

Rozpustnosť plynov v zmesiach neelektrolytov (II) Vyjadrenie rozpustnosti v binárnych vodných roztokoch pomocou dodatkovej funkcie

L. KOUDELKA

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Uvádzajú sa experimentálne zistené hodnoty rozpustnosti kyslíčnika uhličitého v zmesi voda—metanol pri 20 °C a parciálnom tlaku 760 torr. Rozpustnosť plynu v binárnej zmesi možno vypočítať zo známych rozpustností plynu v čistých zložkách.

Zatiaľ čo rozpustnosť plynov, najmä kyslíčnika uhličitého vo vodných roztokoch elektrolytov sa experimentálne preskúmala v značnom rozsahu, o rozpustnosti plynov v zmesiach neelektrolytov je podstatne menej údajov. V dostupnej literatúre je väčšina prác venovaná sledovaniu systémov, v ktorých jednou zložkou binárneho rozpúšťadla je voda [1—13].

I. R. Kričevskij [14, 15] a L. I. Krištalik [16] uverejnili rozbor problému výpočtu rozpustnosti látky v zmesi zo známych rozpustností v čistých zložkách tvoriacich rozpúšťadlo. Nimi odvodené vzťahy čiastočne overili I. L. Lejtes a I. F. Ivanovskij [17]. V predchádzajúcej práci [18] sme preverovali možnosť vyjadrenia rozpustnosti plynu v binárnej zmesi nevodných neelektrolytov v celom rozsahu koncentrácií rozpúšťadla rovnicou

$$\log \gamma_3^0 = x_1 \log \gamma_3' + x_2 \log \gamma_3'' \quad (1)$$

kde γ_3^0 je aktivitný koeficient plynu rozpusteného v ideálnej binárnej zmesi, γ_3' a γ_3'' jeho aktivitný koeficient v nasýtenom roztoku zložky 1, resp. 2 pri rovnakom parciálnom tlaku ako nad zmesou, x_1 a x_2 sú molárne zlomky zložky 1, resp. 2 v pôvodnom rozpúšťadle.

Predkladaná práca uvádza výsledky meraní rozpustnosti kyslíčnika uhličitého v zmesi voda—metanol pri 20 °C a parciálnom tlaku plynu 760 torr. Je navrhnutý spôsob, ako vyjadriť rozpustnosť plynu v reálnej binárnej zmesi pomocou tzv. dodatkovej funkcie.

Experimentálna časť

Aparatúru na meranie rozpustnosti i pracovnú metodiku sme opísali v predchádzajúcej práci [18]. Kyslíčnik uhličitý, používaný na meranie, sme získavali a čistili opísaným spôsobom [18]. Na prípravu binárneho rozpúšťadla sa použila dvakrát predestilovaná voda a metanol p. a., vyčistený opísaným spôsobom [18].

Výsledky meraní a výpočtu rozpustnosti sú uvedené v tab. 1 ako molárny zlomok plynu v nasýtenom roztoku x_3 pri danom parciálnom tlaku plynu a danej teplote, jeho Henryho súčiniteľ rozpustnosti K_3 a jeho aktivitný koeficient v roztoku γ_3 .

Tabuľka 1

Rozpustnosť CO_2 v zmesi voda—metanol pri 20°C a $P_{\text{CO}_2} = 760$ torr v závislosti od zloženia rozpúšťadla

$x_{\text{H}_2\text{O}}$ molárny zlomok	$10^3 x_3$ molárny zlomok	$10^{-3} K_3$	γ_3
0,00	7,51	101,20	2,35
0,2628	3,93	193,38	4,50
0,3084	3,39	224,19	5,21
0,5639	1,66	457,83	10,64
0,7134	1,06	716,98	16,67
0,9216	0,74	1027,02	23,88
1,00	0,71	1070,42	24,89

Diskusia

a) Vyjadrenie rozpustnosti pomocou dodatkovvej funkcie

Ako sa už uviedlo [14, 18], rozpustnosť plynu v ideálnej binárnej zmesi možno vyjadriť vzťahom (1). Vo všeobecnom prípade sa však binárne rozpúšťadlo nechová ako ideálny roztok a vypočítaná hodnota γ_3^0 sa od skutočnej hodnoty v reálnej zmesi γ_3 líši o $\Delta\gamma_3$:

$$\gamma_3 = \gamma_3^0 + \Delta\gamma_3. \quad (2)$$

Aktivitný koeficient plynu v reálnom roztoku možno vypočítať, ak násobíme hodnotu γ_3^0 , vypočítanú z rovnice (1) zo známej rozpustnosti plynu v čistých zložkách rozpúšťadla a zo známeho zloženia rozpúšťadla, korekčným faktorom:

$$\gamma_3 = \gamma_3^0 \left(1 + \frac{\Delta\gamma_3}{\gamma_3^0} \right) = \gamma_3^0 \cdot f_\gamma. \quad (3)$$

Hodnota korekčného faktora pre daný plyn pri jeho konštantnom parciálnom tlaku a teplote závisí od chemickej podstaty zložiek rozpúšťadla a od jeho zloženia. Túto závislosť možno vyjadriť tzv. dodatkovou funkciou:

$$1 + \frac{\Delta\gamma_3}{\gamma_3^0} = F(x_1). \quad (4)$$

Po dosadení z rovnice (4) do upravenej rovnice (3), po zlogaritmovaní a dosadení za γ_3^0 z rovnice (1) sa dostávame k všeobecnej závislosti aktivitného súčiniteľa plynu v reálnom binárnom rozpúšťadle od zloženia rozpúšťadla:

$$\log \gamma_3 = x_1 \cdot \log \gamma_3' + x_2 \cdot \log \gamma_3'' + \log F(x_1). \quad (5)$$

Na základe doteraz známeho experimentálneho materiálu možno pre dodatkovú funkciu navrhnúť tento všeobecný tvar:

$$F(x_1) = 1 + \sum_{i=1}^{n-1} a_i(x_1^i - x_1^n) \quad (n \geq 2), \quad (6)$$

kde a_i sú konštanty pri jednotlivých členoch radu. Tieto sú pre daný binárny roztok charakteristické a ich hodnoty treba vypočítať z experimentálnych výsledkov; n je zvolený stupeň radu a x_1 je molárny zlomok jednej zložky rozpúšťadla v pôvodnom roztoku.

Ak za $F(x_1)$ dosadíme výraz z rovnice (6) do rovnice (5), dostávame po úprave konečnú závislosť aktivítneho súčiniteľa plynu v reálnom binárnom rozpúšťadle od jeho zloženia a od rozpustnosti plynu v čistých zložkách tvoriacich rozpúšťadlo:

$$\gamma_3 = \gamma_3'' \left(\frac{\gamma_3'}{\gamma_3''} \right)^{x_1} \left[1 + \sum_{i=1}^{n-1} a_i(x_1^i - x_1^n) \right]. \quad (7)$$

Aktivitný koeficient plynu s jeho molárnym zlomkom v roztoku x_3 súvisí jednoduchými vzťahmi:

$$\gamma_3 = \frac{a_3}{x_3}; \quad a_3 = \frac{P_3}{P_3^0}, \quad (8, 9)$$

kde a_3 je aktivita plynu v roztoku („ideálna rozpustnosť“), P_3 je jeho parciálny tlak nad roztokom a P_3^0 tlak jeho nasýtených pár pri danej teplote.

Ak je plyn pri nadkritickej teplote, možno pre nepríliš vysoké teploty extrapolovať závislosť $P_3^0 = f(T)$ podľa grafu $\log P_3^0 = f(T^{-1})$, kde vychádza približne priamková závislosť [19]. Pri vyšších teplotách je presnejšie používať Henryho súčiniteľ rozpustnosti plynu K_3 .

Obdobným spôsobom, ako sa odvodila rovnica (7), možno dôjsť z platnej rovnice

$$\log x_3^0 = x_1 \cdot \log x_3' + x_2 \cdot \log x_3'', \quad (10)$$

kde symboly majú rovnaký význam ako v podobnej rovnici (1), ku vzťahu

$$x_3 = x_3^0 \cdot F'(x_1), \quad (11)$$

kde $F'(x_1)$ je modifikovaná dodatková funkcia. Z rovnice (8) vyplýva:

$$F'(x_1) = \frac{1}{F(x_1)}, \quad (12)$$

a teda závislosť molárneho zlomku plynu v binárnom reálnom rozpúšťadle od zloženia rozpúšťadla a od rozpustnosti plynu v čistých zložkách je daná rovnicou

$$x_3 = x_3'' \left(\frac{x_3'}{x_3''} \right)^{x_1} \cdot \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^{n-1} a_i(x_1^i - x_1^n)} \quad (13)$$

Za predpokladu, že pri nadkritickej teplote je rozpustnosť plynu v čistých zložkách, tvoriacich rozpúšťadlo, dostatočne presne vyjadrená Henryho zákonom napríklad v tomto jednoduchom tvare:

$$K_3' x_3' = P_3; \quad K_3'' \cdot x_3'' = P_3, \quad (14a)$$

možno predpokladať platnosť zákona i pre rozpustnosť v binárnej zmesi:

$$K_3 \cdot x_3 = P_3. \quad (14c)$$

Kombináciou rovníc (7), (8), (9) a (14) dochádzame po úprave k závislosti Henryho koeficienta rozpustnosti plynu v binárnom reálnom rozpúšťadle od zloženia rozpúšťadla:

$$K_3 = K_3'' \left(\frac{K_3'}{K_3''} \right)^{x_1} \cdot \left[1 + \sum_{i=1}^{n-1} a_i(x_1^i - x_1^n) \right]. \quad (15)$$

Rovnice (7), (13) a (15) sú odvodené za predpokladu konštantného parciálneho tlaku plynu nad roztokom a konštantnej teploty.

Rozvinutý tvar dodatkovej funkcie závisí od voľby stupňa n , ktorý opäť závisí od toho, aká je požadovaná presnosť výsledku a aké množstvo experimentálneho materiálu je pre daný systém k dispozícii.

Pri najnižšej prípustnej hodnote $n = 2$ bude mať dodatková funkcia tvar

$$F(x_1) = 1 + a_1(x_1 - x_1^2) = 1 + a_1 x_1(1 - x_1) = 1 + a_1 x_1 x_2. \quad (16)$$

Pre $n = 3$:

$$F(x_1) = 1 + a_1(x_1 - x_1^3) + a_2(x_1^2 - x_1^3). \quad (17)$$

Pre $n = 4$:

$$F(x_1) = 1 + a_1(x_1 - x_1^4) + a_2(x_1^2 - x_1^4) + a_3(x_1^3 - x_1^4). \quad (18)$$

Konštanty a_1 a a_2 nemajú pritom, pravda, v rovniciach (16), (17) a (18) tú istú hodnotu, keďže stoja pri rozličných dvojčlenoch x_1 .

Z uvedených vzťahov vidieť, že potrebný počet konštant je vždy o jednu menší než zvolený stupeň radu n .

b) Overenie odvodených vzťahov vyhodnotením experimentálnych výsledkov

Navrhnutý výpočtový postup sa overil vyhodnotením vlastného experimentálneho materiálu [18] (včítane rovnováhy so zmesou voda—metanol, uvedenej v tomto článku) a vyhodnotením údajov literatúry o systémoch voda—gly-

cerín—CO₂ [5], voda—etanol—CO₂ [5], voda—acetón—CO₂ [5], voda—glykol—etylénoxid [13], CS₂—dichlóretán—CO [2], voda—etanol—O₂ [1] a voda—etanol—H₂ [1].

Tabuľka 2

Hodnoty konštant α_i dodatkovej funkcie $F(x_1)$ pre rozličné plyny a binárne rozpúšťadlá

Parciálny tlak plynu, torr	$t, ^\circ\text{C}$	n			
a) CO ₂					
zmes voda—glycerín 760	25	2	-0,637	—	—
		3	-9,933	21,488	—
		4	3,927	-22,743	34,600
zmes voda—metanol 760	20	2	0,816	—	—
		3	-0,622	3,761	—
zmes voda—etanol 760	20	2	0,164	—	—
		3	-1,896	5,380	—
zmes voda—acetón 760		2	-1,531	—	—
		3	-2,022	2,534	—
zmes metanol—acetón 760	20	—	—	—	—
zmes metanol—chloroform 760	20	2	1,162	—	—
zmes metanol—benzén 760	20	2	0,442	—	—
zmes acetón—chloroform 760	20	2	0,864	—	—
zmes acetón—benzén 760	20	—	—	—	—
b) etylénoxid					
zmes voda—glykol 300	13	2	1,246	—	—
		3	-1,830	6,016	—
	20	2	0,877	—	—
		3	-0,346	2,053	—
	30	2	1,048	—	—
		3	-3,558	9,247	—
	35	2	0,795	—	—
c) CO					
CS ₂ —dichlóretán 760*	25	2	-1,296	—	—
d) H ₂					
voda—etanol 760	20	2	3,392	—	—
		3	-16,289	43,757	—
		4	42,308	-176,509	241,360
e) O ₂					
voda—etanol 760	20	2	1,340	—	—
		3	-2,777	9,429	—
		4	6,287	-29,245	44,662

* Celkový tlak.

Z experimentálnych údajov sa vypočítali priebehy závislostí $\gamma_3 = f(x_1)$, ktoré slúžili za základ porovnania experimentu s výsledkom výpočtu. Z nich sa vypočítal priebeh závislostí korekčného faktora f_γ ako funkcie zloženia rozpúšťadla. Systémy s kyslíkom a vodíkom sa vyhodnotili obdobne pomocou Henryho súčiniteľa rozpustnosti K_3 a korekčného faktora f_K .

Z takto získaných hodnôt korekčného faktora sa pre jednotlivé plyny a zmesi vypočítali hodnoty konštánt a_i pomocou rovníc (4) a (16—18) pre dodatkovú funkciu druhého, tretieho a štvrtého stupňa (tab. 2). Stupeň dodatkovej funkcie sa volil porovnaním výsledkov výpočtu a experimentu tak, aby ich rozdiel nepresahoval 5 %, čo približne zodpovedá relatívnej chybe experimentálneho stanovenia.

Presnosť výpočtu rozpustnosti plynu z rovnice (7), resp. (15) sa vyjadřila maximálnou chybou

$$\Delta = \frac{\gamma_3 - \gamma_3^{(\text{vyp})}}{\gamma_3} \cdot 100 \quad \% \gamma_3, \quad (19)$$

kde $\gamma_3^{(\text{vyp})}$ je hodnota aktivitného koeficienta, vypočítaná podľa rovnice (7), a strednou kvadratickou chybou:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum (\Delta^2)}{m}} \quad \% \gamma_3, \quad (20)$$

kde m je počet vyhodnocovaných chýb. Obdobné vzťahy sa použili aj pre Henryho koeficient rozpustnosti K_3 .

Pre úplnosť sa vypočítali i chyby spojené s predpokladom ideálneho chovania rozpúšťadla (hodnota γ_3^0) a chyby vychádzajúce z výpočtu podľa lineárnej závislosti rozpustnosti od zloženia zmesi:

$$\gamma_3^{(\text{lin})} = x_1 \cdot \gamma_3' + x_2 \cdot \gamma_3'' \quad (21)$$

Výsledky sú zhrnuté v tab. 3.

Ako vidieť, pomocou dodatkovej funkcie, definovanej rovnicou (6), možno vypočítať rozpustnosť plynu v zmesi na základe jeho známej rozpustnosti v čistých zložkách s ľubovoľnou presnosťou. Hodnota charakteristických konštánt a_i však musí byť vypočítaná podľa experimentálne stanovenej rozpustnosti v zmesi, čo je určitou nevýhodou tohto postupu. Z údajov v tab. 3 však vyplýva, že pri študovaných systémoch postačoval pre relatívne presný výsledok rozpustnosti v nevodných zmesiach tvar (16), t. j. s jedinou konštantou. Pre vodné roztoky postačuje tvar (17) s dvoma konštantami, len výnimočne s väčším počtom. Dodatková funkcia s tromi konštantami (18) vyjadřuje relatívne presne väčšinu doteraz známych experimentálnych údajov.

Tabuľka 3

Porovnanie výsledkov výpočtu a experimentu. Maximálna chyba a stredná kvadratická chyba výpočtu γ_3 .

	Δ_0 %	Δ_{lin} %	$\Delta_{n=2}$ %	$\Delta_{n=3}$ %	$\Delta_{n=4}$ %
a) CO ₂					
voda—glycerín	34,30	104,62	17,98	7,65	6,29
	18,30	61,42	10,40	4,04	3,15
voda—metanol	24,06	83,78	12,44	5,86	—
	14,53	54,80	9,43	2,65	—
voda—etanol	15,49	110,43	17,65	7,12	—
	11,98	66,86	13,02	5,64	—
voda—acetón	80,88	487,75	14,40	7,82	—
	49,02	252,77	9,01	5,45	—
metanol—acetón	3,73	18,13	—	—	—
	2,57	12,68	—	—	—
metanol—chloroform	17,00	14,98	7,64	—	—
	14,20	12,12	4,59	—	—
metanol—benzén	9,79	9,62	2,19	—	—
	7,67	7,23	1,31	—	—
acetón—chloroform	18,80	15,90	1,84	—	—
	14,50	12,05	1,45	—	—
acetón—benzén	5,63	14,12	3,11	—	—
	3,85	9,65	1,84	—	—
chloroform—benzén	1,83	0,75	—	—	—
	1,33	0,51	—	—	—
b) etylénoxid					
voda—glykol 13 °C	18,96	18,42	11,30	1,06	—
	15,87	15,39	6,73	0,05	—
20 °C	14,76	14,24	14,66	4,58	—
	10,78	10,08	7,76	2,63	—
30 °C	11,77	11,07	8,47	1,41	—
	9,65	8,90	4,96	0,76	—
35 °C	9,76	8,80	3,54	—	—
	8,60	7,49	2,52	—	—
c) CO					
CS ₂ —dichlóretán	51,30	52,75	11,93	—	—
	39,13	40,36	8,53	—	—
d) H ₂					
voda—etanol*	42,85	54,86	52,40	37,12	4,09
	30,29	34,87	33,28	23,14	2,48
e) O ₂					
voda—etanol*	27,92	106,90	24,38	18,74	5,41
	18,29	57,53	14,79	12,89	2,94

* Chyby pre výpočet K_3 .

Poznámka: Pri každej zmesi je v prvom riadku uvedená maximálna chyba Δ , v druhom riadku stredná kvadratická chyba $\bar{\Delta}$.

Záver

Vyhodnotenie niektorých doteraz známych i nameraných hodnôt rozpustnosti plynov v binárnych zmesiach vody s neelektrolytmi ukazuje, že v týchto systémoch dochádza k podstatnému odklonu chovania plynu i rozpúšťadla od ideálneho stavu. Odchýlky od rozpustnosti, vypočítanej podľa rovnice (1), možno vyjadriť korekčným faktorom. Jeho závislosť od zloženia rozpúšťadla zachytáva dodatková funkcia $F(x_1)$, definovaná rovnicou (6). Podľa druhu rozpúšťadla sa dosahuje uspokojivá presnosť výpočtu za použitia dodatkovej funkcie maximálne štvrtého stupňa, pričom pre nevodné zmesi spravidla postačuje funkcia druhého stupňa s jedinou experimentálnou konštantou.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ (II) ВЫРАЖЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИИ

Л. Коуделка

Исследовательский институт нефтехимии,
Новоки

Приводятся экспериментально полученные значения растворимости углекислого газа в смеси вода—метанол при 20° и парциальном давлении газа 760 *торр*. Растворимость газа в бинарной смеси можно рассчитать из известной растворимости в чистых компонентах.

Preložila T. Dillingerová

LÖSLICHKEIT VON GASEN IN GEMISCHEN DER NICHELEKTROLYTE (II) DARSTELLUNG DER LÖSLICHKEIT IN BINÄREN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN MITTELS DER NACHTRAGSFUNKTION

L. Koudelka

Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky

Es werden die experimentell ermittelten Löslichkeitswerte des Kohlendioxids im Gemisch Wasser—Methylalkohol bei 20 °C und 760 Torr Partialdruck angegeben. Die Löslichkeit des Gases in einem binären Gemisch läßt sich aus der bekannten Löslichkeit in den reinen Komponenten des Lösungsmittels rechnerisch ermitteln.

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. Van Nostrand, New York 1958.
4. Sečenov J., *J. Phys. Chem.* **4**, 117 (1889).
5. Kiss A., Lájtai I., Thury G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **233**, 346 (1937).
6. Jones J. H., Froning H. R., Clayton E. E., *J. Chem. Eng. Data* **4**, 85 (1959).
7. Mason J. W., Dodge B. F., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **32**, 27 (1936).
8. Golutvin J. M., Malyševa T. V., Skorobogatova V. I., *Izv. Sibir. otd. Akad. nauk SSSR* **1958**, No 8, 83.
9. Longinescu G. G., Longinescu I. N., *Bull. Chim. Soc. Romana Stiinte* **26**, No 1—3, 3 (1923); *Chem. Abstr.* **18**, 1224 (1924).
10. Braude G. E., Lejtes I. L., Dedova I. V., *Chim. promyšlennost* **1961**, 232.
11. Šenderej E. D., Ivanovskij F. P., *Chim. promyšlennost* **1963**, 91.
12. Nogami Hisaši, Kato Yuriko, Yakugaku Zaši, *J. Pharm. Soc. Japan* **79**, 789 (1959); *Ref. ž. Chimija* **1960**, 72 520.
13. Porubský J., *Dizertačná práca*. Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky 1961.
14. Kričevskij I. R., *Ž. fiz. chim.* **9**, 41 (1937).
15. Kričevskij I. R., *Fazovyje ravnovesija v rastvorach pri vysokich davlenijach*, 52. Goschimizdat, Moskva 1952.
16. Krištalik L. I., *Izv. Sektora fiz.-chim. analiza Akad. nauk SSSR* **20**, 376 (1950).
17. Lejtes I. L., Ivanovskij I. F., *Chim. promyšlennost* **1962**, 653.
18. Koudelka L., *Chem. zvesti* **18**, 178 (1964).
19. Karapetjanc M. C., *Chemická termodynamika*, 159, 235. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.

Do redakcie došlo 15. 11. 1963

Adresa autora:

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