnice (3) existuje priama úmernosť medzi aktivitným
koeficientom γ_3 a Henryho súčiniteľom rozpustnosti K_3 , možno písať obdobne:

$$\log \gamma_3^0 = x_1 \cdot \log \gamma_3' + x_2 \cdot \log \gamma_3'' \quad (5)$$

Odhýlku skutočnej hodnoty γ_3 od vypočítanej hodnoty γ_3^0 môžeme formálne
vyjadriť takto:

$$\gamma_3 = \gamma_3^0 + \Delta\gamma_3, \quad (6a)$$

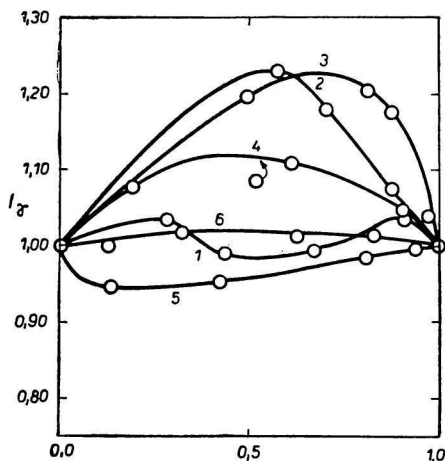
$$\gamma_3 = \gamma_3^0 + \frac{\Delta\gamma_3}{\gamma_3^0} \cdot \gamma_3^0, \quad (6b)$$

$$\gamma_3 = \gamma_3^0 \left(1 + \frac{\Delta\gamma_3}{\gamma_3^0} \right). \quad (6c)$$

Korekčný faktor $f_\gamma = 1 + \Delta\gamma_3/\gamma_3^0$ teda určuje, do akej miery sa aktivitný
koeficient plynu v roztoku líši od hodnoty, vychádzajúcej z platnosti rovnice (5).

V tab. 2 sú zhrnuté hodnoty γ_3^0 a f_γ , vypočítané zo známych rozpustností
plynu v čistých zložkách z rovnice (5) a z nameranej rozpustnosti v zmesi podľa
rovnice (6c). Pre porovnanie sú uvedené aj hodnoty γ_3 , získané z nameraných
údajov, a percentuálna odchýlka γ_3^0 od γ_3 .

Závislosť korekčného faktora f_γ od zloženia rozpúšťadla pre jednotlivé zmesi
je graficky znázornená na obr. 2.



Obr. 2. Závislosť korekčného faktora $f_\gamma = 1 + \Delta\gamma_3/\gamma_3^0$ od zloženia rozpúšťadla.
1. zmes metanol—acetón; 2. zmes acetón—
—chloroform; 3. zmes metanol—chloro-
form; 4. zmes metanol—benzén; 5. zmes
acetón—benzén; 6. zmes chloroform—
—benzén.

Ako vidieť, rovnica (5) vyjadruje chovanie kyslíčnika uhličitého v zmesi s dvoma neelektrolytmi v niektorých prípadoch veľmi uspokojivo, v iných menej presne. Rozpustnosť v zmesi metanol—acetón a chloroform—benzén možno rovnicou (5) vyjadriť s presnosťou rovnou presnosti experimentálneho stanovenia. Pri ostatných dvoch zmesiach benzénu neprevyšuje chyba 10 % a len roztoky chloroformu s metanolom a acetónom vykazujú odchýlky aktivitného koeficienta až do 19 % od skutočnej hodnoty.

Záver

Namerané hodnoty rozpustnosti kyslíčnika uhličitého v binárnych nevodných zmesiach pri 20 °C a parciálnom tlaku plynu 760 torr ukazujú, že rozpustnosť sa s koncentráciou zložiek nemení lineárne. Lepšie vystihuje skutočnosť Kričevského vzťah (4), resp. (5), odvodený pôvodne pre nekonečne zriedené roztoky. Odchýlky, vzniknuté uplatnením rovnice (5) na celý rozsah koncentrácií binárneho rozpúšťadla, neprevyšujú pre študované zmesi 20 % skutočnej hodnoty.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ (I) РАСТВОРИМОСТЬ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА В БИНАРНЫХ НЕВОДНЫХ СМЕСЯХ

Л. Коуделка

Исследовательский институт нефтехимии, Новики

Была измерена растворимость двуокиси углерода в смеси метиловый спирт—ацетон, метиловый спирт—хлороформ, метиловый спирт—бензол, ацетон—хлороформ, ацетон—бензол и хлороформ—бензол при 20°C и парциальном давлении газа близком 760 торр. Измеренные растворимости сопоставлены на основании соответствующих коэффициентов активности. По уравнению (5) возможно вычислить растворимость газа в бинарных неводных смесях из известных его растворимостей в чистых компонентах образующих растворитель с погрешностью меньшей чем 20 %. В двух случаях (смесь метиловый спирт—ацетон и хлороформ—бензол) точность результатов, полученных по уравнению (5), равна точности экспериментального определения.

Отклонение вычисления от действительности выразилось с помощью поправочного фактора, зависимость которого от состава растворителя имеет приблизительно симметрический ход.

Preložil M. Fedoroňko

LÖSLICHKEIT VON GASEN IN GEMISCHEN DER NICHELEKTROLYTE (I)
LÖSLICHKEIT DES KOHLENDIOXIDS IN BINÄREN NICHTWÄSSRIGEN
GEMISCHEN

L. Koudelka

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Es wurde die Löslichkeit des Kohlendioxids bei 20 °C und dem Partialdruck nahe 760 Torr in folgenden Gemischen gemessen: Methylalkohol—Aceton, Methylalkohol—Chloroform, Methylalkohol—Benzol, Aceton—Chloroform, Aceton—Benzol, Chloroform—Benzol. Die gemessenen Löslichkeitswerte wurden auf Grund der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten verglichen. Mittels der Gleichung (5) ist es möglich, die Löslichkeit des Gases im binären nichtwässrigen Gemisch mit einem kleineren Fehler als 20 % zu berechnen, u. zw. auf Grund der bekannten Löslichkeit in den reinen Komponenten des Lösungsmittels. In zwei Fällen (Methylalkohol—Aceton, Chloroform—Benzol) war die Genauigkeit des der Gleichung (5) entsprechenden Resultats gleich der Genauigkeit der experimentellen Bestimmung.

Die Abweichungen der rechnerischen Ermittlung vom Sollwert wurden mittels eines Korrekturfaktors ausgedrückt, dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels annähernd symmetrisch verläuft.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. *International Critical Tables*, Vol. III, 271. McGraw-Hill, New York 1928.
2. Landolt—Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Hw. I 769, Eg. I 304, 315, Eg. IIa 480, Eg. IIIa 687, 705. Springer-Verlag, Berlin 1936.
3. Seidell A., Linke W. F., *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, IV. Ed., Vol. I, 464, 476, 484, 1079, 1087. D. Van Nostrand, New York 1958.
4. Blander M., Grimes W. R., Smith N. V., Watson G. M., *J. Phys. Chem.* **63**, 1164 (1959).
5. Lejtes I. L., Ivanovskij I. F., *Chim. promyšlennost* **1962**, 653.
6. Francis A. W., *J. Phys. Chem.* **58**, 1099 (1954).
7. Ewell R. H., Harrison J. M., Berg L., *Ind. Eng. Chem.* **36**, 871 (1944).
8. Kričevskij I. R., *Ž. fiz. chim.* **9**, 41 (1937).

Do redakcie došlo 20. 5. 1963

V revidovanej podobe 5. 11. 1963

Adresa autora:

Inž. Ladislav Koudelka, C. Sc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.