

## 10. Fázová rovnováha dvojzložkových sústav

V sústave o dvoch zložkách možno Gibbsovo fázové pravidlo vyjadriť rovnicou

$$v = 4 - f$$

Takáto sústava môže byť jednofázová až štvorfázová. Jednofázová sústava má tri stupne voľnosti. V tomto prípade neexistuje žiadny vzťah medzi tromi stavovými veličinami, ktoré určujú stav sústavy. Štvorfázová sústava nemá ani jeden stupeň voľnosti, takže v tomto prípade neexistuje nezávislá stavová veličina.

Z hľadiska fázových rovnováh je významné skúmanie dvojfázových a trojfázových sústav. Trojfázová sústava v rovnováhe má jeden stupeň voľnosti, t.j. sústava má jednu nezávisle premennú veličinu. V dvojzložkovej sústave, v ktorej sú v rovnováhe dve fázy, počet stupňov voľnosti sú dva, t.j. sústavu možno opísať pomocou dvoch nezávislých stavových premenných.

Správanie sa dvojzložkovej sústavy možno znázorniť v trojrozmernom diagrame. Rovnovážny stav dvojfázovej sústavy možno geometricky vyjadriť rovnovážnou plochou (vo všeobecnosti ide o priestorovú plochu). V praxi sa používajú rovinné diagrame, ktoré sú rezmi trojrozmerným diagramom pre konštantnú hodnotu niektorej z premenných, napr. teploty (izotermický diagram) alebo tlaku (izobarický diagram).

Rovnovážny stav trojfázovej sústavy geometricky možno interpretovať ako priesečik dvoch rovnovážnych plôch. Matematický opis rovnováhy tejto sústavy je vo vyjadrení priemetu priesečika rovnovážnych plôch do dvoch z troch nasledujúcich rovín.

V dvojzložkovej sústave sú dôležité rovnováhy medzi kvapalnou a plynnou fázou (rovnováha kvapalina - para) a rovnováha v kondenzovaných sústavách.

Pri rozpúšťaní dvoch kvapalín môžu nastať prípady, keď sú kvapaliny vzájomne úplne rozpustné a tvoria jednu kvapalnú fázu, ktorá za určitých podmienok môže byť v rovnováhe s parami kvapaliny. V prípade, keď kvapaliny pri miešaní sú vzájomne len čiastočne rozpustné alebo sú dokonale nerozpustné, v sústave existujú vedľa seba dve kvapalné fázy (tzv. konjugované) a jedna plynná fáza tvorená parami kvapaliny.

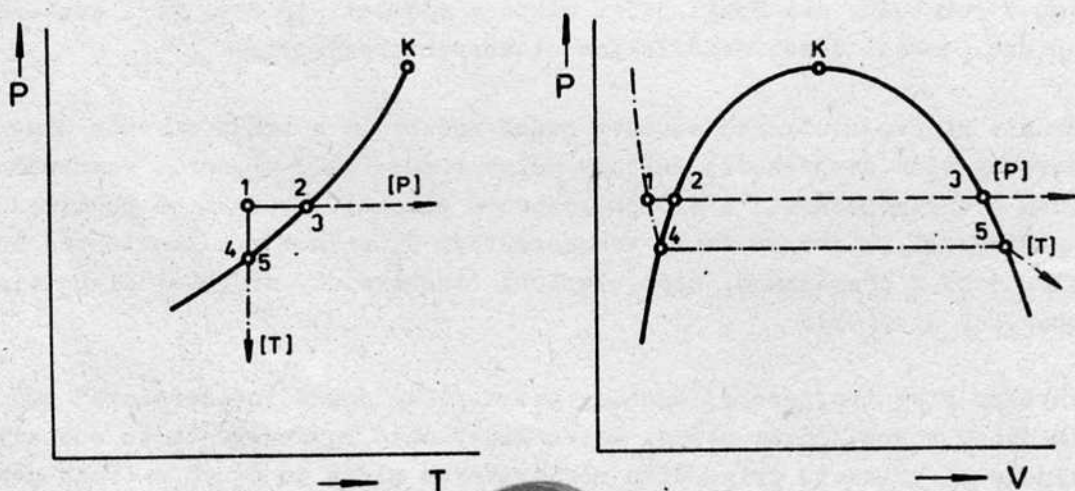
V kondenzovaných sústavách existujú vedľa seba kvapalné fázy alebo kvapalné a tuhé fázy bez plynnej. Aj v týchto prípadoch sú z hľadiska klasifikácie dô-

ležité vzájomné rozpustnosti jednotlivých zložiek v kvapalných a tuhých fázach.

V nasledujúcich kapitolách sa budeme podrobnejšie zaoberať opisom rovnováhy v dvojjložkových sústavách po stránke kvalitatívnej i kvantitatívnej.

### 10.1 POROVNANIE JEDNOZLOŽKOVEJ A DVOJZLOŽKOVEJ SÚSTAVY PRI TEPLOTE VARU

Na začiatku opisu rovnováhy bude užitočné porovnanie správania sa jednozložkovej sústavy kvapalina - para s dvojjložkovou sústavou s neobmedzene miešateľnými kvapalinami v diagramoch  $P - T$  a  $P - V$ .



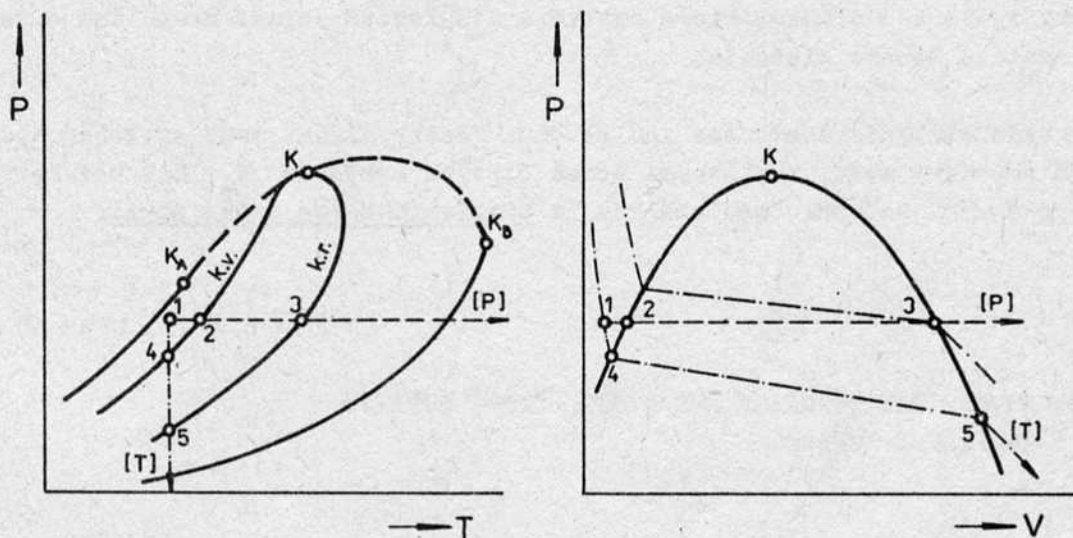
Obr. 10.1

Správanie sa jednozložkovej sústavy pri odparovaní

Na oboch diagramoch na obr. 10.1 je znázornený priebeh odparovania čistej kvapaliny, a to jednak pri stálom tlaku, jednak pri stálnej teplote. Východiskový stav kvapaliny je v oboch prípadoch označený bodom 1.

Zmena stavu kvapaliny z bodu 1 do bodu 2 sa uskutoční izobarickým ohrievaním, pri ktorom sa zvyšuje teplota sústavy až na teplotu varu (pri danom tlaku). Bod 2 predstavuje bod varu, v ktorom začína vriieť kvapalina. Medzi bodmi 2, 3 sa uskutočňuje izobaricko-izotermické odparovanie. V bode 3 je celá kvapalina práve v stave sytej pary, t.j. bod 3 je bodom kondenzácie pár - rosný bod. Za bodom 3 prebieha izobarické prehrievanie pary.

Analogický dej sa uskutočňuje za izotermických podmienok. Zmena stavu kvapaliny z bodu 1 do bodu 4 sa uskutočňuje izotermickým znížením tlaku. Bod 4 predstavuje opäť bod varu, v ktorom začína vrieť kvapalina. Medzi bodmi 4 a 5 prebieha opäť izobaricko-izotermické odparovanie. V bode 5 je celá kvapalina v stave sytej pary a pod bodom 5 prebieha izotermické prehrievanie pary.



Obr. 10.2

### Správanie sa dvojzložkovej sústavy pri odparovaní

Dvojzložková sústava sa pri odparovaní správa odlišne, ako to vidieť aj na obr. 10.2. Pridajme k pôvodnej látke A ďalšiu látku B (ktorá je menej prchavá ako A) tak, aby jej v zmesi bolo asi 30 % mólových. Zmena stavu sústavy je opäť vyznačená bodmi 1, 2, 3. Keď kvapalina za konštantného tlaku dosiahne teplotu danú bodom 2 (začiatok varu dvojzložkovej kvapaliny) začne kvapalina vrieť a pary, ktoré sa pritom uvoľnia sú bohatšie na prchavejšiu zložku A ako kvapalina. Kvapalina sa začne o prchavejšiu zložku ochudobňovať a ak chceme, aby var ďalej pokračoval, musíme postupne zvyšovať teplotu sústavy. Pri izobarickom odparovaní bude teplota varu stúpať až do bodu 3, kde bude celá kvapalina v stave sytej pary. Za bodom 3 nastane opäť izobarické prehrievanie pary.

Izotermické odparovanie prebieha medzi bodmi 4 a 5. Ak znížime pri konštantnej teplote tlak sústavy z bodu 1 do bodu 4, začne kvapalina vrieť. Vzhľadom na postupné ochudobňovanie kvapaliny o prchavejšiu zložku A var možno trvale udržať len ak trvale znižujeme tlak sústavy až do bodu 5, kde sa vyparí posledná časť kvapaliny. Pod bodom 5 prebieha opäť prehrievanie pary.

Vidíme, že bod varu sa po celý čas odparovania mení, že závisí nielen od tlaku, ale aj od zloženia kvapaliny. Aby sme odlišili stav, pri ktorom kva-



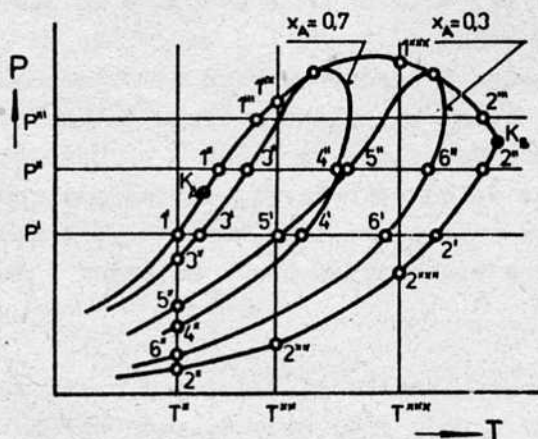
palina v danom počiatočnom zložení práve začne vriet, nazývame bod 2 (alebo bod 4) bodom počiatku varu, bod 3 (alebo bod 5) bodom počiatku kondenzácie - rosným bodom.

Pre zmes v zložení  $x_3 = 0,30$  vytvoria všetky body počiatku varu prislúchajúce k rôznym tlakom krivku varu (k.v.) a všetky body počiatku kondenzácie vytvoria podobne krivku kondenzácie (rosná krivka, k.r.). Obe tieto krivky vytvárajú slučku, ktorá uzatvára dvojfázovú oblasť kvapalina - para pre sústavu daného zloženia.

Pre každé zloženie dostaneme inú slučku. Všetky slučky majú spoločnú obálku, ktorá prebieha medzi kritickými bodmi čistých kvapalín  $K_A, K_B$ . Dotykový bod každej slučky so spoločnou obálkou je kritickým bodom danej zmesi.

## 10.2 ROVNOVÁŽNE DIAGRAMY PRE DVOJZLOŽKOVÚ SÚSTAVU KVAPALINA - PARA

Uvažujme sústavu, v ktorej zložky v kvapalnej fáze sú dokonale vzájomne rozpustné. Diagram  $P - T$  pre dvojzložkovú sústavu A, B (kde A je prchavejšie látka) je pre ďalší výklad prekreslený na obr. 10.3. Pre prehľadnosť obsahuje však len 2 slučky, a to pre  $x_A = 0,70$  a pre  $x_A = 0,30$ .



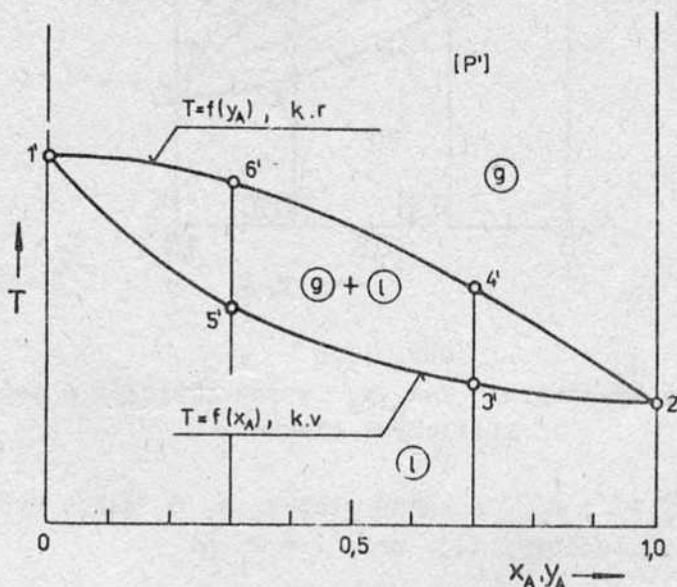
Obr. 10.3

Diagram  $P-T$  pre dvojzložkovú sústavu kvapalina - para

Ak budeme izobaricky odparovať dvojzložkovú kvapalinu A, B pri tlaku  $P'$ , ktorý je menší ako kritické tlaky oboch zložiek, priamka  $P' = \text{konšt.}$  (pozri



obr. 10.3) vytne jednak body varu čistých zložiek pri tomto tlaku (body 1', 2') a jednak body začiatku varu a rosné body pre zmesi v rôznych koncentráciách. Pre zmes s uvedenými koncentraciami sú to body 3', 4' (pre  $x_A = 0,7$ ) a 5', 6' (pre  $x_A = 0,3$ ).



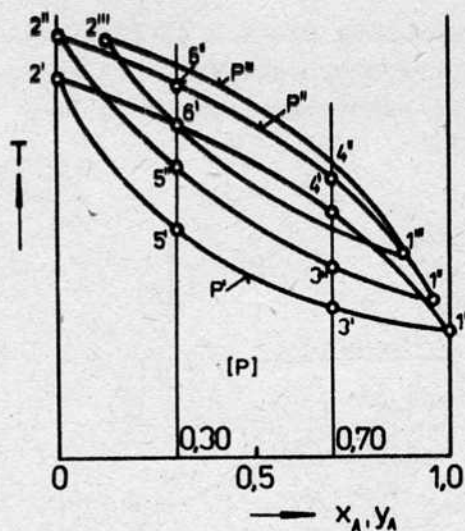
Obr. 10.4

Izobarický diagram  $T-x_A, y_A$  s podkritickým tlakom

Keď vynesieme takto získané teploty v závislosti od koncentrácií, dostaneme krivky varu 2', 5', 3', 1' a rosnú krivku 2', 6', 4', 1', tak ako je to vyznačené na obr. 10.4. Plocha (g) je oblasť, v ktorej je stála parná fáza, plocha (l) je oblasť kvapalnej fázy a medzi krivkou varu a rosnou krivkou je oblasť, kde vedľa seba existuje v rovnováhe kvapalná fáza (l) a parná fáza (g).

Aplikujme rovnaký postup pre vyšší tlak  $P''$ , ktorý je pre zložku B podkritický, ale pre zložku A je už nadkritický. Čistá kvapalná zložka A za týchto podmienok už nemôže existovať. Preto krivka varu a rosná krivka na obr. 10.5 budú vychádzať z bodu 2'' ( $x_A = 0, x_B = 1$ ), ale nedosiahnu na druhej strane koncentráciu  $x_A = 1$ , ale iba koncentráciu, ktorá odpovedá bodu 1'' (t.j. koncentráciu odpovedajúcu slučke, ktorá má v bode 1'' kritický bod).

Pri tlaku  $P'''$ , ktorý je nadkritický pre obe zložky nedosiahnu krivka varu a rosná krivka ani hodnoty  $x_A = 1$ , ani hodnoty  $x_B = 1$ . Budú teda prebiehať medzi koncentraciami, ktoré odpovedajú bodom 1''', 2''', tak ako je to vyznačené na obr. 10.5. Z obr. 10.5 možno zostrojiť ďalšie užitočné diagramy.



Obr. 10.5

Izobarický diagram  $T-x_A, y_A$  s podkritickým a nadkritickými tlakmi

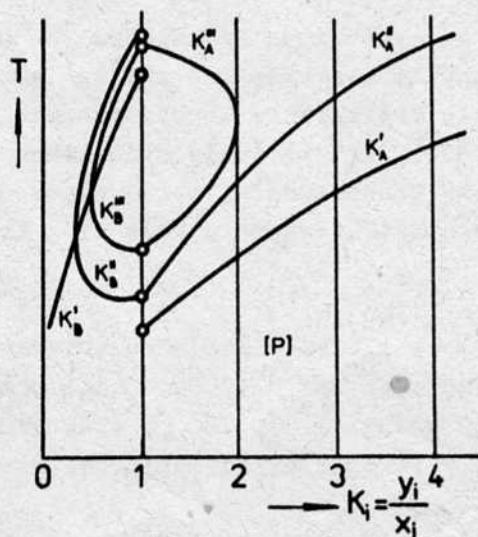
Pre každý tlak  $P', P'', P'''$  a každú zložku A, B možno vyjadriť rovnovážny pomer ako funkciu teploty, t.j. pre  $P = P'$  je

$$K'_A = \frac{y'_A}{x'_A} = f(T) \quad (10.2-1)$$

a

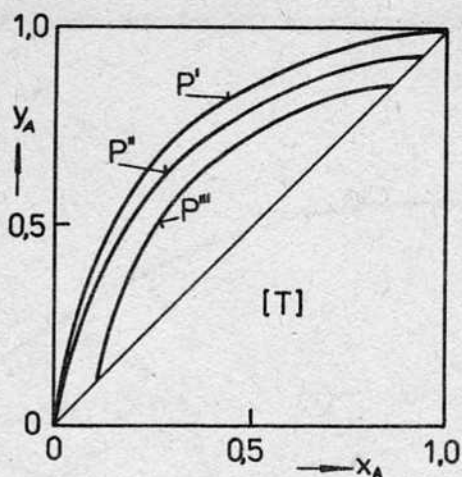
$$K'_B = \frac{y'_B}{x'_B} = f(T) \quad \text{atď.} \quad (10.2-2)$$

Týmto spôsobom dostaneme diagram rovnovážnych pomerov (obr. 10.6).



Obr. 10.6

Izobarický diagram rovnovážnych pomerov



Obr. 10.7

## Izobarický rovnovážny diagram

Ak vynesieme pre každý tlak  $P'$ ,  $P''$ ,  $P'''$  koncentráciu prchavejšej zložky A v parnej fáze v závislosti od koncentrácie zložky A v kvapalnej fáze, dostaneme rovnovážny diagram  $y_A = f(x_A)$ , tak ako je to vyznačené na obr. 10.7.

Podobným spôsobom možno zostrojiť aj izotermické diagramy. Ak sa bude dvojzložková zmes odparovať pri stálej teplote  $T^x$ , ktorá je pre obe zložky podkritická, bude krivka varu i rosná krivka na obr. 10.8 medzi bodmi  $2^x$ ,  $1^x$ . Tieto body sú určené pri danej teplote tenziou čistých látok, t. j.  $2^x$  ( $P_B^0$ ,  $x_A = 0$ ) a  $1^x$  ( $P_A^0$ ,  $x_A = 1$ ). Roztok  $x_A = 0,7$  bude mať počiatok varu daný bodom  $3^x$  a rosný bod bodom  $4^x$ , roztok  $x_A = 0,3$  bodmi  $5^x$ ,  $6^x$ .

Pri teplote  $T^{xx} = \text{konst.}$  je zložka A už v nadkritickom stave. Rovnovážne krivky preto nedosiahnu stav, keď  $x_A = 1$ ,  $P = P_A^0$ , ale prebiehajú medzi bodmi  $2^{xx}$  a  $1^{xx}$ . Podobné priebehy majú rovnovážne krivky pri teplote  $T^{xxx}$ . Obálka všetkých slučiek na obr. 10.9 je spojnicou kritických bodov zložiek pri určitom zložení kvapalnej fázy.

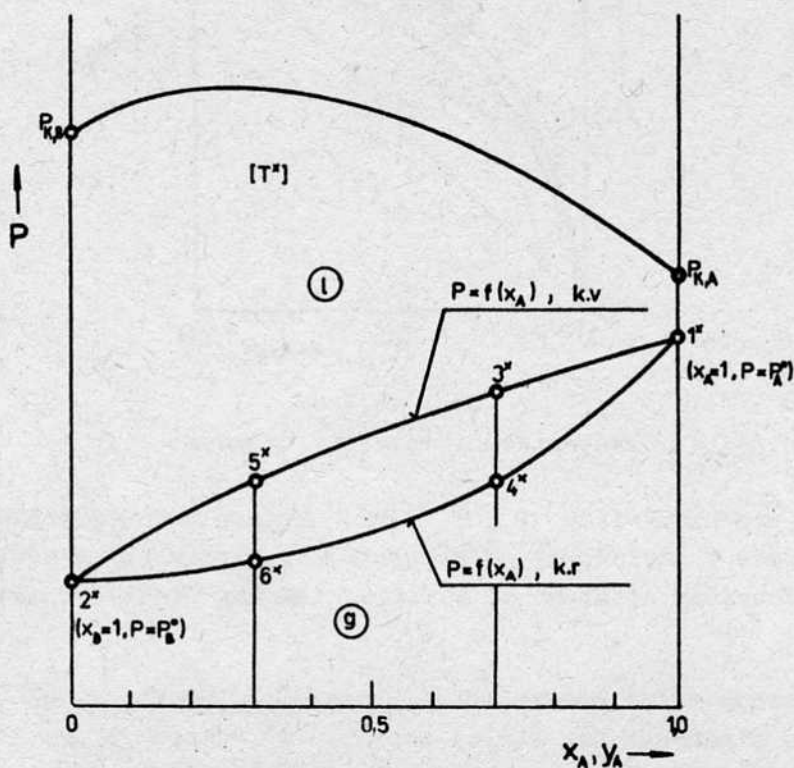
Z obr. 10.9 možno opäť získať rovnovážne diagramy, v ktorých sú vynesené závislosti  $P = f(K_1)$  (obr. 10.10) a závislosti  $y_A = f(x_A)$  (obr. 10.11).

Rovnovážny pomer, ako vidieť z obr. 10.6 a obr. 10.11, závisí pri každej zložke od teploty, tlaku a zloženia sústavy. Jeho číselná hodnota stúpa vo väčšine prípadov so zvyšujúcou sa teplotou, klesá s tlakom a nezávisí od celkového množstva kvapaliny a pary v rovnovážnej sústave.

Na obr. 10.12 je príklad priebehu izobarického odparovania dvojzložkovej sústavy A, B s mólovým zlomkom prchavejšej zložky  $x_A = 0,4$ . V pravej časti obrázku sú schématicky vyznačené stavy sústavy 1 až 5 pomocou valcov so stálym tlakom  $P$  a s teplotami  $T_1$  až  $T_5$ . Fázy sú rozlíšené šrafova-

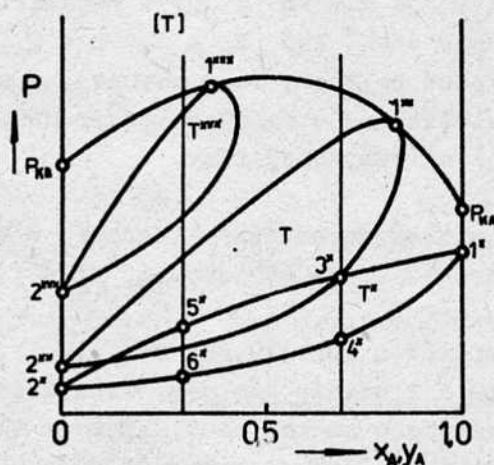


ním (vieme však, že v skutočnosti je objem vzniknutých pár  $10^3$ -krát väčší ako objem kvapaliny).



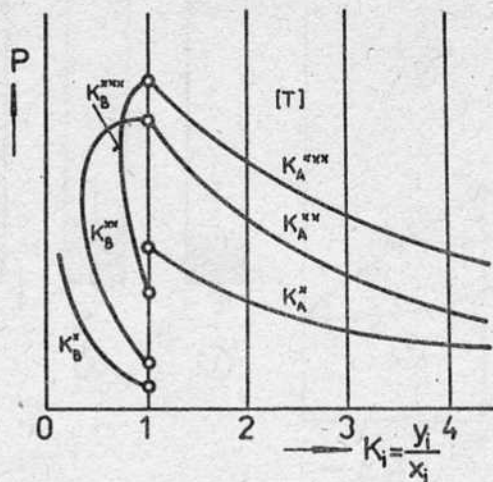
Obr. 10.8

Izotermický diagram  $P-x_A, y_A$  v oblasti podkritického tlaku



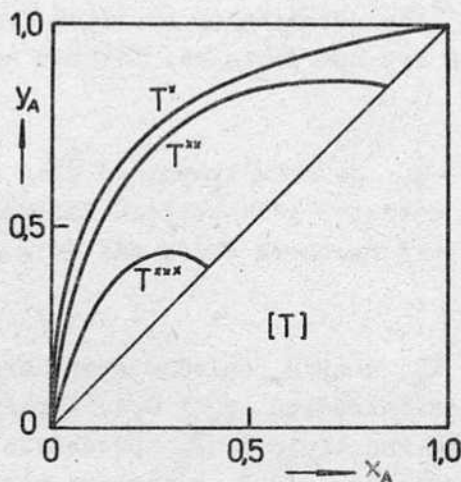
Obr. 10.9

Izotermický diagram  $P-x_A, y_A$  v oblasti podkritického a nadkritického tlaku



Obr. 10.10

Izotermický diagram rovnovážnych pomerov

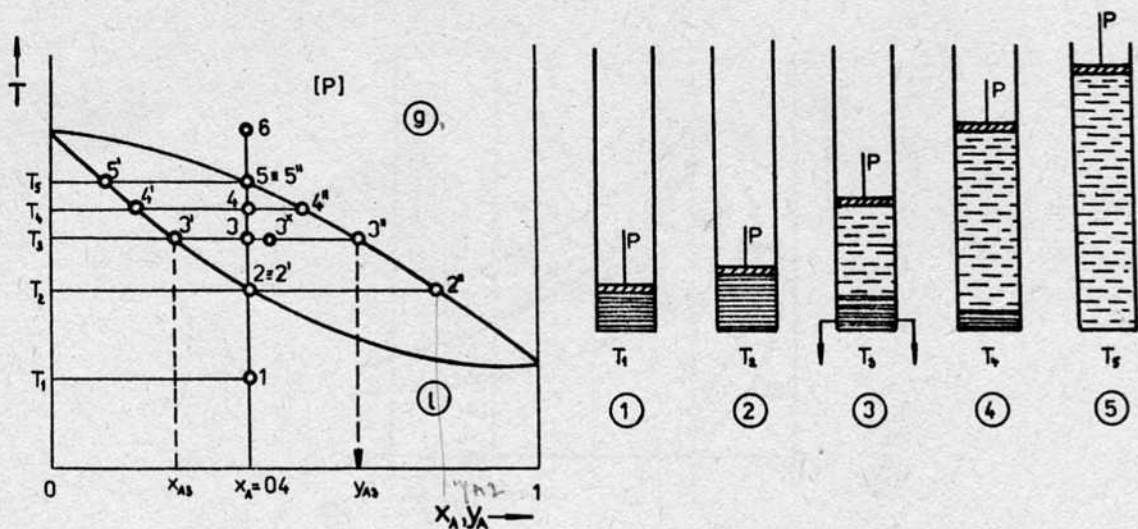


Obr. 10.11

Izotermický rovnovážny diagram

Východiskový stav kvapalného roztoku A, B je daný bodom 1. Pri zohriatí na teplotu  $T_2$  (do stavu 2) sa zvýši objem kvapaliny vplyvom tepelnej rozťažnosti, súčasne sa začnú uvoľňovať prvé molekuly parnej fázy (stav 2''), pretože sa dosiahol začiatok teploty varu roztoku (bod začiatku varu).

Pri teplote  $T_3$  (stav 3) sú v sústave vedľa seba v rovnováhe dve fázy: kvapalná (v stave 3' s koncentráciou  $x_{A3}$ ) a parná (v stave 3'' s koncentráciou  $y_{A3}$ ). Sústava ako celok má však stále koncentráciu  $x_A = 0,4$ . Ak v tejto situácii "odoberieme" časť kvapaliny (tak ako je to vyznačené na obr. 10.12 vpravo), nezmení sa tlak ani teplota sústavy. Nezmení sa ani koncentrácia zložiek vo fázach ani ich chemické potenciály a preto sa fázové rozhranie neposunie. Zmení sa však koncentrácia zložiek v sústave ako celku; stav sústavy sa posunie z bodu 3 do bodu 3<sup>x</sup>. Približne sa takýto postup dá realizo-



Obr. 10.12

Izobarické odparovanie dvojzložkovej sústavy

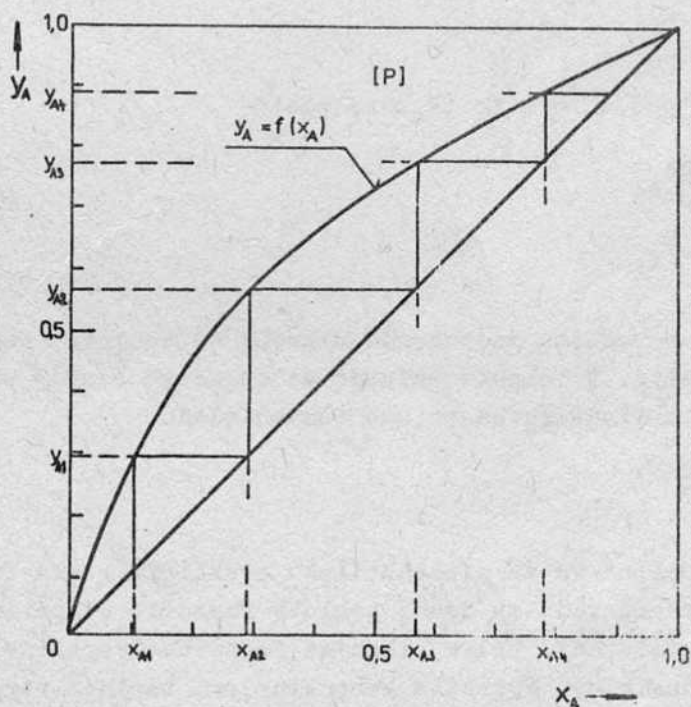
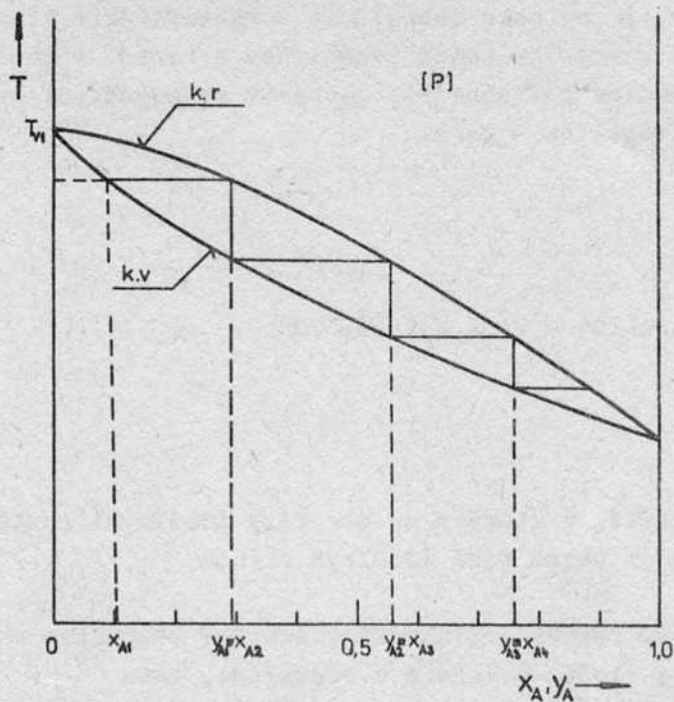
vať odberom len veľmi malého relatívneho množstva kvapalnej fázy, takže sa parametre sústavy zmenia len zanedbateľne. Takýmto spôsobom možno odoberať vzorky fáz na analýzu.

Pri zohriatí na teplotu  $T_4$  je stav kvapalnej fázy daný bodom 4' a stav parnej fázy bodom 4''. Množstvo jednotlivých fáz možno určiť pomocou pákového pravidla, t. j. látkové množstvá oboch fáz sú v pomere úsečiek  $\overline{44''}$  ku  $\overline{44'}$ .

Pri dosiahnutí teploty  $T_5$  zmiznú posledné stopy kvapalnej fázy, sústavu tvorí len syta para s koncentráciou  $y_A = 0,4$ . Teplota  $T_5$  vyznačuje rosný bod sústavy. Pri zohriatí nad teplotu  $T_5$  prechádza sústava do oblasti prehriatej pary v koncentrácii  $y_A = 0,4$  a teplote napr.  $T_6$ .

Skutočnosť, že pri danom tlaku a danej teplote je zloženie kvapalnej a parnej fázy rozličné možno prakticky využiť na oddelovanie zložiek z kvapalných roztokov. Princíp takéhoto delenia je znázornený na obr. 10.13. Ak zohrejeme kvapalný roztok A, B v zložení  $x_{A1}$  pri konštantnom tlaku až na teplotu varu tohto roztoku,  $T_v = T_1$  získame pary, ktoré sú v rovnováhe s danou kvapalinou. Parná fáza má koncentráciu  $y_{A1}$  a je bohatšia na prchavejšiu zložku A. Po kondenzácii pár získame kvapalný roztok s koncentráciou  $x_{A2} = y_{A1}$ . Ak uvedieme tento prvý kondenzát opäť do varu pri konštantnom tlaku (čo už bude pri teplote  $T_2$ ), dostaneme pary v zložení  $y_{A2}$ , ktoré sú v rovnováhe s kvapalinou v zložení  $x_{A2}$ . Po kondenzácii pár dostaneme druhý kondenzát, ktorý bude viac obohatený o prchavejšiu zložku A. Týmto spôsobom možno postupovať až kým nedostaneme kondenzát v zložení  $y_{A4}$ , čiže kondenzát výrazne obohatený o zložku A.





Obr. 10.13

Znázornenie princípu delenia dvojzložkovej kvapalnej zmesi v rovnovážnom diagrame

Ak uskutočníme len jeden z uvedených stupňov na obr. 10.13 (odparenie a kondenzáciu) hovoríme o destilácii. Uskutočnenie niekoľkých stupňov za sebou sa nazýva rektifikácia.

Z uvedeného vyplýva, že na opis destilácie a rektifikácie kvapalných zmesí treba poznať fázovú rovnováhu medzi kvapalinou a parou. V nasledujúcich kapitolách sa preto budeme podrobnejšie zaoberať rovnovážnymi vzťahmi, ktoré opisujú rovnováhu kvapalina - para.

### 10.3 ROVNOVÁHA KVAPALINA - PARA V IDEÁLNYCH SÚSTAVÁCH

Ideálne sústavy sú také, v ktorých sú obe fázy ideálnymi roztokmi, prípadne pri nižších tlakoch je parná fáza ideálnym plynom.

Všeobecnou podmienkou fázovej rovnováhy v sústave kvapalina - para je rovnosť fugacity každej zložky v pare a v kvapaline, teda

$$f_i^g = f_i^l \quad (10.3-1)$$

Pre ideálne roztoky podľa rovnice (7.1-1) platí

$$f_i^g = f_i^{o(g)} y_i \quad (10.3-2)$$

$$f_i^l = f_i^{o(l)} x_i \quad (10.3-3)$$

V prípade, že ide o rovnováhu za pomerne nízkeho tlaku možno parnú fázu považovať za ideálny plyn. V takomto prípade sa fugacita čistej plynnej zložky za danej teploty a tlaku rovná priamo tomuto tlaku

$$f_i^{o(g)} = P \quad (10.3-4)$$

Fugacita čistej kvapaliny sa za nízkeho tlaku prakticky rovná fugacite kvapaliny pri teplote varu, teda za danej teploty fugacite kvapaliny pri tlaku nižšom ako je tlak uvažovaný. Vplyv tlaku na fugacitu kvapaliny je však za nízkych tlakov zanedbateľný. Fugacita kvapaliny pri teplote varu sa za nízkeho tlaku rovná tlaku jej nasýtenej pary

$$f_i^{o(l)} = P_i^o \quad (10.3-5)$$

Po dosadení z rovnice (10.3-4) do rovnice (10.3-2) dostaneme vzťah, ktorý je zhodný s Daltonovým zákonom ideálneho plynu

$$f_i^g = P y_i = P_i \quad (10.3-6)$$

Ak dosadíme z rovnice (10.3-5) do rovnice (10.3-3), dostaneme vzhľadom na rovnicu (10.3-1) vzťah

$$P_i = P_i^0 x_i \quad (10.3-7)$$

Táto rovnica vyjadruje Raultov zákon, podľa ktorého je parciálny tlak zložky nad ideálnym roztokom rovný súčinu tlaku nasýtenej pary čistej zložky a mólového zlomku zložky v kvapaline pri danej teplote.

Ak dosadíme z rovnice (10.3-6) do rovnice (10.3-7), dostaneme iné vyjadrenie Raultovho zákona

$$y_i = \frac{P_i^0}{P} x_i \quad (10.3-8)$$

Podiel mólového zlomku zložky v parnej fáze k mólovému zlomku v kvapalnej fáze sme v kap. 10.2 nazvali rovnovážnym pomerom. Pre ideálne sústavy ho označíme ako štandardný  $K_i^0$  a podľa (10.2-1) je

$$K_i^0 = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0}{f_i^0(g)} = \frac{P_i^0}{P} = f(T, P) \quad (10.3-9)$$

Z rovníc (10.3-8) a (10.3-9) vyplýva, že rovnovážny pomer je vlastne mierou prchavosti danej látky. Čím je látka prchavejšia, t.j. čím má vyššiu tenziu pár za danej teploty, tým má vyšší rovnovážny pomer. Pre ideálnu sústavu rovnovážny pomer  $K_i^0$  je funkciou iba teploty a tlaku. V tomto prípade výpočet  $K_i^0$  sa redukuje na výpočet fugacity čistých zložiek pri tlaku a teplote sústavy, prípadne na znalosť stavového správania sa čistých zložiek v kvapalnom a plynnom skupenstve.

Hougen a spolupracovníci [8] na základe rozšírenej teoremy korešpondujúcich stavov za použitia rovnice (8.2-6) a (10.3-9) zostavili závislosť

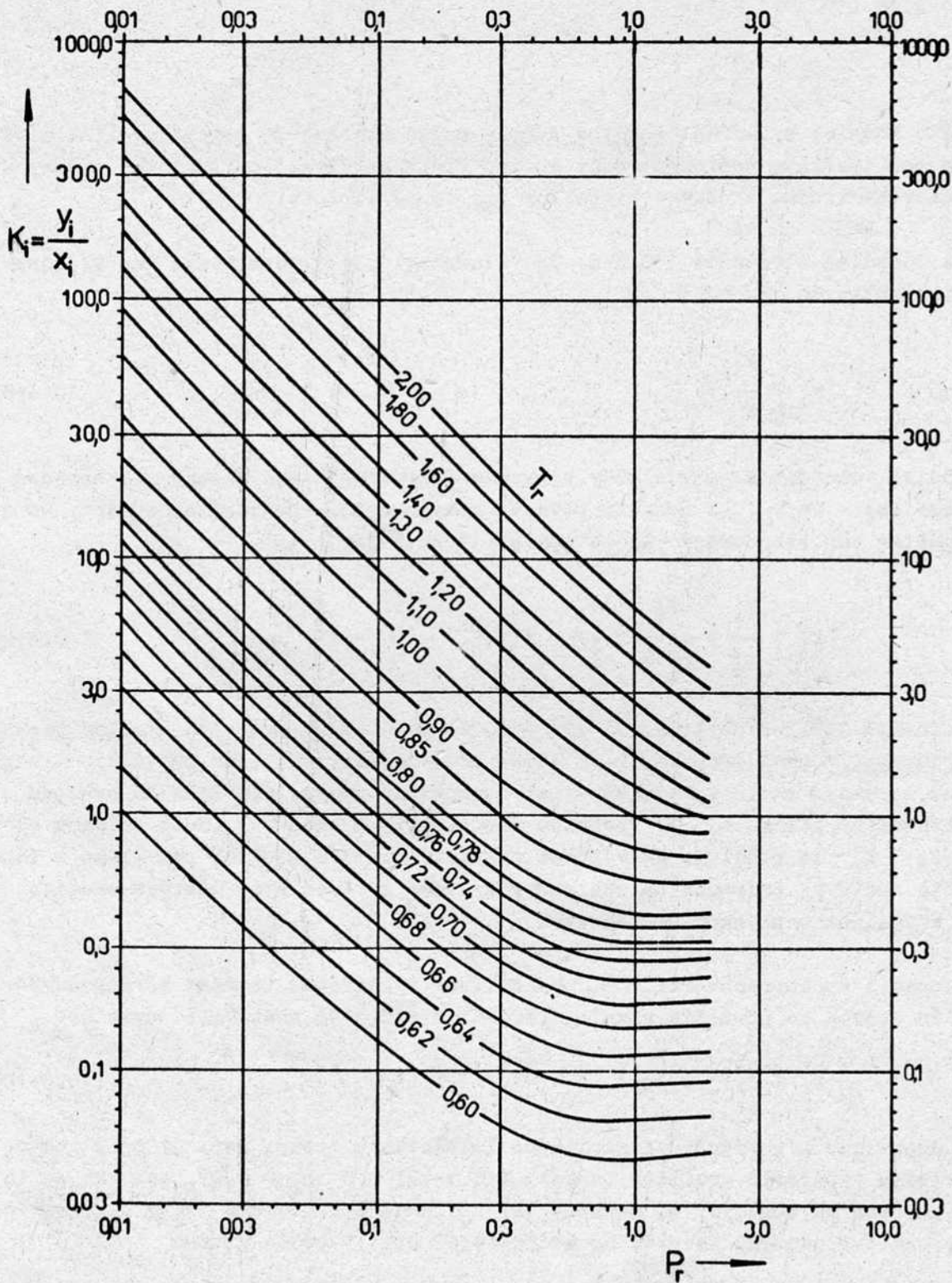
$$K_i^0 = f(P_r, T_r, z_k) \quad (10.3-10)$$

Podobne ako pri výpočte fugacitného koeficientu (pozri kap. 3) aj v tomto prípade vyjadrili graficky funkciu (10.3-10) pre  $z_k = 0,27$ , tak ako je to vyznačené na obr. 10.14. Hodnoty  $K_i^0$  získané z grafu pre  $z_k \geq 0,27$  možno prepočítať pomocou korekčného súčiniteľa  $D(T_r)$  podľa vzťahu

$$K_i^0 = [K_i^0]_{z_k=0,27} \cdot 10^{D(z_k-0,27)} \quad (10.3-11)$$

Korekčný súčiniteľ  $D$  v závislosti od redukovanej teploty  $T_r$  je v tab. 10.1.





Obr. 10.14

Generalizovaný diagram pre rovnovážny koeficient vyparovania  
ideálneho roztoku  $z_k = 0,27$

Tabuľka 10.1

$T_r$	D	$T_r$	D	$T_r$	D
0,60	20,4	0,76	6,5	1,30	-1,6
0,62	18,0	0,78	5,5	1,40	-1,7
0,64	15,8	0,80	4,7	1,50	-1,8
0,66	13,8	0,85	3,0	1,60	-1,95
0,68	11,9	0,90	1,7	1,70	-2,05
0,70	10,3	0,95	0,7	1,80	-2,20
0,72	8,8	1,00	0,0	1,90	-2,30
0,74	7,6	1,10	-0,8	2,00	-2,40
		1,20	-1,3		

Podiel rovnovážnych pomerov dvoch zložiek udáva relatívnu prchavosť  $\alpha_{i,j}$  zložky  $i$  v zložke  $j$ . Všeobecne možno napísať

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i}{x_i} \cdot \frac{x_j}{y_j} \quad (10.3-12)$$

a pre ideálne sústavy

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i^o}{K_j^o} = \frac{P_i^o}{P_j^o} = f(T) \quad (10.3-13)$$

Relatívna prchavosť ideálnej sústavy závisí len od teploty.

Dve látky možno od seba oddeliť destiláciou tým jednoduchšie, čím sú rozdielnejšie ich prchavosti, prípadne čím väčšia je relatívna prchavosť  $\alpha_{i,j}$  (pre  $K_i > K_j$ ).

Podľa Gibbovho fázového pravidla (4.7-17) pri rovnováhe parnej fázy a homogénnej kvapaliny je stupeň voľnosti daný počtom zložiek v sústave, t.j.  $v = k$ . To znamená, že počet nezávislých premenných veličín, ktoré možno zvoliť je práve  $k$ . Pri riešení inžinierskych úloh máme spravidla k dispozícii zloženie jednej z fáz, t.j. poznáme  $(k-1)$  nezávislých mólových zlomkov a tlak (prípadne teplotu) sústavy. Výpočtom potom treba určiť ostatné závislé premenné, t.j. zloženie druhej fázy, zostávajúce zloženie prvej fázy, rovnovážnu teplotu (alebo tlak) sústavy a prípadne mólový objem parnej a kvapalnej fázy, t.j.  $(k+4)$  veličín.

Na výpočet týchto veličín máme k dispozícii  $k$  rovnovážnych vzťahov

$$y_i = \frac{P_i^0}{P} x_i = K_i^0 x_i$$

2 rovnice na súčet mólových zlomkov jednotlivých fáz

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_i y_i = 1$$

a 2 rovnice na výpočet mólového objemu jednotlivých fáz

$$v^l = f(P, T, x_i) \quad v^g = f(P, T, y_i)$$

Uvedené rovnice sú lineárne nezávislé a jednoznačne opisujú fázovú rovnováhu kvapalina - para.

Aplikujme teraz odvodené rovnice pre prípad ideálnej dvojzložkovej sústavy. Prchavejšiu zložku znova označme písmenom A a zložku menej prchavú písmenom B. V zhode s kap. 10.2 budeme opisovať izotermickú aj izobarickú rovnováhu.

#### Izotermická rovnováha binárnej zmesi

Pri konštantnej teplote  $T$  tlaky nasýtenej pary čistých zložiek sú konštantné, t.j.  $P_A^0 = \text{konšt.}$  a  $P_B^0 = \text{konšt.}$  Hodnoty tlaku nasýtenej pary čistých zložiek možno určiť z tabuliek alebo vypočítať podľa niektorých rovníc z kap. 9.

Sústavu v rovnováhe jednoznačne opisujú dva rovnovážne vzťahy typu (10.3-7)

$$P_A = P y_A = P_A^0 x_A \quad (10.3-14)$$

a

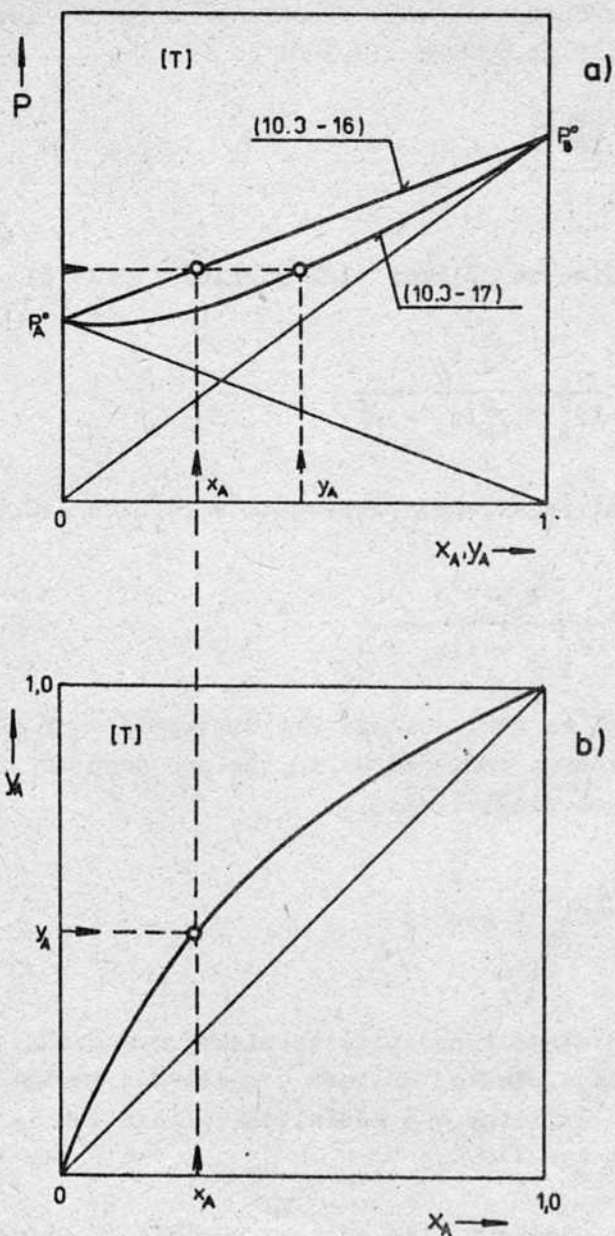
$$P_B = P y_B = P_B^0 x_B = P_B^0 (1 - x_A) \quad (10.3-15)$$

Sčítaním týchto rovníc získame nasledujúcu rovnicu

$$P = (P_A^0 - P_B^0) x_A + P_B^0 \quad (10.3-16)$$

ktorá udáva závislosť zmeny celkového tlaku sústavy od zloženia kvapalnej fázy pri konštantnej teplote. Rovnica (10.3-16) v grafickej interpretácii predstavuje tzv. krivku varu, t.j.  $P = f(x_A)$ , tak ako je to vyznačené na obr. 10.15a.





Obr. 10.15  
Izotermické diagramy ideálnej dvojzložkovej sústavy

Ak dosadíme za  $x_A$  z rovnice (10.3-14) do rovnice (10.3-16) dostaneme vzťah

$$P = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_A^0 - (P_A^0 - P_B^0)y_A} \quad (10.3-17)$$

ktorý udáva závislosť zmeny celkového tlaku sústavy od zloženia parnej fázy. Rovnica (10.3-17) je rovnicou hyperboly a v grafickom zobrazení predstavuje krivku rosného bodu sústavy, t.j.  $P = f(y_A)$  (obr. 10.15a).

Závislosť rovnovážneho zloženia zložky A v parnej fáze od zloženia kvapaliny možno odvodiť zo vzťahu (10.3-8)

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P}$$

do ktorého dosadíme za celkový tlak rovnicu (10.3-16)

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{(P_A^0 - P_B^0)x_A + P_B^0}$$

alebo po zavedení relatívnej prchavosti z rovnice (10.3-13) dostaneme

$$y_A = \frac{\alpha_{A,B} x_A}{(\alpha_{A,B} - 1)x_A + 1} \quad (10.3-18)$$

Táto závislosť je na obr. 10.15b. Pri izotermickej rovnováhe relatívna prchavosť je konštantná vzhľadom na to, že pre danú teplotu sú konštantami aj tenzie pár čistých zložiek, t.j.

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \text{konšt.} \quad (10.3-19)$$

Ako príklad si ukážeme výpočet izotermickej rovnováhy sústavy benzén (A) - toluén (B). V dvojzložkovej sústave v rovnováhe kvapalina - para sú dve nezávislé premenné veličiny a 6 závislých veličín (ak sa nebudeme zaujímať o mólový objem fáz len 4).

Vypočítajme napr. celkový tlak sústavy a zloženie parnej fázy pri teplote 100 °C, ak obsah benzénu v kvapaline je 40 % mol.

Nezávislé veličiny sú teplota (100 °C) a mólový zlomok benzénu v kvapalnej fáze ( $x_A = 0,4$ ). Závislé veličiny sú mólový zlomok toluénu v kvapalnej fáze ( $x_B$ ), celkový tlak sústavy ( $P$ ), mólový zlomok benzénu a toluénu v parnej fáze ( $y_A, y_B$ ). Tieto veličiny vypočítame pomocou štyroch nezávislých rovníc.

Mólový zlomok toluénu v kvapalnej fáze vypočítame z rovnice

$$\sum_1 x_i = 1 \implies x_B = 1 - x_A = 0,6 \quad (1)$$

Celkový tlak sústavy určíme podľa rovnice (10.3-16)

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A)$$

Tlak nasýtenej pary čistého benzénu a toluénu pri 100 °C vypočítame napr. z Antoineovej rovnice. Látkové konštanty Antoineovej rovnice sú odčítané z tabuľky.

$$a_A = 6,32581$$

$$a_B = 6,07577$$

$$b_A = 1415,80$$

$$b_B = 1342,31$$

$$c_A = 248,028$$

$$c_B = 219,187$$

Pri teplote 100 °C tlaky nasýtenej pary čistých zložiek sú

$$\log P_A^0 = a_A - \frac{b_A}{c_A + 100} \implies P_A^0 = 181,03 \text{ kPa} = \text{konšt.}$$

$$\log P_B^0 = a_B - \frac{b_B}{c_B + 100} \implies P_B^0 = 74,19 \text{ kPa} = \text{konšt.}$$

a celkový tlak bude

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B = 116,93 \text{ kPa} \quad (2)$$

Zloženie benzénu v parnej fáze pri 100 °C a tlaku 116,93 kPa je

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P} = 0,619 \quad (3)$$

a zloženie toluénu v parnej fáze potom bude

$$y_B = 1 - y_A = 0,381 \quad (4)$$

Z uvedeného vidno, že vzhľadom na kvapalnú fázu je parná fáza obohatená o benzén a ochudobnená o toluén.

#### Izobarická rovnováha binárnej zmesi

Tlak sústavy je konštantný, t.j.  $P = \text{konšt.}$  a teplota sústavy, t.j. teplota varu je funkciou zloženia kvapalnej a parnej fázy. Tlaky nasýtenej pary čistých zložiek v tomto prípade závisia od teploty, čo v značnej miere komplikuje výpočet izobarickej rovnováhy kvapalina - para. Závislosť  $P_i^0 = f(T)$  možno vyjadriť napr. Antoineovou rovnicou.



V rovnovážnej sústave kvapalina - para pri konštantnom tlaku ostávajú uvedené rovnice (10.3-14) až (10.3-19) v platnosti, avšak tlaky nasýtenej pary čistých zložiek závisia od teploty. Parciálne tlaky zložiek sú dané rovnicami

$$P_A = P y_A = P_A^0(T) x_A \quad (10.3-20)$$

$$P_B = P y_B = P_B^0(T) x_B = P_B^0(T)(1 - x_A) \quad (10.3-21)$$

a celkový tlak sústavy rovnicou

$$P = P_A^0(T) x_A + P_B^0(T)(1 - x_A) = \text{konšt.} \quad (10.3-22)$$

Z rovníc (10.3-22 a (10.3-20) úpravou získame vzťahy pre krivku varu a krivku rosného bodu

$$x_A = \frac{P - P_B^0(T)}{P_A^0(T) - P_B^0(T)} = f(T) \quad (10.3-23)$$

$$y_A = \frac{P_A^0(T)}{P} \frac{[P - P_B^0(T)]}{[P_A^0(T) - P_B^0(T)]} = f(T) \quad (10.3-24)$$

a po dosadení z rovnice (10.3-23)

$$y_A = \frac{P_A^0}{P} x_A \quad (10.3.25)$$

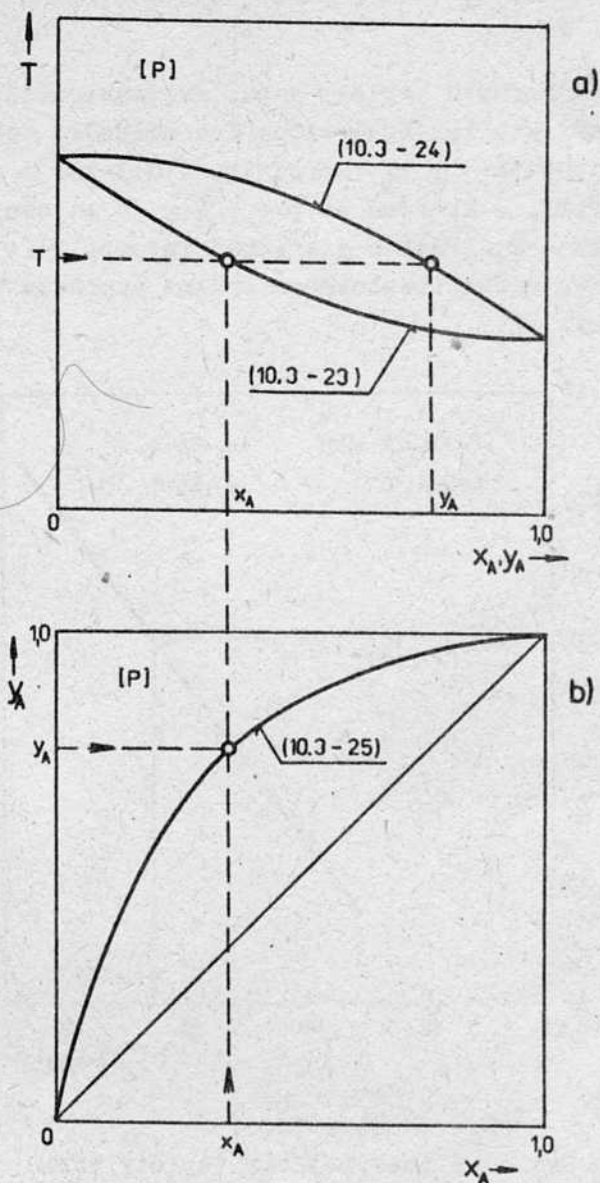
Izobarické diagramy ideálnej dvojjložkovej sústavy sú na obr. 10.16.

Výpočet zloženia kvapalnej a parnej fázy v závislosti od teploty sústavy je pomerne jednoduchý. Pre danú teplotu sústavy (v intervale medzi teplotami varu čistých zložiek, t.j.  $T_{Av} \leq T \leq T_{Bv}$ ) si najprv vypočítame tlaky nasýtených pár čistých zložiek  $P_A^0(T)$ ,  $P_B^0(T)$ , ktoré potom dosadíme do rovníc (10.3-23) a (10.3-24).

Ak je neznáma teplota varu alebo kondenzačná teplota, výpočet je zložitejší, pretože teplota sústavy v daných rovnicach vystupuje implicitne. V tomto prípade sa výpočet robí metódou postupnej aproximácie.

a) Výpočet teploty varu roztoku a rovnovážneho zloženia pár

V tomto prípade predpokladáme, že je daný celkový tlak sústavy a zloženie kvapalnej fázy, t.j.  $P x_A$ . Pre zvolené teploty varu roztoku  $T$  z teplotné-



Obr. 10.16

Izobarické diagramy ideálnej dvojzložkovej sústavy

ho intervalu  $T_{Av} \leq T \leq T_{Bv}$  vypočítame zloženie parnej fázy  $y_i$  podľa rovnice (10.3-8)

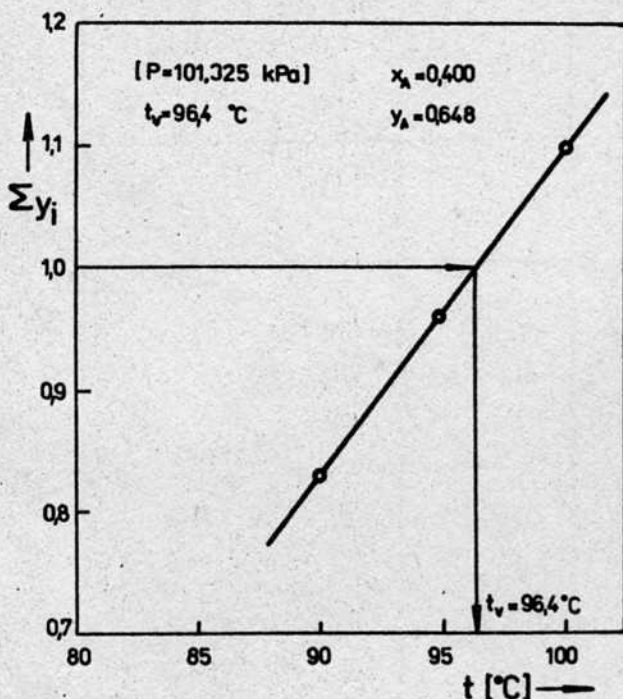
$$y_A = \frac{P_A^0(T)}{P} x_A = K_A^0(T) x_A \quad (10.3-26)$$

$$y_B = K_B^0(T) (1 - x_A) \quad (10.3-27)$$

Pri správnej voľbe teploty musí byť splnená podmienka, ktorá je daná rovnicou

$$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1 \quad i = A, B \quad (10.3-28)$$

Ak poznáme približnú hodnotu teploty varu, najjednoduchšie je vypočítať jej správnu hodnotu grafickou interpoláciou. Pre niekoľko teplôt v predpokladanom intervale sa vypočíta  $\sum y_i$  z rovnice (10.3-28) a zostrojí sa graf závislosti  $\sum y_i = f(T)$ , z ktorého sa pre  $\sum y_i = 1$  odčíta správna hodnota teploty varu roztoku -  $T_v$ . Postup grafickej interpolácie je vyznačený na obr. 10.17. Pre takto určenú teplotu sa spätne vypočíta z rovnice (10.3-25) zloženie parnej fázy.



Obr. 10.17

Grafická interpolácia teploty varu

Vo viaczložkových sústavách najčastejšie nepoznáme ani približnú hodnotu teploty varu kvapaliny. V takomto prípade je výhodnejšie urobiť numerickú aproximáciu. Veľmi rýchlu konvergenciu zaručuje postup, v ktorom zloženie zložky  $i$  v parnej fáze je vyjadrené vzťahom

$$y_i = \frac{K_i^0 x_i}{\sum_i K_i^0 x_i} \quad (10.3-29)$$

Keďže čitateľ i menovateľ zlomku obsahuje veličiny  $K_i^0$ , ktorých hodnota sa mení s teplotou približne rovnako, mólový zlomok zložky  $y_i$  bude pomerne blízko správnej hodnoty aj pri nesprávnom odhade teploty.



Vzhľadom na rovnicu (10.3-29) možno potom napísať

$$\left[ \frac{K_i^0 x_i}{\sum_i K_i^0 x_i} \right]_T = [K_i^0 x_i]_{T'} \quad (10.3-30)$$

prípadne po úprave

$$[K_i^0]_T = \left[ \frac{K_i^0}{\sum_i K_i^0 x_i} \right]_{T'} \quad (10.3-31)$$

kde teplota  $T'$  je bližšia k správnej teplote (teplote varu kvapaliny) ako teplota  $T$ . Po výpočte  $[K_i^0]_{T'}$  a spätnom výpočte  $T'$  opakujeme výpočet s touto teplotou. Počítame dovtedy, kým sa nedosiahne zhoda teplôt pri susedných aproximáciách v rámci udanej tolerancie. Na výpočet  $T'$  a  $[K_i^0]_{T'}$  možno s výhodou využiť generalizovaný diagram pre rovnovážny koeficient vyparovania na obr. 10.14.

Ak sme výpočtom splnili predpísanú podmienku, napr.  $\sum_i K_i^0 x_i = 1 + r$  (kde  $r$  je dovolená chyba), potom z rovnice

$$y_i = K_i^0(T_v) x_i$$

vypočítame zloženie parnej fázy.

#### b) Výpočet teploty rosného bodu a zloženia kvapalnej fázy

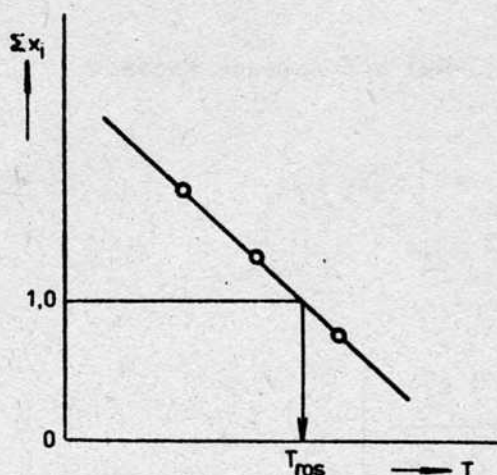
Postup výpočtu je podobný ako v predchádzajúcom prípade. Pre daný celkový tlak sústavy a zloženie parnej fázy sa odhadne teplota kondenzácie pár z intervalu  $T_{vA} \leq T \leq T_{vB}$ . Pri tejto teplote sa vypočíta

$$x_A = \frac{y_A}{K_A^0(T)} \quad (10.3-31) \quad \text{a} \quad x_B = \frac{1 - y_A}{K_B^0(T)} \quad (10.3-32)$$

Pri správnej voľbe teploty musí opäť platiť

$$x_i = \sum_i \frac{y_i}{K_i^0(T)} = 1 \quad i = A, B \quad (10.3-33)$$

Túto podmienku možno znova použiť na grafickú interpoláciu teploty rosného bodu (obr. 10.18).



Obr. 10.18

Grafická interpolácia teploty rosného bodu

Výpočet teploty rosného bodu vo viaczložkovej sústave sa najvýhodnejšie robí numerickou aproximáciou, ktorej postup je analogický postupu na určenie teploty varu kvapaliny.

Podobne ako pre izotermickú rovnováhu aj pre izobarickú rovnováhu možno vyjadriť rovnovážne zloženie prchavejšej zložky v závislosti od zloženia kvapaliny ( $y_A = f(x_A)$ ), obr. 10.16b). Tuto závislosť opisuje rovnice (10.3-25)

$$y_A = \frac{P_A^0(T)}{P} x_A$$

prípadne

$$y_A = \frac{\alpha_{A,B}(T) x_A}{[\alpha_{A,B}(T) - 1] x_A + 1} \quad (10.3-34)$$

kde relatívna prchavosť  $\alpha_{A,B}$  je funkciou teploty, t.j.

$$\alpha_{A,B}(T) = \frac{P_A^0(T)}{P_B^0(T)} = f(T) \quad (10.3-35)$$

Táto závislosť je pre ideálne sústavy málo výrazná. Namiesto premennej relatívnej prchavosti  $\alpha_{A,B}(T)$  možno na približný výpočet použiť priemernú hodnotu, ktorá sa určí ako aritmetický stred relatívnych prchavostí pri teplote varu čistej zložky A a čistej zložky B, t.j.

$$\alpha_{A,B} = \frac{\alpha_{A,B}(T_{vA}) + \alpha_{A,B}(T_{vB})}{2} \quad (10.3-36)$$

kde

$$\alpha_{A,B}(T_{vA}) = \frac{P_A^0(T_{vA})}{P_B^0(T_{vA})} \quad (10.3-1)$$

$$\alpha_{A,B}(T_{vB}) = \frac{P_A^0(T_{vB})}{P_B^0(T_{vB})} \quad (10.3-38)$$

Rovnováha kvapalina - para v ideálnych sústavách pri konštantnej teplote alebo konštantnom tlaku je jednoznačne (úplne) charakterizovaná, ak sú známe závislosti tlakov nasýtených pár čistých zložiek od teploty.

#### 10.4 ROVNOVÁHA KVAPALINA - PARA V REÁLNYCH SÚSTAVÁCH

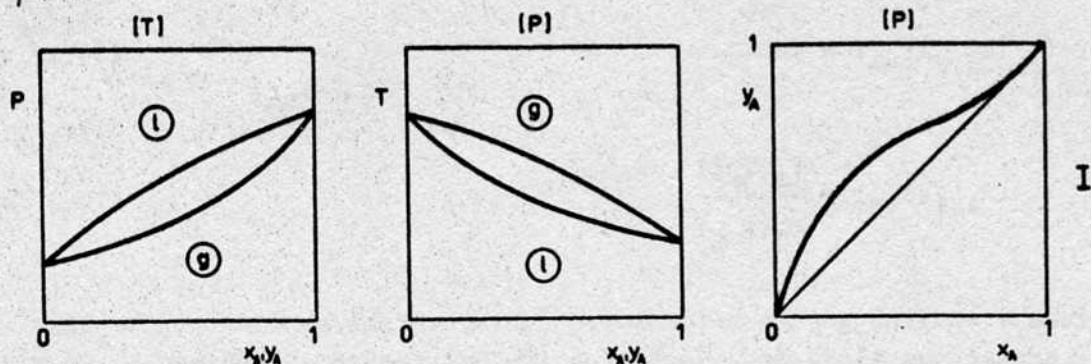
Sústavy, ktoré možno v celom rozsahu koncentrácie opísať Raultovým zákonom, sú pomerne zriedkavé. Vo väčšine prípadov ide o sústavy, ktoré sú vytvorené z chemicky príbuzných látok, kde sú silové polia v okolí jednotlivých molekúl približne rovnaké (napr. sústava benzén - toluén, hexán - oktán a pod.).

Správanie sa reálnej sústavy sa môže líšiť od správania sa ideálnej sústavy. Na obr. 10.19 sú vyznačené rovnovážne diagramy pre sústavy, v ktorých zložky v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné. V diagramoch I je vyznačená rovnováha binárnej zmesi, ktorá má kladnú odchýlku od ideálnej sústavy. V tomto prípade celkový tlak pár nad roztokom je vyšší ako by mal byť podľa Raultovho zákona. V diagramoch II je vyznačená rovnováha so zápornou odchýlkou, t.j. celkový tlak pár nad roztokom je nižší ako celkový tlak podľa Raultovho zákona. Na rovnováhy, ktoré sú vyznačené na diagramoch III a IV možno pozeráť ako na zvláštne prípady rovnováhy I a II. Odchýlky reálnych sústav v týchto prípadoch sú také veľké, že na rovnovážnych krivkách sú extrémny - tzv. azeotropické body, v ktorých sú zloženia kvapalnej aj parnej fázy rovnaké.

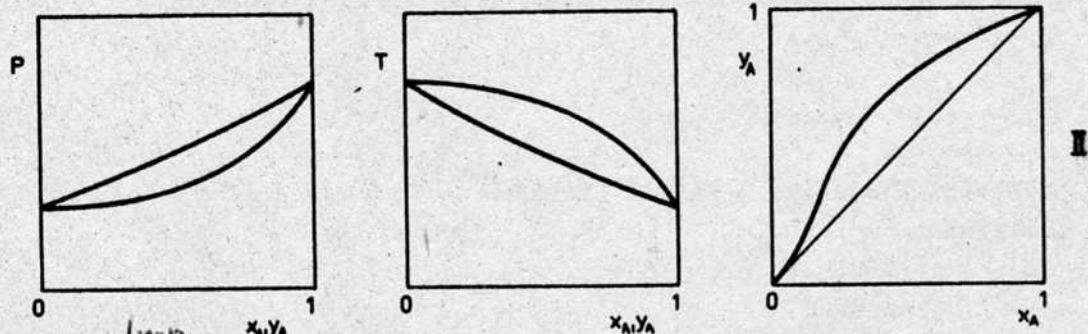
Sústava znázornená rovnovážnymi diagramami III má v rovnovážnom izotermickom diagrame maximum a v izobarickom minimum (azeotropická zmes s minimálnym bodom varu). Podobne aj sústava v rovnováhe, ktorá je znázornená rovnovážnymi diagramami IV vykazuje extrémny, t.j. v izotermickom diagrame minimum a v izobarickom maximum (tzv. azeotropická zmes s maximálnym bodom varu).



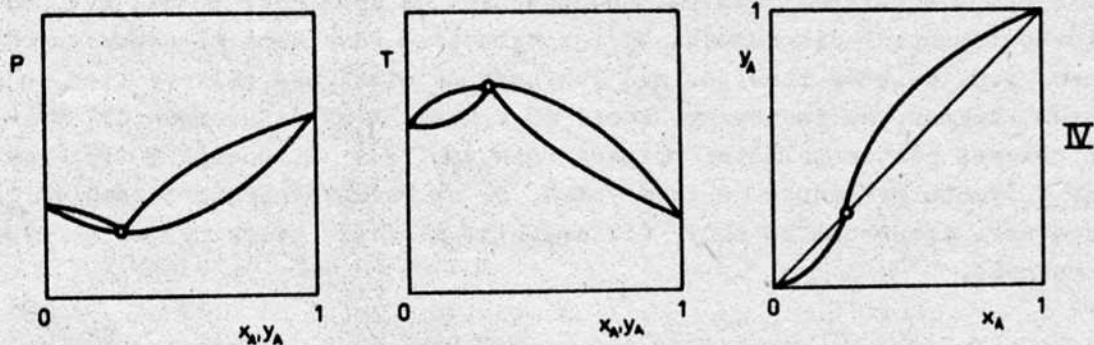
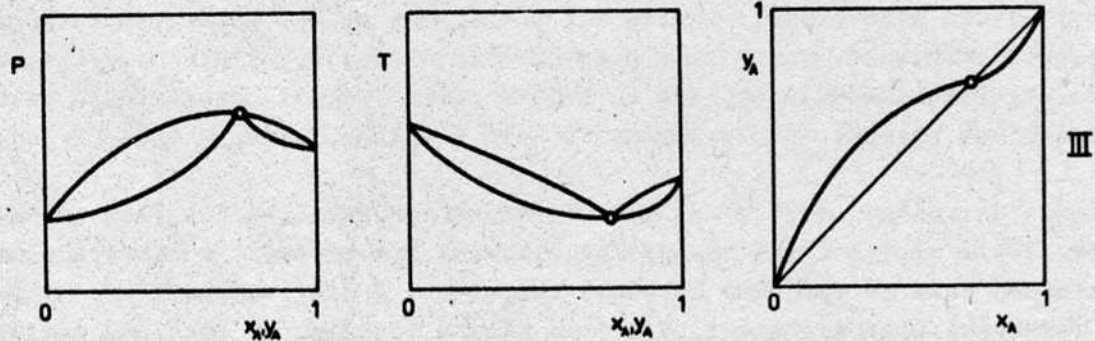
I,  $P > P^*$



II,  $P < P^*$



III, azeotrop



Obr. 10.19

Rovnováha medzi kvapalinou a parou v reálnych dvojzložkových sústavách (zložky v kvapalnej fáze vzájomne dokonale miešateľné)

Azeotropické body sú dôležité tak z teoretického, ako aj z praktického hľadiska. Kvapalný roztok tvorený azeotropickou zmesou nemožno rozdeliť na čisté zložky destiláciou ani rektifikáciou. Napr. rektifikáciou roztoku etanol - voda (azeotropická zmes s minimálnym bodom varu) pri tlaku 101,3 kPa možno získať destilačný zvyšok, ktorý obsahuje prakticky čistú vodu a destilát, ktorý má zloženie azeotropickej zmesi, t.j. 89,43 mol % etanolu (teplota varu azeotropickej zmesi pri danom tlaku je 78,15 °C).

V praxi existuje veľký počet sústav, ktoré tvoria azeotropickú zmes s minimálnym bodom varu. Sústavy, kde azeotropická zmes má maximálny bod varu sú menej časté. Takouto sústavou je napr. voda - kyselina dusičná, ktorej azeotropické zloženie je 38,3 mol % kyseliny dusičnej a teplota varu pri danom zložení a tlaku 101,3 kPa je 121,9 °C.

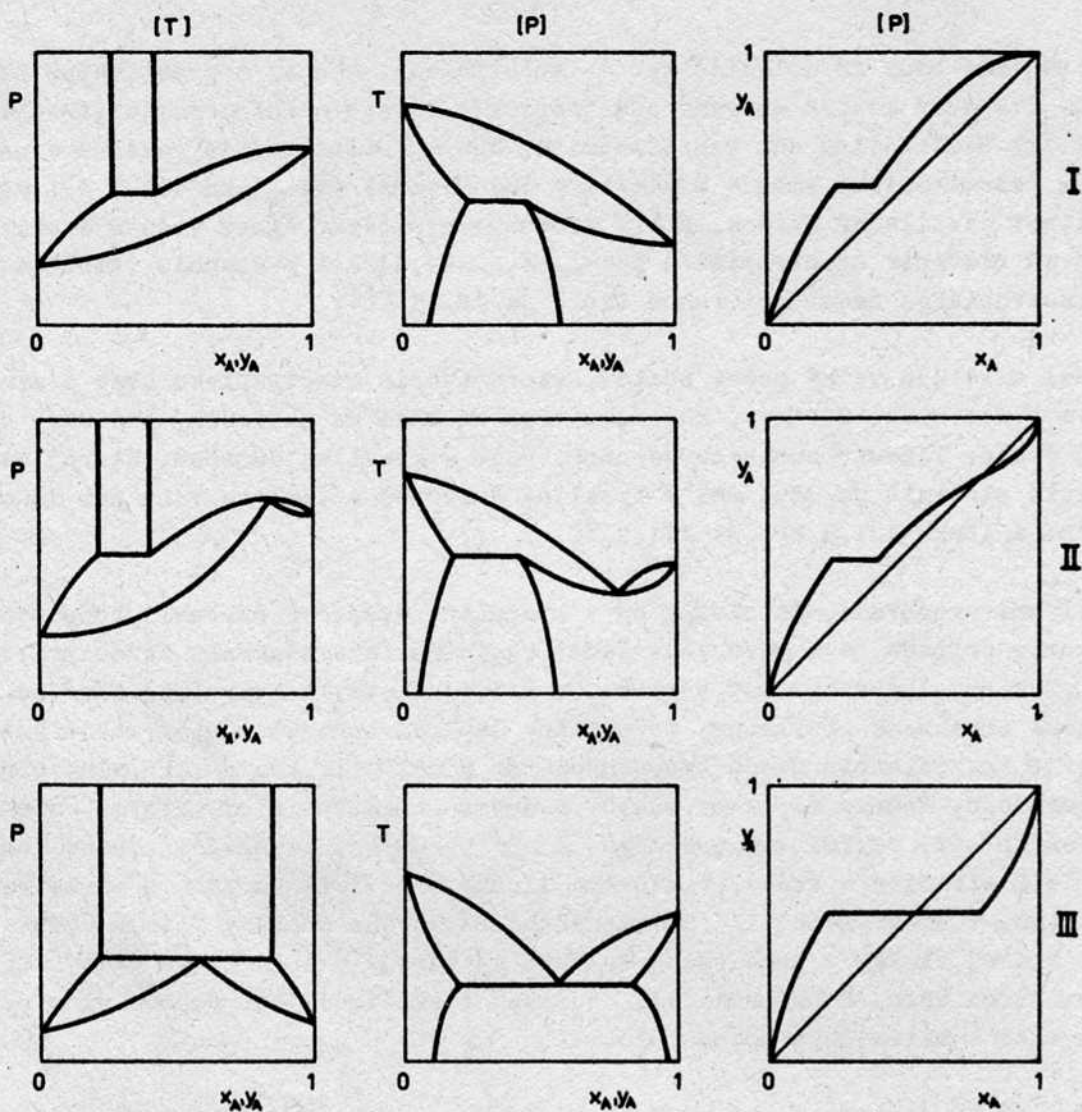
Zatiaľ sme uvažovali, že zložky sú v kvapaline vzájomne dokonale rozpustné. V takomto prípade je v rovnováhe jedna kvapalná fáza s parnou fázou prítomných zložiek. Ak budeme mať sústavu, v ktorej zložky v kvapalnej fáze sú vzájomne obmedzene rozpustné, rovnovážny diagram takejto sústavy bude znázorňovať koexistenciu dvoch kvapalných fáz v oblasti, kde sa kvapalné zložky nemiešajú. Fázové diagramy sústav s dvoma obmedzene miešateľnými kvapalinami sú na obr. 10.20. V diagramoch I je vyznačená rovnováha sústav (napr. kyslíčnik síričitý - voda), v ktorých zložky majú teplotu varu pomerne veľmi rozdielnu. V diagramoch II je vyznačená rovnováha sústavy (napr. voda - fenol), ktorej zložky v homogénnej oblasti vytvárajú azeotropickú zmes s minimálnym bodom varu. V prípade III sústava tvorí tzv. heterogénnu azeotropickú zmes s minimálnym bodom varu.

Na obr. 10.21 je znázornená izobarická fázová rovnováha sústavy voda (A) - butanol (B), ktorá v oblasti koexistencie dvoch kvapalných fáz vytvára heterogénnu azeotropickú zmes.

Plocha nad rosnou krivkou  $T = f(y)$  vľavo od krivky  $l_1$  predstavuje jednofázovú sústavu (roztok vody v butanole). Krivky  $l_1$  a  $l_2$  určujú zloženie dvoch kvapalných fáz (roztok vody v butanole a roztok butanolu vo vode), ktoré sa nemiešajú pri danej teplote a tlaku. Každý bod plochy ohraničenej krivkami  $T = f(x)$ ,  $l_1$ ,  $l_2$  udáva teplotu a celkové zloženie dvojfázovej kvapalnej sústavy, pričom zloženie každej kvapalnej fázy je dané súradnicami priesečníkov rovnovážnych kriviek  $l_1$ ,  $l_2$  s priamkou rovnobežnou s osou zloženia prechádzajúcou týmto bodom. Plocha pod krivkou  $T = f(x)$  vpravo od krivky  $l_2$  udáva roztok butanolu vo vode (homogénne kvapalná fáza).

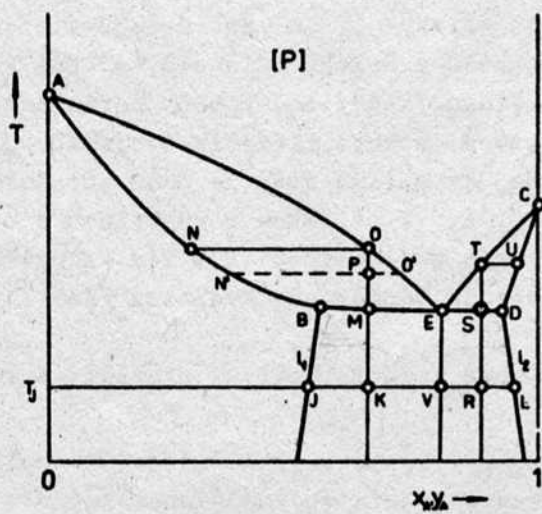
Zmeny, ktoré v danej sústave môžu prebiehať v závislosti od zloženia a teploty možno opísať nasledovne:

Ak pridáme k čistému butanolu vodu napr. pri teplote  $T_j$  vznikne kvapalný roztok v butanole  $l_1$ . V okamihu, keď koncentrácia vody dosiahne hodnotu  $x_j$  sa vytvorí druhá kvapalná fáza  $l_2$  v zložení  $x_L$  (roztok butanolu vo vode).



Obr. 10.20

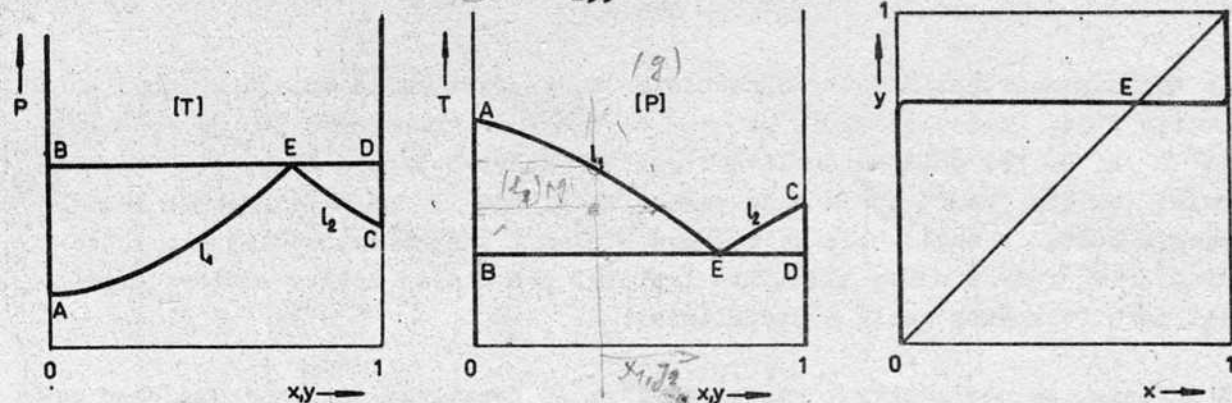
Fázové diagramy sústav s dvoma obmedzene miešateľnými zložkami



Obr. 10.21

Fázový diagram sústavy s dvoma obmedzene miešateľnými zložkami





Obr. 10.22

Fázové diagramy sústavy s dvoma dokonale nemiešateľnými kvapalinami

Ďalším pridávaním vody do sústavy sa bude meniť iba pomer množstva kvapalných fáz  $l_1$  a  $l_2$ , pričom zloženie týchto fáz  $x_J$  a  $x_L$  sa nemení. Ak dosiahne celková koncentrácia vody (v celej dvojfázovej sústave) hodnoty väčšie ako  $x_L$ , vznikne jednofázová sústava - roztok butanolu vo vode.

Sledujme teraz zmenu teploty a zloženia dvojfázovej sústavy, ktorá je daná bodom  $K(T_J, x_K)$ . Ak budeme túto zmes zohrievať, zloženie kvapalných fáz  $l_1$  a  $l_2$  sa bude meniť podľa krivky  $l_1$  a  $l_2$ . Keď sústava dosiahne teplotu  $T_M$  pri danom tlaku, začne vriieť a stáva sa trojfázovou sústavou (dve kvapalné fázy:  $l_1$  o zložení  $x_B$  a  $l_2$  o zložení  $x_D$  a parná fáza o zložení  $y_E$ ). V danom stave je sústava bez stupňa voľnosti, t.j. ďalším prívodom tepla do sústavy sa nemení teplota sústavy ( $T = \text{konšt.}$ ). Privedené teplo sa spotrebuje na odparenie kvapalnej fázy. Až keď sa zo sústavy úplne odparí ten z dvoch kvapalných roztokov, ktorého je v sústave menej (v danom prípade podľa pákového pravidla je menšie množstvo roztoku  $l_2$ ), sústava sa stane opäť dvojfázovou (kvapalná fáza  $l_1$  a parná fáza). Ďalší prívod tepla do sústavy zvýši teplotu sústavy, v dôsledku čoho sa mení i zloženie kvapalnej a parnej fázy (napr. stav daný bodom  $(T_N, I)$  predstavuje zmes kvapalnej fázy v zložení  $x_N$  a parnej fázy v zložení  $y_0$ , pričom pomer množstva kvapalnej fázy k parnej fáze je daný úsečkami  $IO$  ( $IN$ ). Počas tohto procesu plynnej fázy bude stále pribúdať až kým teplota nedosiahne teplotu  $T_0$ . Vtedy sa zo sústavy stratí i druhá kvapalná fáza  $l_1$  a celú sústavu tvorí parná fáza. V tomto stave zloženie parnej fázy  $y_0$  je rovnaké ako bolo celkové zloženie východiskovej kvapaliny  $x_K$ .

Ak budeme ohrievať dvojfázovú kvapalnú sústavu, ktorá je daná teplotou  $T_J$  a celkovým zložením kvapaliny  $x_R$ , nastanú analogické zmeny len s tým rozdielom, že po dosiahnutí stavu daného bodom  $S$  začne sa zo sústavy pri stálej teplote  $T_S$  odparovať kvapalná fáza bohatšia na butanol, t.j.  $l_1$ . Po odparení  $l_1$  sa so zvyšujúcou teplotou dvojfázovej sústavy kvapalina - para bude jej zloženie meniť podľa kriviek  $T = f(y)$ ,  $T = f(x)$ , ktoré sú v pravej časti diagramu. Po dosiahnutí teploty danej bodom  $T$  sa v sústave stratí kvapalná fáza a celú sústavu bude tvoriť para v zložení  $y_x = x_R$ .

V prípade keď celkové zloženie dvojfázovej kvapalnej sústavy je  $x_V$ , pri zohrievaní bude zloženie oboch kvapalných fáz určené krivkami  $l_1$  a  $l_2$ .

Ak teplota dosiahne hodnoty dané bodom E, sústava začne vriť, vytvorí sa tretia fáza, ktorej zloženie je  $y_V$  a zloženie kvapalných fáz je dané bodmi B a D. Pri ďalšom zohrievaní rastie množstvo parnej fázy, čím oba kvapalné roztoky prejdú súčasne do parnej fázy. Bod E je heterogénnym azeotropickým bodom. V tomto bode je celkové zloženie kvapaliny rovnaké ako zloženie parnej fázy a udáva najnižšiu teplotu, pri ktorej môže v sústave existovať para (v koexistencii s kvapalinou).

V prípade, že obe zložky v kvapalnej fáze sú prakticky dokonale vzájomne nerozpustné, prejaví sa to na fázovom diagrame tým, že časť rovnovážnych kriviek je totožná so súradnicovými osami. Fázové diagrapy týchto sústav (obr. 10.22) sú medzným prípadom rovnováhy, ktorá je vyznačená na obr. 10.20 (diagrapy III). Porovnaním obrázkov vidíme, že body B a D sú pri týchto kvapalinách posunuté k medziam koncentračného roztoku, čo znamená, že obidve kvapaliny sú nemiešateľné a správajú sa ako čisté zložky, t.j. pod teplotou  $T_E$  bude sústava tvorená oddelenými kvapalnými fázami (čistá kvapalina  $B(l_1)$  a čistá kvapalina  $A(l_2)$ ). Nad touto teplotou to bude para daného zloženia v rovnováhe s jednou alebo s druhou čistou kvapalinou. Pri celkovom zložení  $x_E$  a teplote  $T_E$  to bude trojfázová sústava (dve nemiešateľné kvapalné fázy a jedna parná fáza rovnakého zloženia ako je celkové zloženie kvapaliny  $y_E = x_E$ ).

V nasledujúcich kapitolách kvantitatívne opíšeme fázovú rovnováhu kvapalina - para v reálnych sústavách. Reálnosť sústavy sa zohľadňuje tým, že sa uvažuje s reálnymi roztokmi jednotlivých fáz v rovnováhe.

#### 10.4.1 Rovnováha kvapalina - para v reálnych sústavách s ideálnou plynnou fázou

Predpokladajme, že ide o sústavu, v ktorej je kvapalná fáza tvorená zložkami vzájomne neobmedzene miešateľnými, vytvárajúcimi však reálny roztok, ktorý je príčinou neideálnosti celej sústavy.

Intenzitná podmienka fázovej rovnováhy je podľa (8.3-1)

$$r_i^G = r_i^L$$

Za štandardný stav volíme čistou zložku pri teplote a tlaku sústavy, ako je to zvykom pre rovnováhu kvapalina - para.

Pre zložku v reálnej sústave je aktivita daná rovnicou (8.5-7)

$$a_i^l = \frac{f_i^l}{f_i^o(l)} = \gamma_i^l \cdot x_i$$

a fugacita čistej zložky  $i$  v kvapaline z tejto rovnice je

$$f_i^l = \gamma_i^l \cdot f_i^o(l) \cdot x_i \quad (10.4-1)$$

Táto rovnica sa líši od rovnice (10.3-3) o aktivitný koeficient  $\gamma_i^l$ .

Fugacita zložky  $i$  v parnej fáze (ideálny plynňý roztok) je daná rovnicou (10.3-2)

$$f_i^g = f_i^o(g) \cdot y_i \quad (10.4-2)$$

Za nízkych tlakov fugacita čistej kvapaliny v štandardnom stave sa rovná tlaku nasýtenej pary čistej zložky ( $f_i^o(l) = P_i^o$ ) a fugacita čistej plynnej zložky v štandardnom stave sa rovná celkovému tlaku ( $f_i^o(g) = P$ ).

Po dosadení za fugacity zložiek v štandardnom stave do rovníc (10.4-1) a (10.4-2) dostaneme vzťahy, ktoré vyjadrujú fugacity zložky  $i$  v reálnom kvapalnom roztoku a v ideálnej parnej fáze

$$f_i^l = \gamma_i P_i^o x_i \quad (10.4-3)$$

$$f_i^g = P_i y_i \quad (10.4-4)$$

Porovnaním oboch rovníc dostaneme základný rovnovážny vzťah pre tento druh reálnej sústavy, ktorý sa v praxi vyskytuje veľmi často

$$P y_i = P_i = \gamma_i P_i^o x_i \quad (10.4-5)$$

Rovnovážny pomer potom bude

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i \frac{P_i^o}{P} = \gamma_i K_i^o \quad (10.4-6)$$

a relatívna prchavosť

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \frac{P_i^o}{P_j^o} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \alpha_{i,j}^o \quad (10.4-7)$$

Tieto rovnice sa líšia od rovníc pre ideálnu sústavu len tým, že obsahujú aktivitný súčiniteľ  $\gamma_i$  zložiek v kvapalnej fáze. Riešenie rovnováhy sa zúžuje na určenie aktivitných koeficientov, prípadne ich pomerov.



10.4.2 Rovnováha kvapalina - para v sústavách s oboma reálnymi fázami

Za vyšších tlakov už nemožno predpokladať, že sa pary v sústave správajú ako ideálny plyn. Do výpočtu treba zahrnúť i korekcie na neideálnosť parnej fázy.

Z intenzitnej podmienky fázovej rovnováhy opäť platí rovnosť fugacít, t.j.

$$f_i^g = f_i^l$$

Za štandardný stav volíme čistú zložku pri teplote a tlaku sústavy. Pre zložku v kvapalnej a v plynnej fáze platí

$$a_i^l = \frac{f_i^l}{f_i^{o(l)}} = \gamma_i^l \cdot x_i$$

(10.4-8)

$$f_i^l = \gamma_i^l f_i^{o(l)} \cdot x_i$$

$$a_i^g = \frac{f_i^g}{f_i^{o(g)}} = \gamma_i^g y_i$$

(10.4-9)

$$f_i^g = \gamma_i^g f_i^{o(g)} \cdot y_i$$

Pre plynnú fázu je však výhodnejšie vyjadrovať opravu na neideálnosť pomocou fugacitných koeficientov, definovaných rovnicou (8.1-6)

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{f_i}{P y_i}$$

Fugacita zložky  $i$  v reálnej plynnej fáze bude

$$f_i^g = \varphi_i P y_i \quad (10.4-10)$$

Pretože koeficienty  $\gamma$  a  $\varphi$  sa dotýkajú vždy len jednej fázy, nemusíme ich ďalej označovať indexom (l) a (g). Z porovnania rovníc (10.4-8) a (10.4-10) vyplynie základný vzťah na výpočet rovnováhy v sústavách s oboma reálnymi fázami

$$\varphi_i P y_i = \gamma_i^l f_i^{o(l)} \cdot x_i \quad (10.4-11)$$

Fugacitný koeficient zložky  $i$  v parnej fáze je funkciou teploty, tlaku a zloženia. Tieto závislosti sme odvodili v kap. 8.6, kde napr. podľa rovnice (8.6-2)

$$\ln \frac{f_i}{y_i^P} = \ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (10.4-12)$$

možno vypočítať fugacitný koeficient zložky v parnej fáze.

Fugacitu zložky v kvapalnej fáze v štandardnom stave  $f_i^{(1)}$  sme uviedli v kap. 8. Môžeme zhrnúť:

Fugacita kvapaliny pri teplote varu sa rovná fugacite jej sýtej pary (ktorá má pri teplote varu tlak  $P_i^0$ ). Fugacita kvapaliny  $(f_i^0)_P$  pri tlaku  $P > P_i^0$  sa vypočíta z rovnice pre závislosť fugacity čistej zložky od tlaku (rovnica (8.5-13)).

$$\int_{(f_i^0)_{P_i^0}}^{(f_i^0)_P} d \ln f_i^0 = \frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P v_i^0 dP \quad (10.4-13)$$

kde  $(f_i^0)_{P_i^0}$  je fugacita čistej kvapaliny pri tlaku jej sýtej pary (pri teplote sústavy),

$(f_i^0)_P$  - fugacita kvapaliny pri tlaku sústavy  $P > P_i^0$ .

Z rovnice (10.4-13) sa vypočíta hľadaná fugacita čistej zložky pri vysokom tlaku

$$(f_i^0)_P = (f_i^0)_{P_i^0} \cdot e^{\int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0}{RT} dP} \quad (10.4-14)$$

Pretože zároveň podľa rovnice (8.1-6)

$$(f_i^0)_{P_i^0} = \phi_i^0 P_i^0$$

bude

$$(f_i^0)_P = \phi_i^0 P_i^0 \cdot e^{\int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0}{RT} dP} \quad (10.4-15)$$

Výsledný tlak pre rovnováhu sústavy kvapalina - para s oboma reálnymi fázami získame dosadením rovnice (10.4-15) do základnej rovnice (10.4-11)

$$\varphi_i y_i^P = \gamma_i \varphi_i^0 P_i^0 \cdot e^{\int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0}{RT} dP} \quad (10.4-16)$$

Ak zhrnieme všetky korekcie na neidealitu do jedného člena spolu s tlakom nasýtenej pary, t.j. zavedieme podľa Redlicha [64] tzv. upravený tlak nasýtených pár  $P_i^X$

$$P_i^X = P_i^0 \frac{\varphi_i^0}{\varphi_i} \cdot e^{\int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0}{RT} dP} \quad (10.4-17)$$

zjednoduší sa rovnica (10.4-16) na tvar formálne rovnaký ako rovnica (10.4-5)

$$P \cdot y_i = \gamma_i P_i^X x_i \quad (10.4-18)$$

To znamená, že aj iné rovnice odvodené pre reálne sústavy s ideálnou plynnou fázou budú platiť i pre sústavy s reálnou plynnou fázou (sústava za vysokých tlakov) ak do nich dosadíme namiesto tlaku nasýtených pár  $P_i^0$  tzv. upravený tlak  $P_i^X$ .

Pri výpočte integrálu v rovnici (10.4-14) treba za mólový objem čistej kvapaliny  $v_i^0$  dosadiť jeho závislosť od tlaku pri konštantnej teplote. Pretože sa však mólový objem kvapaliny (asi až do  $T_r = 0,9$ ) mení s tlakom len málo, možno túto závislosť považovať za lineárnu a preto za mólový objem možno dosadiť aritmetickú strednú hodnotu mólového objemu kvapaliny pri tlaku  $P_i^0$  a  $P$ , t.j.

$$v_i^0 = \frac{(v_i^0)_P + (v_i^0)_{P_i^0}}{2} \quad (10.4-19)$$

V takomto prípade integráciou rovnice (10.4-14) dostaneme vzťah na výpočet fugacity čistej zložky v kvapaline za vysokého tlaku

$$(f_i^0)_P = P_i^0 \varphi_i^0 \cdot e^{\frac{v_i^0}{RT} (P - P_i^0)}$$

Vzťah na výpočet rovnováhy kvapalina - para má tvar



$$\varphi_i P y_i = \gamma_i \varphi_i^0 P_i^0 \cdot e^{\frac{v_i^0}{RT} (P - P_i^0)} \cdot x_i \quad (10.4-20)$$

Z rovnice (10.4-18) vypočítame rovnovážny pomer

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^0}{P} = f(T, P, c_i^n) \quad (10.4-21)$$

Hodnota rovnovážneho pomeru  $K_i$  závisí od teploty, tlaku a zloženia. Možno ho vypočítať podľa rovnice (10.4-21) alebo určiť experimentálne. Obe metódy sú dosť prácne a vyžadujú veľa času na riešenie. Aj v tomto prípade okrem určenia fugacitných koeficientov  $\varphi_i$ ,  $\varphi_i^0$  musíme poznať aktivitný koeficient zložky  $\gamma_i$  v závislosti od vlastností sústavy. V nasledujúcej kapitole preto preberieme spôsob určenia aktivitného koeficientu.

## 10.5 URČENIE AKTIVITNÝCH KOEFICIENTOV Z ROVNÍC PRE DODATKOVÚ VOĽNÚ ENTALPIU

Ak majú čisté zložky pred zmiešaním parametre  $T$ ,  $P$ ,  $f_i^0$ ,  $g_i = \mu_i^0$ , zložky v reálnom roztoku parametre  $T$ ,  $P$ ,  $f_i$ ,  $\bar{g}_i = \mu_i$  a zložky v ideálnom roztoku parametre  $T$ ,  $P$ ,  $f_i^*$ ,  $g_i^* = \mu_i^*$ , potom podľa Lewisovho vzťahu

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i$$

určíme, že pri vzniku reálneho roztoku z čistých zložiek sa zmení voľná entalpia zložky (t.j. chemický potenciál) o hodnotu

$$\Delta\mu_i = \int_{\mu_i^0}^{\mu_i} d\mu_i = RT \int_{f_i^0}^{f_i} d \ln f_i$$

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln \gamma_i x_i \quad (10.5-1)$$

Pri vzniku ideálneho roztoku podobne

$$\Delta\mu_i^* = \int_{\mu_i^0}^{\mu_i^*} d\mu_i = RT \int_{f_i^0}^{f_i^*} d \ln f_i$$

$$\Delta\mu_i^* = RT \ln \frac{f_i^*}{f_i^0} = RT \ln \frac{x_i f_i^0}{f_i^0} = RT \ln x_i \quad (10.5-2)$$

Rozdiel medzi  $\Delta\mu_i$  a  $\Delta\mu_i^*$  je zmena dodatkovej volnej mólovej entalpie zložky (pozri kap. 7.6)

$$\Delta g_i^E = \Delta\mu_i^E = RT \ln \frac{\gamma_i x_i}{x_i} = RT \ln \gamma_i \quad (10.5-3)$$

Dodatková zmena volnej entalpie pre 1 mol roztoku bude

$$\Delta g^E = \sum_i x_i RT \ln \gamma_i \quad (10.5-4)$$

a pre celú sústavu

$$\Delta G^E = \sum_i n_i RT \ln \gamma_i \quad (10.5-5)$$

Ak rozpíšeme tento vzťah napr. pre 3 zložky  $i = 1, 2, 3$ , dostaneme

$$\frac{1}{RT} \Delta G^E = n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2 + n_3 \ln \gamma_3 \quad (10.5-6)$$

Z toho napr.

$$\begin{aligned} \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1,n_3} &= n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2} + \ln \gamma_2 + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_2} + \\ &+ n_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_2} \end{aligned} \quad (10.5-7)$$

V tejto rovnici je súčet

$$n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_2} = 0 \quad (10.5-8)$$

v zhode s Gibbsovou-Duhemovou rovnicou.

Všeobecne možno napísať pre každú zložku

$$\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \ln \gamma_i \quad (10.5-9)$$

alebo po vyjadrení pomocou dekadického logaritmu

$$\frac{1}{2,303 RT} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \log \gamma_i \quad (10.5-10)$$

Ak budeme poznať závislosť dodatkovvej voľnej entalpie od zloženia roztoku, môžeme určiť aktivitné koeficienty jednotlivých zložiek tak, že uskutočníme ich parciálnu deriváciu podľa počtu mólov jednotlivých zložiek.

Hľadaná závislosť dodatkovvej voľnej entalpie od zloženia (pri danej teplote) môže mať napr. tvar

$$\Delta G^E = f(n_1, n_2, \dots, a, b, \dots) \quad (10.5-11)$$

kde  $n_i$  sú látkové množstvá zložiek  $i = 1, 2, \dots$ ,  
 $a, b$  - konštanty.

Tieto konštanty vypočítame z rovnice (10.5-9), prípadne (10.5-10), do ktorých však musíme dosadiť experimentálne určené hodnoty  $\gamma_i$ . Na to nám však stačí obmedzený počet experimentálnych údajov.

Závislosť dodatkovvej mólovej voľnej entalpie od zloženia pre dvojjzložkovú sústavu možno vyjadriť jednou, dvomi a viacerými konštantami (parametrami). Niektoré častejšie používané rovnice sú uvedené v tab. 10.2.

Parametre  $a, b, c$  sú konštantami pre určitú teplotu (všeobecne závisia od teploty).

Predpokladajme, že poznáme aspoň jeden experimentálny bod rovnovážnej krivky  $y = f(x)$ , z ktorej vieme vypočítať aktivitné koeficienty zložiek 1 a 2

$$\gamma_1 \Big|_I = \frac{P}{P_1^0(T)} \left( \frac{y_1}{x_1} \right) \Big|_I \quad \gamma_2 \Big|_I = \frac{P}{P_2^0(T)} \left( \frac{1 - y_1}{1 - x_1} \right) \Big|_I$$

Dodatková voľná entalpia pre celú sústavu je daná podľa rovnice (10.5-5)

$$\Delta G^E = RT n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2 \quad (10.5-12)$$



Tabuľka 10.2

Názov rovnice	$\frac{\Delta G^E}{\sum_i n_i}$	Počet parametrov
Margulesova 2. rádu	$ax_1x_2$	1
Margulesova 3. rádu	$x_1x_2 [a + b(x_1 - x_2)]$	2
van Laarova	$\frac{ax_1x_2}{x_1 \frac{a}{b} + x_2}$	2
Redlichova-Kisterova 4. rádu	$\frac{\Delta G^E}{2,303 \sum_i n_i RT} [x_1(1-x_1) [b + c(2x_1-1) + d(2x_1-1)^2]]$	3
Redlichova-Kisterova 3. rádu	$\frac{\Delta G^E}{2,303 \sum_i n_i RT} [x_1(1-x_1) [b + c(2x_1-1)]]$	2

a jej parciálne derivácie podľa  $n_1$  a  $n_2$  sú podľa rovnice (10.5-9) nasledujúce

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \ln \gamma_1 \quad (10.5-13)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = RT \ln \gamma_2 \quad (10.5-14)$$

Na výpočet parametrov  $a, b, \dots$  použijeme rovnicu (10.5-9), ktorú získame parciálnou deriváciou dodatkovvej voľnej entalpie  $\Delta G^E$  podľa množstva jednotlivých zložiek.

Napr. ak použijeme na výpočet Margulesovu rovnicu 2. rádu

$$\Delta G^E = (n_1 + n_2) a x_1 x_2 = a \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \quad (10.5-15)$$

Parciálne derivácie tejto rovnice podľa  $n_1$  a  $n_2$  sú nasledujúce

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = a \frac{n_2(n_1+n_2) - n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2} = a \frac{n_2^2}{(n_1+n_2)^2} = ax_2^2 \quad (10.5-16)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = a \frac{n_1(n_1+n_2) - n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2} = ax_1^2 \quad (10.5-17)$$

Z porovnania rovnice (10.5-13) a (10.5-16), prípadne (10.5-14) a (10.5-17) sa získajú rovnice, z ktorých možno vypočítať konštantu  $a$

$$RT \ln \gamma_1 = ax_2^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = ax_1^2$$

t. j.

$$a = RT \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} \Bigg|_{\text{experiment.}} \quad (10.5-18a)$$

prípadne

$$a = RT \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} \Bigg|_{\text{experiment.}} \quad (10.5-18b)$$

Do týchto rovníc za veličiny  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  treba dosadiť hodnoty, ktoré sa získali experimentálnym meraním.

Ak poznáme hodnotu parametra  $a$ , vieme určiť závislosť aktivných koeficientov od zloženia kvapaliny, teda

$$RT \ln \gamma_1 = ax_2^2 \quad (10.5-19a)$$

$$RT \ln \gamma_2 = ax_1^2 \quad (10.5-19b)$$

Vzťah pre rovnováhu kvapalina - para s reálnou kvapalnou fázou má tvar

$$y_1 = \frac{P_1^0}{P} x_1 \exp. \left[ \frac{a}{RT} (1-x_1)^2 \right] \quad (10.5-20)$$

Parameter  $a$  určený z jedného experimentálneho bodu je málo spoľahlivý. Presnejšiu hodnotu konštanty  $a$  možno určiť z viacerých experimentálnych bodov (rovnovážnych údajov) tým, že vyrovnáme namerané údaje, napr. metódou najmenších štvorcov. Margulesova rovnica druhého rádu je dobre použiteľná pre systavy, kde zložky v kvapalnej fáze sú chemicky príbuzné látky, ktoré sa veľmi nelíšia veľkosťou molekúl. Presnejšie výsledky možno získať pomo-

cou viacparametrových rovníc pre dodatkovú voľnú entalpiu. Výpočet parametrov týchto rovníc je však zložitejší.

Určenie  $\gamma_i = f(x_i)$  z Margulesovej rovnice 3. rádu

Dodatková voľná entalpia je

$$\begin{aligned} \Delta G^E &= (n_1 + n_2) x_1 x_2 [a + b(x_1 - x_2)] = \\ &= (n_1 + n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \left[ a + \frac{b}{n_1 + n_2} (n_1 - n_2) \right] \end{aligned} \quad (10.5-21)$$

a jej parciálne derivácie podľa  $n_1$  a  $n_2$  sú

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} &= RT \ln \gamma_1 = a \frac{n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} + b \frac{3 n_1 n_2^2 - n_2^3}{(n_1 + n_2)^3} = \\ &= (a + 3b)x_2^2 - 4bx_2^3 \end{aligned} \quad (10.5-22)$$

a

$$\left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = RT \ln \gamma_2 = (a - 3b)x_1^2 + 4bx_1^3 \quad (10.5-23)$$

Z týchto dvoch rovníc vieme vypočítať hodnoty parametrov  $a$ ,  $b$

$$a = RT \left[ \frac{\ln \gamma_1}{x_2^3} + \left( \frac{\ln \gamma_1}{2x_2^2} - \frac{\ln \gamma_2}{2x_1^2} \right) (4x_2 - 3) \right]_{\text{experiment.}} \quad (10.5-24a)$$

$$b = \frac{RT}{2} \left[ \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} - \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} \right]_{\text{experiment.}} \quad (10.5-24b)$$

Pre známe hodnoty parametrov  $a$ ,  $b$  možno určiť  $\gamma_1$  a  $\gamma_2$  ako funkciu zloženia podľa rovnice (10.5-22) a (10.5-23).

Určenie  $\gamma_i = f(x_i)$  z van Laarovej rovnice

Dodatková voľná entalpia sústavy je

$$\Delta G^E = (n_1 + n_2) \frac{ax_1 x_2}{\frac{a}{b} x_1 + x_2} = \frac{an_1 n_2}{\frac{a}{b} n_1 + n_2} \quad (10.5-25)$$



a jej parciálne derivácie sú nasledujúce

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} &= RT \ln \gamma_1 = \frac{an_2 \left( \frac{a}{b} n_1 + n_2 \right) - an_1 n_2 \left( \frac{a}{b} \right)}{\left( \frac{a}{b} n_1 + n_2 \right)^2} = \\ &= \frac{a}{\left( 1 + \frac{a}{b} \frac{x_2}{x_1} \right)^2} \end{aligned} \quad (10.5-26)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} &= RT \ln \gamma_2 = \frac{an_1 \left( \frac{a}{b} n_1 + n_2 \right) - an_1 n_2}{\left( \frac{a}{b} n_1 + n_2 \right)^2} = \\ &= \frac{b}{\left( 1 + \frac{b}{a} \frac{x_2}{x_1} \right)^2} \end{aligned} \quad (10.5-27)$$

Za platnosti rovníc (10.5-13) a (10.5-14) a delením rovnice (10.5-26) rovnicou (10.5-27) dostaneme

$$\frac{RT \ln \gamma_1}{RT \ln \gamma_2} = \frac{a \left( \frac{bx_2}{ax_1 + bx_2} \right)^2}{b \left( \frac{ax_1 + bx_2}{ax_1} \right)^2}$$

a po úprave dostaneme

$$\frac{a}{b} = \left( \frac{x_2}{x_1} \right)^2 \cdot \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1} \quad (10.5-28)$$

Hodnoty parametrov a, b potom určíme z rovníc

$$RT \ln \gamma_1 = \frac{a}{\left( 1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1} \right)^2}$$

$$RT \ln \gamma_2 = \frac{b}{\left(1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2}\right)^2}$$

takže

$$a = RT \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1}\right)^2 \quad (10.5-29)$$

$$b = RT \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2}\right)^2 \quad (10.5-30)$$

Určenie  $\gamma_1/\gamma_2 = f(x_i)$  z Redlichovej-Kisterovej rovnice 3. rádu

Dodatkovú voľnú entalpiu sústavy možno vyjadriť rovnicou

$$\Delta G^E = 2,303 RT \sum_i n_i x_i \log \gamma_i$$

ktorá pre dvojsložkovú sústavu po úprave má tvar

$$\theta = \frac{\Delta G^E}{2,303 RT \sum_i n_i} = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2 \quad (10.5-31)$$

Súčasne podľa Redlichovej-Kisterovej rovnice 3. rádu je

$$\theta = \frac{\Delta G^E}{2,303 RT \sum_i n_i} = x_1 (1-x_1) [b + c (2x_1-1)] \quad (10.5-32)$$

Parciálne derivácie rovníc (10.5-31) a (10.5-32) podľa  $x_1$  a  $x_2$  (pri  $x_1 + x_2 = 1$ ) sú

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_1} = \log \gamma_1 + x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} - \log \gamma_2 + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} \quad (10.5-33)$$

Pretože v zhode s Gibbsovou-Duhemovou rovnicou je

$$x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} = 0 \quad (10.5-34)$$

zvyšujúce členy v rovnici (10.5-33) sú rovné

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_1} = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (10.5-35)$$

Deriváciou Redlichovej-Kisterovej rovnice podľa  $x_1$  dostaneme

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_1} = b(1-2x_1) + c [1 - (1-2x_1)^2 + 2x_1(1-x_1)] \quad (10.5-36)$$

Spojením rovníc (10.5-35) a (10.5-36) získame vzťah pre závislosť  $\gamma_1/\gamma_2$  od zloženia

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = b(1-2x_1) + c(1-6x_1-6x_1^2) \quad (10.5-37)$$

Pre dvojzložkovú sústavu s reálnou kvapalnou fázou je

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{x_2}{y_2} \cdot \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (10.5-38)$$

Pre každý nameraný rovnovážny bod  $(t, x, y)$  dvojzložkovej zmesi kvapalina - para vypočítame  $\log \gamma_1/\gamma_2$  a tieto hodnoty zakreslíme do grafu v závislosti od  $x_1$ . Zo spojitého priebehu tejto závislosti odčítame potom pre dve hodnoty  $x_1$  hodnoty poradníc  $\log \gamma_1/\gamma_2$ . Dosadením do rovnice (10.5-37) dostaneme dve rovnice, z ktorých určíme parametre  $b, c$ .

Pri známych parametroch  $b, c$  vypočítame pre každé zvolené  $x_1$  z rovnice (10.5-37) hodnotu  $\gamma_1/\gamma_2$ .

Z rovnice (10.5-38) je

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}$$

takže mólový zlomok prchavejšej zložky v parnej fáze v rovnováhe možno určiť z rovnice

$$y_1 = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{P_1^0}{P_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}} \quad (10.5-37)$$



10.6 NUMERICKÝ VÝPOČET KONŠTÁNT  $a$ ,  $b$ 

Konštanty v predchádzajúcich rovniciach na výpočet aktivitných koeficientov možno určiť len z experimentálnych údajov. Experimentálne údaje možno spracovať rôznym spôsobom a tak získať

- a) rovnovážne zloženie zmesi kvapalina - para v niekoľkých bodoch (minimálne v jednom bode),
- b) izotermickú krivku varu, t.j.  $P = f(x_1)$ ,
- c) izobarickú krivku varu, t.j.  $t = f(x_1)$ .

Výpočet konštant  $a$ ,  $b$  zo známeho rovnovážneho zloženia

Medzi najužitočnejšie experimentálne údaje patria údaje o rovnovážnom zložení kvapalina - para. V tomto prípade pre danú teplotu a daný tlak poznáme rovnovážne zloženie  $x_i, y_i$ .

Postup výpočtu konštant  $a$ ,  $b$  podľa tejto metódy sme v podstate opísali v predchádzajúcej kapitole. Pre úplnosť ho stručne zopakujeme. Výpočet urobíme na základe rovnice (10.4-5)

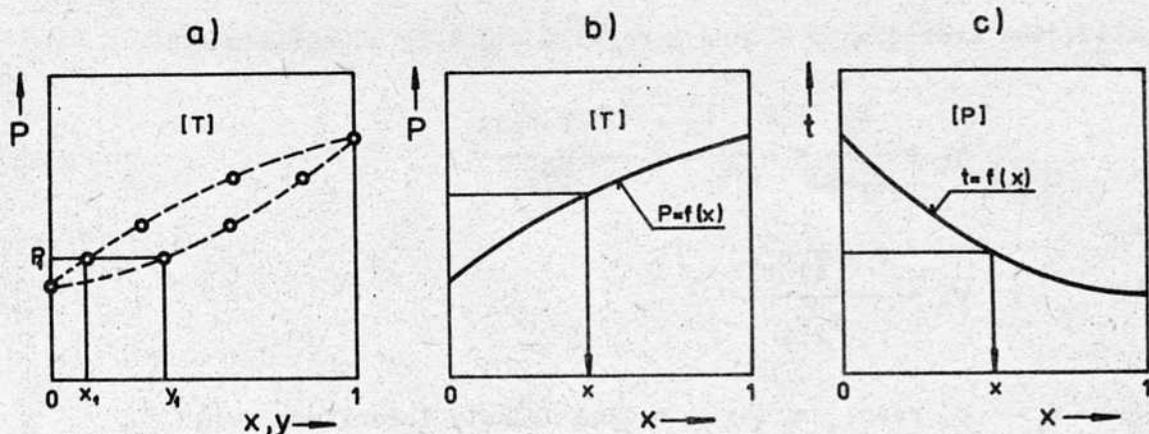
$$p y_i = \gamma_i P_i^0 x_i$$

z ktorej určíme číselné hodnoty aktivitných koeficientov prislúchajúcich experimentálnym bodom rovnovážnej krivky kvapalina - para

$$\gamma_1 = \frac{p y_1}{P_1^0 x_1} \quad \text{a} \quad \gamma_2 = \frac{p y_2}{P_2^0 x_2}$$

Pre roztok zvoleného zloženia  $x_1$  experimentálne určíme, že pri teplote  $t$  je rovnovážny tlak  $P$  (celkový tlak sústavy) a zloženie je  $y_1$  (obr. 10.23a). Pre teplotu  $t$  z tabuliek alebo z grafov určíme hodnoty tlaku nasýtenej pary čistých zložiek  $P_1^0$  a  $P_2^0$ .

Konštanty  $a$ ,  $b$  určíme napr. z rovnice (10.5-24a) a (10.5-24b) tak, že za aktivitné koeficienty dosadíme hodnoty, ktoré sme určili z experimentálnych údajov. V praxi sa obyčajne vypočítajú konštanty z niekoľkých experimentálne určených rovnovážnych údajov, z ktorých sa potom vypočíta aritmetická stredná hodnota. Presnejšie je však určenie konštant vhodnou aplikáciou vyrovnávacieho počtu.



Obr. 10.23

Rovnováha kvapalina - para dvojzložkovej sústavy  
 a) známe rovnovážne zloženia  $x_{Ai}, y_{Ai}$  pri  $T, P$ ,  
 b) známa izotermická krivka varu, c) známa izobarická krivka varu

### Výpočet konštánt $a, b$ z izotermickej krivky varu

V tomto prípade poznáme teplotu sústavy a závislosť zmeny tlaku sústavy od zloženia kvapalnej fázy, teda poznáme pre rôzne hodnoty  $x$  celkový tlak pár v sústave (obr. 10.23b).

Pre Margulesovu rovnicu 3. rádu ako aj pre van Laarovu rovnicu platia nasledujúce limity

pre  $x_1 \rightarrow 0$  bude

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} x_2 = 1 \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = a \quad (10.6-1)$$

pre  $x_2 \rightarrow 0$  bude

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} x_1 = 1 \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = b \quad (10.6-2)$$

Pri  $x_1 \rightarrow 0$  bude tiež platiť, že

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = 1 \quad (10.6-3)$$

a pri  $x_2 \rightarrow 0$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = 1 \quad (10.6-4)$$

pretože aktivný koeficient čistej látky sa rovná jednej.

Aktivité koeficienty určené z rovnice (10.4-5) sú nasledujúce

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{P_1^0 x_1} = \frac{P - P_2}{P_1^0 x_1} = \frac{P - \gamma_2 P_2^0 x_2}{P_1^0 x_1} \quad (10.6-5)$$

a

$$\gamma_2 = \frac{P - \gamma_1 P_1^0 x_1}{P_2^0 x_2} \quad (10.6-6)$$

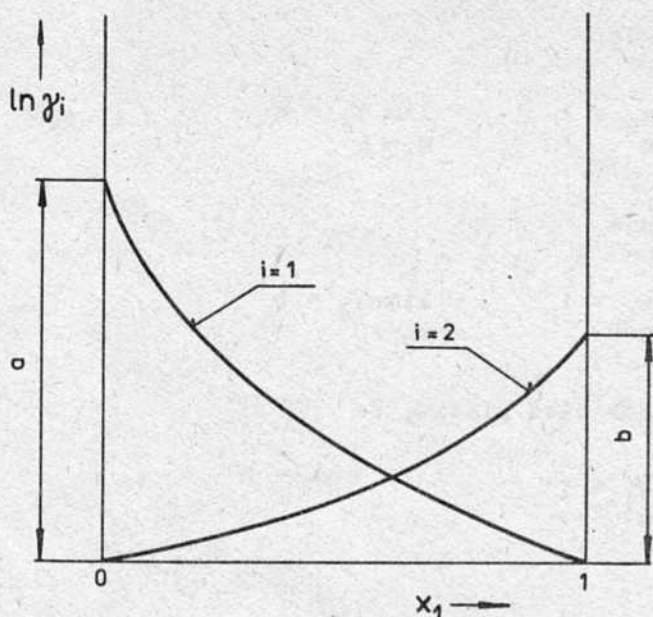
Pri  $x_1 \rightarrow 0$ , resp.  $x_2 \rightarrow 0$  medzné hodnoty logaritmov budú

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{P - \gamma_2 P_2^0 x_2}{P_1^0 x_1} = a \quad (10.6-7)$$

a

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \frac{P - \gamma_1 P_1^0 x_1}{P_2^0 x_2} = b \quad (10.6-8)$$

Ak graficky znázorníme logaritmy oboch aktivít koeficientov v závislosti od zloženia kvapalnej fázy a uskutočníme extrapoláciu kriviek na medzné hodnoty  $x_1 = 0$  a  $x_2 = 0$ , dostaneme súhlasne s rovnicami (10.6-7) a (10.6-8) hodnoty konštant  $a$ ,  $b$ , tak ako je to vyznačené na obr. 10.24.



Obr. 10.24

Závislosť  $\log \gamma_i$  od zloženia prchavejšej zložky  $x_1$



Výčíslenie aktivitačných koeficientov urobíme z experimentálnych údajov, teda vezmeme hodnotu  $P$  pre danú teplotu z izotermickej krivky varu  $P = f(x)$  a hodnoty tlaku nasýtenej pary čistých zložiek  $P_1^0$  a  $P_2^0$  určíme z tabuliek alebo ich vypočítame podľa metód opísaných v kap. 9.

### Výpočet konštánt $a, b$ z izobarickej krivky varu

V tomto prípade poznáme izobarickú krivku varu  $t = f(x)$  a vo výpočte postupujeme podobným spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. K celkovému konštantnému tlaku  $P$  bude však pre každú koncentráciu prislúchať iná teplota varu (obr. 10.23c), pre ktorú odčítame tlak nasýtenej pary čistých zložiek  $P_1^0, P_2^0$ . S teplotou sa však mení i aktivitačný koeficient. Rovnice z predchádzajúcej časti môžeme použiť len pri sústavách, v ktorých teploty varu čistých zložiek sú relatívne blízke. V takomto prípade aktivitačné koeficienty možno považovať za nezávislé od teploty.

Výpočet konštánt z izotermickej a izobarickej krivky varu navrhli Carlson a Colburn [56]. Ich výhodou je, že na výpočet konštánt  $a, b$  nemusíme poznať rovnovážne zloženie. Preto sú tieto metódy vhodné na výpočet sústav, ktoré neboli doteraz premerané alebo sa ťažko analyzujú. Samozrejme, že nie sú také presné ako metóda výpočtu konštánt z priamych údajov (t.j. z rovnovážnych zložení) a sú aj prácnejšie.

Ako príklad si ukážeme výpočet rovnováhy reálnej sústavy metanol (1) - dichlóretán (2) pri izotermickej teplote  $t = 50^\circ\text{C}$ . Treba vypočítať a nakresliť izotermickú krivku varu a izobarickú kondenzačnú krivku. K dispozícii je 5 experimentálnych bodov (pri teplote  $50^\circ\text{C}$ ) rovnovážneho zloženia  $(x, y)$ , ktoré je uvedené v tab. 10.3. Tlaky nasýtenej pary čistých zložiek pri teplote  $50^\circ\text{C}$  sú  $P_1^0 = 56,26 \text{ kPa}$ ,  $P_2^0 = 31,13 \text{ kPa}$ .

1. Z nameraných bodov  $(x_1, y_1, P)$  pri  $t = 50^\circ\text{C}$  vypočítame aktivitačné koeficienty  $\gamma_i$  a zapíšeme ich do tabuľky 10.3

$$\gamma_1 = \frac{Py_1}{P_1^0 x_1} \quad \text{a} \quad \gamma_2 = \frac{P(1 - y_1)}{P_2^0 (1 - x_1)}$$

2. Zvolíme si vhodnú rovnicu na vyjadrenie dodatkovej voľnej entalpie, napr. rovnicu van Laarovu (10.5-25)

$$\frac{\Delta G^E}{n_1 + n_2} = \Delta g^E = \frac{ax_1x_2}{\frac{a}{b}x_1 + x_2}$$

Pre dodatkovú voľnú entalpiu však súčasne platí rovnica (10.5-5)

$$\Delta g^E = \sum_i x_i RT \cdot \ln \gamma_i = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Z porovnania týchto dvoch rovníc dostaneme vzťah

$$RT (x_1 \ln \gamma_1 + (1-x_1) \ln \gamma_2) = \frac{ax_1(1-x_1)}{\frac{a}{b} x_1 + (1-x_1)}$$

Túto rovnicu možno linearizovať tak, že urobíme prevrátenú hodnotu výrazu na pravej a ľavej strane rovnice a takto získanú rovnicu vynásobíme výrazom  $x_1(1-x_1)RT$ , t.j.

$$\frac{x_1(1-x_1)}{x_1 \ln \gamma_1 + (1-x_1) \ln \gamma_2} = \left( \frac{RT}{b} - \frac{RT}{a} \right) x_1 + \frac{RT}{a}$$

Ľavú stranu tejto rovnice označme symbolom  $u$ . Pre 5 experimentálne určených bodov vypočítame  $u$  a takto získané údaje zakreslíme do grafu v závislosti od  $x_1$  a body korelujeme priamkou.

$$u = kx_1 + q$$

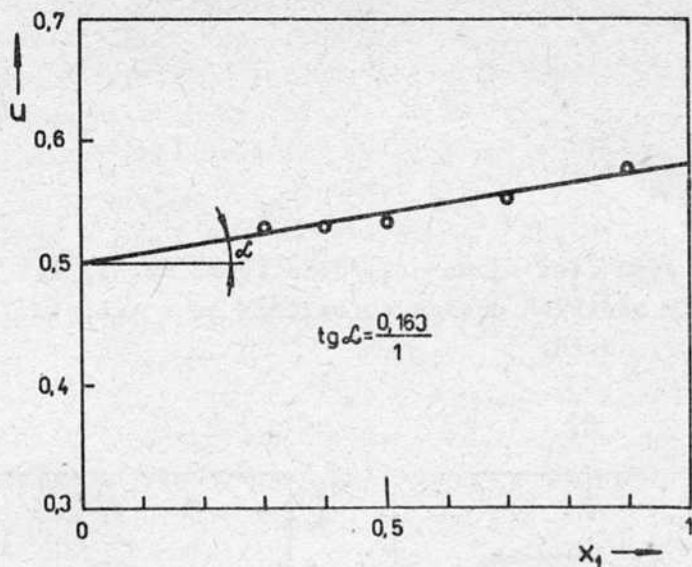
kde  $k = RT\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right)$  je smernicou priamky  $u = f(x)$ ,

$$q = \frac{RT}{a} \quad - \text{úsekom na osi poradníc.}$$

Z  $k$  a  $q$  si potom určíme hodnoty konštánt  $a$ ,  $b$ .

Tabuľka 10.3

$x_1$	$y_1$	$P$ kPa	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$u$	$\Delta g^E$ kmol/kJ	$a$	$b$
0,30	0,591	64,50	2,259	1,211	0,555	1016,9	5247,6	4102,8
0,40	0,602	65,75	1,579	1,401	0,560	1150,5	5452,0	4058,4
0,50	0,612	66,65	1,450	1,661	0,569	1180,8	5586,5	4090,8
0,70	0,657	66,85	1,115	2,455	0,607	928,6	6017,4	3970,7
0,90	0,814	66,62	1,007	3,742	0,652	371,4	9086,9	3890,7



Obr. 10.25

Závislosť funkcie  $u = f(x_1)$ 

Z grafu na obr. 10.25 odčítame úsek na osi poradnic

$$q = 0,5 = \frac{RT}{a} \implies a = 5374 \text{ J/mol}$$

a zo smernice priamky  $u = f(x_1)$  si vypočítame hodnotu konštanty  $b$

$$k = RT \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right) \implies b = 4053 \text{ J/mol}$$

3. Pretože už poznáme konštanty van Learovej rovnice, môžeme vypočítať aktívne koeficienty  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  pre všetky koncentrácie  $x_1$  z rovníc (10.5-26) a (10.5-27)

$$\ln \gamma_1 = \frac{a}{RT \left( 1 + \frac{a x_1}{b x_2} \right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{b}{RT \left( 1 + \frac{b x_2}{a x_1} \right)}$$

a rovnovážne zloženie pár z rovnice (10.4-5)

$$y_1 = \frac{\gamma_1 P_1^0 x_1}{P} = \frac{\gamma_1 P_1^0 x_1}{\gamma_1 P_1^0 x_1 + \gamma_2 P_2^0 x_2}$$

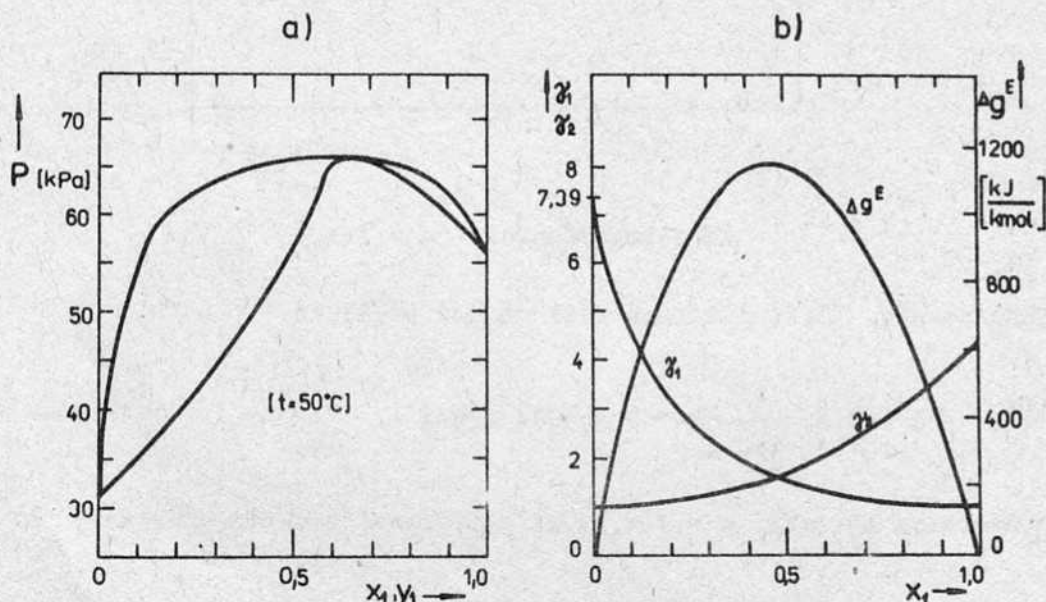
$$y_2 = 1 - y_1$$



kde hodnota celkového tlaku je

$$P = \sum_i \gamma_i P_i^0 x_i$$

A nakoniec možno vypočítať aj hodnoty dodatkovvej voľnej entalpie z rovnice (10.5-25). Hodnoty všetkých uvedených veličín sú v tab. 10.3 a príslušné závislosti sú na obr. 10.26.



Obr. 10.26

- a) Izotermický rovnovážny diagram pre sústavu metanol (1) - dichlóretán (2) pri 50 °C  
 b) Závislosť aktivných koeficientov  $\gamma_1$  a  $\gamma_2$  a dodatkovvej voľnej entalpie od zloženia metanolu v kvapalnej fáze

## 10.7 ROVNŔVÁHA KVAPALINA - PARA PRI NEMIEŠATEĽNÝCH KVAPALINÁCH

V tomto prípade nevytvoria kvapalné zložky roztok, ale každá zložka tvorí samostatnú kvapalnú fázu, ktorá je v rovnováhe so spoločnou parnou fázou obohatovanou obidvoma zložkami.

V rovnováhe opäť platí rovnosť fugacít zložky v parnej a v kvapalnej fáze, t.j.

$$f_i^g = f_i^l \quad (10.7-1)$$

kde fugacita zložky v kvapaline sa rovná fugacite čistej zložky v štandardnom stave, ktorá sa za nie príliš vysokých tlakov rovná tlaku nasýtenej pary čistej zložky

$$f_i^l = f_i^o(1) = P_i^o$$

Pri nízkych tlakoch, keď paru možno považovať za ideálny plyn, fugacita zložky v parnej fáze sa rovná parciálnemu tlaku zložky

$$f_i^g = P_i$$

Po dosadení do rovnice (10.7-1) získame konečný vzťah pre rovnováhu v sústave nemiešateľných kvapalín pri teplote varu. Pre každú zložku platí

$$P_i = P_i^o \quad (10.7-2)$$

t.j. parciálny tlak zložky v parách sa rovná tlaku nasýtenej pary čistej zložky za danej teploty. Na zložení kvapalnej fázy v tomto prípade nezáleží. Celkový tlak v rovnováhe je

$$P = \sum_i P_i = \sum_i P_i^o \quad (10.7-3)$$

Pri danom celkovom tlaku je teplota varu sústavy vždy nižšia ako sú teploty varu všetkých zložiek

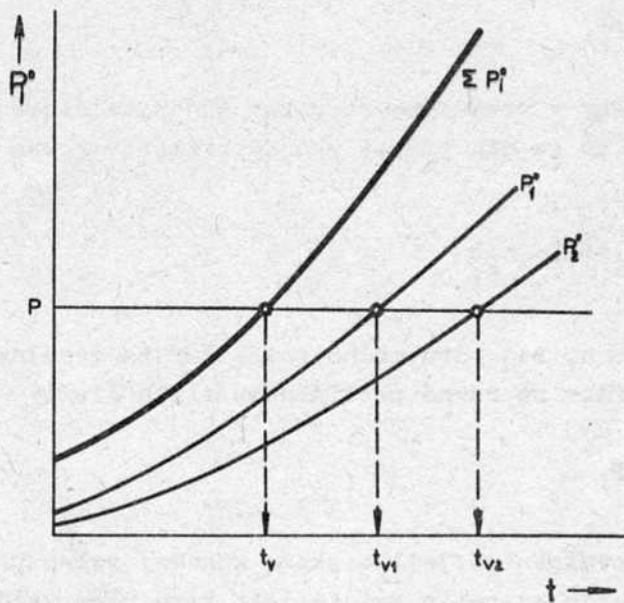
$$t_v < t_{vi}$$

Keď napr. jedna zložka je voda a ostatné zložky sú uhľovodíky s vyššími teplotami varu a odparovanie sa má uskutočniť pri atmosferickom tlaku  $P = 101,3 \text{ kPa}$ , teplota varu sústavy bude vždy nižšia ako  $100^\circ\text{C}$ . Pre binárnu sústavu sa tento stav vyznačí na obr. 10.27.

Tento jav sa s výhodou využíva v priemyselnej praxi pri tzv. prehánení vodnou parou. Organické látky, ktoré v niektorých prípadoch nemožno ohriať na teplotu varu, pretože sa pri vyšších tlakoch už skôr rozkladajú, možno oddestilovať s vodou pri podstatne nižších teplotách.

Otázkou ešte zostáva, aké bude zloženie odchádzajúcich pár vriacej zmesi nemiešateľných kvapalín. Pre binárnu sústavu ( $i = 1, 2$ ) vyplýva z predchádzajúcich rovníc, že

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{y_1 P}{y_2 P} = \frac{P_1^o}{P_2^o}$$



Obr. 10.27

Závislosť tlaku nasýtených pár čistých zložiek od teploty

pričom

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

takže dostaneme

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{P_1^o}{P_2^o} \quad (10.7-4)$$

Predpokladajme, že vyššie vriaca (menej prchavá) zložka 1 bude uhl'ovodík a zložka 2 (prchavejšia) bude voda. Mólový zlomok uhl'ovodíka v parách bude

$$y_1 = \frac{n_1}{\sum n_i} = \frac{P_1^o}{P_1^o + P_2^o} \quad (10.7-5)$$

a jeho hmotnostný zlomok v parách bude

$$\bar{y}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1}{1 + \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{P_2^o M_2}{P_1^o M_1}} \quad (10.7-6)$$

Nevýhoda, že podiel  $P_2^o/P_1^o \ll 1$  je čiastočne vyrovnaná podielom  $M_2/M_1 > 1$ , takže  $\bar{y}_1$  dáva i z ekonomického hľadiska hodnotu prijateľnú na realizáciu.



## 10.8 ROVNOVÁHA KVAPALINA - PLYN

Z termodynamického hľadiska je táto rovnováha zvláštnym prípadom rovnováhy kvapalina - para. Pre jednoduchosť uvažujeme dvojzložkovú zmes  $i = 1, 2$ , asi takú ako bola dvojica látok A, B na obr. 10.3 len s tým rozdielom, že teploty varu zložiek sa oveľa viac líšia, teda  $t_{v1} \gg t_{v2}$ . Všetky teploty, pri ktorých môže existovať čistá látka 1 (rozpúšťadlo) v kvapalnom skupenstve, sú už pre látku 2 nadkritické alebo málo podkritické. To znamená, že čistá látka 2 je pri týchto teplotách v plynnom skupenstve.

Podľa teploty sústavy volíme vo výpočtoch štandardný stav zložky 2. Ak je teplota sústavy nižšia alebo o málo vyššia ako kritická teplota zložky 2, volíme štandardný stav zložky 2 v kvapalnej fáze ako hypotetickú čistú kvapalinu pri teplote a tlaku sústavy. V plynenej fáze volíme ako štandardný stav zložku 2, teda čistú plynnú zložku s fugacitou  $f_2^o(g) = 10^5$  Pa. Štandardný stav rozpúšťadla (kvapaliny 1) volíme ako v prípade rovnováhy kvapalina - para, t.j. čistú kvapalinu, prípadne plynnú zložku pri teplote a tlaku sústavy.

Aktivita plynenej zložky 2 v kvapalnej fáze (plynná zložka po absorpcii v rozpúšťadle) bude

$$a_2^l = \frac{f_2^l}{f_2^o(l)} = \gamma_2 x_2 \quad (10.8-1)$$

a jej aktivita v plynenej fáze

$$a_2^g = \frac{f_2^g}{f_2^o(g)} = \frac{f_2^g}{10^5} = \frac{\varphi_2 P y_2}{10^5} \quad (10.8-2)$$

Podiel aktivít zložky 2 v plynenej a v kvapalnej fáze je tzv. rovnovážna konštanta rozpustnosti ( $K_2$ ) zložky 2

$$K_2 = \frac{a_2^g}{a_2^l} \quad (10.8-3)$$

Po dosadení za aktivitu zložky 2 v plynenej a v kvapalnej fáze dostaneme

$$K_2 = \frac{\varphi_2 P y_2}{10^5 \gamma_2 x_2} \quad (10.8-4)$$

kde  $\varphi_2$  je fugacitný koeficient čistej plynnej zložky 2 pri teplote a tlaku sústavy,  
 $\gamma_2$  - aktivitný koeficient tejto zložky v kvapalnej fáze,  
 $P$  - celkový tlak sústavy.

Rovnovážnu rozpustnosť plynu v rozpúšťadle možno vyjadriť vzťahom

$$y_2 = \frac{K_2 \gamma_2 10^5}{\varphi_2^P} \cdot x_2 \quad (10.8-5)$$

Z intenzitnej termodynamickej podmienky rovnováhy vyplýva, že

$$f_2^g = f_2^l$$

$$a_2^g \cdot f_2^{o(g)} = a_2^l \cdot f_2^{o(l)}$$

$$K_2 = \frac{a_2^g}{a_2^l} = \frac{f_2^{o(l)}}{f_2^{o(g)}} = \frac{f_2^{o(l)}}{10^5} \quad (10.8-6)$$

Rovnovážna konštanta rozpustnosti je len funkciou teploty a tlaku sústavy a nezávisí od zloženia sústavy.

Rozpustnosť plynov v kvapalinách závisí od ich parciálneho tlaku nad roztokom, od teploty a od chemickej povahy rozpusteného plynu a rozpúšťadla. Henry empiricky zistil, že v sústave, v ktorej zložky medzi sebou chemicky nereagujú, je za danej teploty rozpustnosť priamo úmerná parciálnemu tlaku nad roztokom

$$P_i = P \cdot y_i = H_i \cdot x_i \quad (10.8-7)$$

kde  $P_i$  je parciálny tlak zložky  $i$  (napr. zložky 1) v plynnej fáze nad roztokom,

$H_i$  - tzv. Henryho konštanta (konštanta úmernosti), ktorá pre uvažovanú sústavu závisí od teploty.

Z porovnania rovnice (10.8-7) s rovnicou (10.8-5) možno určiť vzťah medzi Henryho konštantou  $H_2$  a rovnovážnou konštantou rozpustnosti  $K_2$

$$H_2 = K_2 \cdot \frac{\gamma_2 \cdot 10^5}{\varphi_2} \quad (10.8-8)$$

Ak je kvapalina zriedeným roztokom rozpusteného plynu (2), rozpúšťadla (1) a plynnú fázumožno považovať za ideálny plyn, potom aktivitný koeficient zlož-

ky 2 v kvapaline a jej fugacitný koeficient v plyne sú rovné jednej (t.j.  $\gamma_2 = 1$ ,  $\varphi_2 = 1$ ) a

$$H_2 = K_2 \cdot 10^5 = f_2^{o(1)} \quad (10.8-9)$$

Konštantu rozpustnosti (ktorú v takomto prípade označujeme ako ideálnu) možno vypočítať z vlastností rozpustenej látky 2. Ak je teplota sústavy nižšia ako kritická teplota zložky 2 ( $T_{k2}$ ), hodnotu  $f_2^{o(1)}$  vypočítame podľa rovnice (10.4-13)

$$\int_{(f_i^o)_{P_i^o}}^{(f_i^o)_P} d \ln f_i^o = \frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P v_i^o dP$$

Ak je teplota sústavy vyššia ako  $T_{k2}$ , môžeme hodnotu  $f_2^{o(1)}$  určiť extrapoláciou do kvapalnej oblasti, ale na úkor presnosti.

V prípade, keď teplota sústavy je podstatne vyššia ako je kritická teplota zložky 2, je výhodnejšie voliť na výpočet aktivity tejto zložky v kvapalnej fáze štandardný stav, vzťahovaný na nekonečné zriedenie, teda stav označený na obr. 8.4 ako bod  $S''''$ .

Fugacita čistej zložky v tomto stave bude  $(f_2^{o(1)})''''$ , rovnovážna konštanta rozpustnosti bude  $K_2''''$  a rovnica (10.8-4) sa pozmení na tvar

$$K_2'''' = \frac{\varphi_2 \cdot P \cdot y_2}{10^5 \cdot \gamma_2'''' \cdot x_2} \quad (10.8-10)$$

Pri malých koncentráciách (zriedených roztokoch) bude  $\gamma_2'''' = 1$ , takže na určenie rovnovážnej konštanty rozpustnosti stačí jeden experimentálny bod, t.j. určenie  $x_2$ ,  $y_2$ .

V prípade, že plynnú fázu možno znovu považovať za ideálny plyn, potom  $\varphi_2 = 1$  a

$$K_2'''' \cdot 10^5 = H_2 = \frac{P y_2}{x_2} \quad (10.8-11)$$

V tomto prípade rozpustnosť plynu v kvapaline možno opísať Henryho zákonom, ktorý platí v oblastiach nízkych a stredných tlakov, pri ktorých plynná zložka nie je príliš rozpustná v rozpúšťadle, teda platí tým lepšie, čím je nižší tlak sústavy a nižšia rozpustnosť.



Henryho konštantu  $H_i$  je vhodnou veličinou na tabeláciu rozpustnosti plynu v kvapaline. Konkrétne údaje, ktoré sú vyjadrené v závislosti od teploty, možno nájsť v literatúre [19].

Ak je v sústave prítomných niekoľko plynných zložiek a tlak sústavy nie je príliš vysoký, potom rozpustnosť zložky v rozpúšťadle pri danej teplote závisí len od príslušného parciálneho tlaku zložiek a nie je ovplyvnená prítomnosťou ostatných plynných zložiek, t.j. Henryho konštantu nezávisí od zloženia plynnej fázy

$$P = \sum_i P_i = \sum_i H_i x_i \quad (10.8-12)$$

Konštantu  $K_2''''$  a teda i Henryho konštantu  $H_i$  je funkciou teploty a tlaku. Závislosť od teploty možno určiť z rovnice (8.5-16), ktorá udáva závislosť zmeny fugacity zložky od teploty. Fugacita rozpusteného plynu v kvapaline je

$$f_i^l = H_i x_i = K_i'''' \cdot 10^5 x_i$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln f_i^l}{\partial T} \right)_{P, x_i} &= \left( \frac{\partial \ln H_i x_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \left( \frac{\partial \ln H_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \\ &= \left( \frac{\partial \ln K_i''''}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\Delta_{\text{rozp}} h_i}{RT^2} \end{aligned} \quad (10.8-13)$$

kde  $\Delta_{\text{rozp}} h_i = h_i^{*(g)} - \bar{h}_i^{(l)}$  je posledné diferenciálne rozpúšťacie teplo pri nekonečnom zriedení, t.j. zmena entalpie, ktorá je spojená s rozpúšťaním 1 mol plynnej zložky  $i$  vo veľkom množstve rozpúšťadla temer nasýteného roztoku,  
 $h_i^{*(g)}$  je entalpia zložky  $i$  v stave ideálneho plynu pri teplote sústavy,  
 $\bar{h}_i^{(l)}$  - parciálna mólová entalpia plynnej zložky v roztoku pri nekonečnom zriedení za teploty a tlaku sústavy.  
 Entalpie  $h_i^{(g)}$  a  $\bar{h}_i^{(l)}$  sa vzťahujú na rovnaký štandardný stav.

Rozpustnosť plynu v kvapaline je najčastejšie exotermickým dejom, keď  $\Delta h_i < 0$ . V takomto prípade so stúpajúcou teplotou Henryho konštantu stúpa a rozpustnosť plynu v kvapaline klesá. Naopak, ak rozpustnosť plynu v kvapaline je endotermickým dejom (veľmi zriedkavý prípad), so stúpajúcou teplotou sa rozpustnosť plynu zvyšuje.

Na praktické použitie treba rovnicu (10.8-13) integrovať. V menších teplotných intervaloch diferenciálne rozpúšťacie teplo  $\Delta_{\text{rozp}} h_i$  možno považovať za konštantu a integráciou rovnice (10.8-13) dostaneme vzťah

$$\ln H_i = \frac{\Delta_{\text{rozp}} h_i}{R} \cdot \frac{1}{T} + I \quad (10.8-14)$$

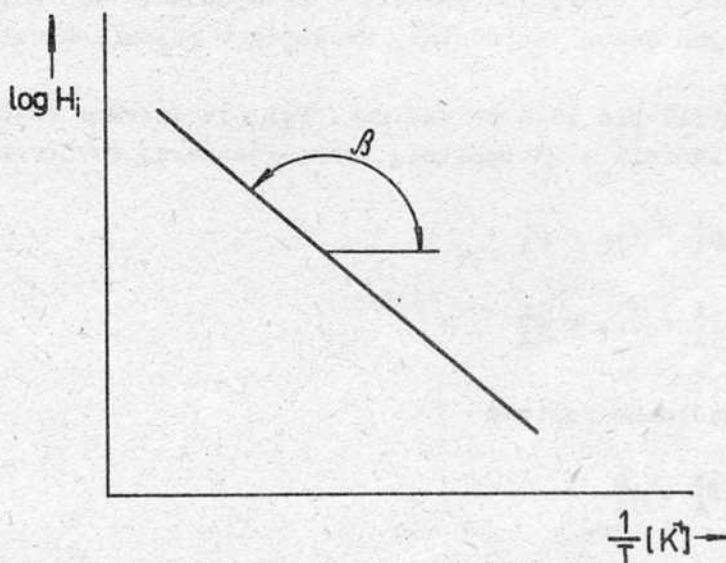
alebo po vyjadrení dekadickým logaritmom

$$\log H_i = \frac{\Delta_{\text{rozp}} h_i}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + I \quad (10.8-15)$$

kde  $I$  je integračná konštanta.

Obrazom tejto závislosti v semilogaritmickom grafe je priamka (pozri obr. 10.28). Zo smernice tejto priamky možno určiť diferenciálne rozpúšťacie teplo, t.j.

$$\Delta_{\text{rozp}} h_i = 2,303 R \operatorname{tg} \alpha$$



Obr. 10.28

Závislosť Henryho konštanty od teploty

Ak je sústava ideálna, z údajov o rozpustnosti pri dvoch teplotách možno vypočítať strednú hodnotu rozpúšťacieho tepla alebo naopak, za predpokladu, že rozpúšťacie teplo je konštantné, možno z rozpustnosti pri jednej teplote vypočítať rozpustnosť plynu pri inej teplote.

Závislosť rovnovážnej konštanty rozpustnosti od tlaku vypočítame analogicky z rovnice (8.5-12)

$$\left( \frac{\partial \ln H_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left( \frac{\partial \ln K_i''''}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\bar{v}_i^1}{RT} \quad (10.8-16)$$

kde  $\bar{v}_i^1$  je parciálny mólový objem rozpusteného plynu (napr. zložky 2) v kvapaline pri nekonečnom zriedení.

Hodnota parciálneho mólového objemu  $\bar{v}_i^1$  je však vo väčšine prípadov veľmi malá oproti hodnote  $RT$  z čoho vyplýva, že vplyv tlaku na Henryho konštantu je tiež malý. Výraznejšie sa uplatní až za veľmi vysokých tlakov.

## 10.9 ZRIEDENÉ ROZTOKY

Jednoduchými vzťahmi, ktoré sme opísali v predchádzajúcich kapitolách (Raultov zákon a Henryho zákon) sa sústav, neriadia v celom koncentračnom rozsahu.

Tieto zákony platili pre ideálne sústavy. Pri odvodzovaní rovnovážnych vzťahov sme vždy vychádzali z intenzitnej termodynamickovej rovnováhy

$$\mu_i^g + \mu_i^l = \dots = \mu_i^f$$

prípadne

$$f_i^g = f_i^l = \dots = f_i^f$$

a z definície ideálneho roztoku

$$f_i^l = f_i^o \cdot c_i^n$$

Zo skúsenosti vieme, že v zriedených roztokoch platia určité limitné zákony, ktoré vystihujú správanie sa sústavy tým lepšie, čím je roztok zriedenejší, a ktoré možno zhrnúť do jednej rovnice

$$\lim_{c_i^n \rightarrow 0} f_i^l = k \cdot c_i^n \quad (10.9-1)$$

kde  $k$  je konštanta umernosti,

$c_i^n$  - mólový zlomok zložky  $i$  vo fáze.



Príkladom takéhoto medzného zákona je Henryho zákon, ktorý, ako sme už uviedli v predchádzajúcom odstavci platí tým viac, čím je roztok zriedenejší.

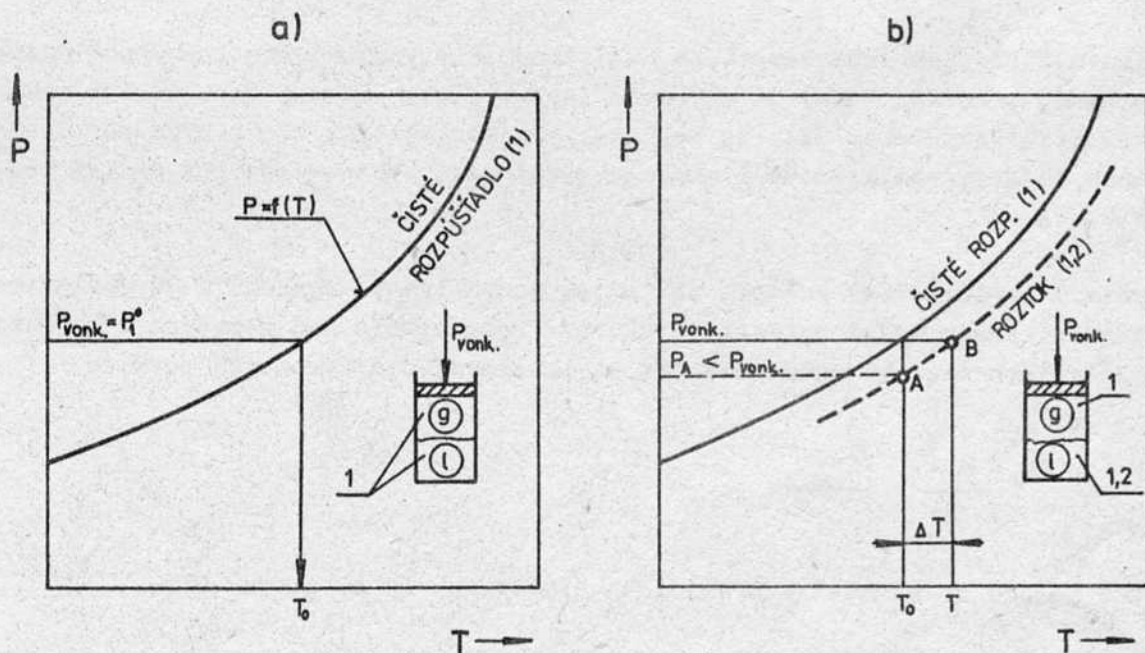
Vzťah (10.9-1) vyjadruje, že zriedené roztoky sa správajú ideálne.

Sledujme ako sa bude správať sústava, ktorá v kvapalnej fáze obsahuje neprchavú rozpustnú zložku (za neprchavú zložku považujeme látku, ktorá má asi o 150 °C vyššiu teplotu varu ako tá s ktorou ju porovnávame).

### 10.9.1 Zníženie tlaku nasýtených pár nad roztokom

Na obr. 10.29a v diagrame P,T je rovnovážna čiara dvojfázovej jednozložkovej sústavy kvapalina - para. Čistá kvapalina (rozpúšťadlo 1) vriete pri teplote  $T_0$  a rovnovážnom tlaku pár  $P_{rov}$ , ktorý je v tomto prípade rovnaký s tlakom nasýtenej pary čistého rozpúšťadla  $P_1^0$ , teda

$$P_{rov} = P_1^0 \quad (10.9-2)$$



Obr. 10.29

Zmena rovnovážneho tlaku pár nad kvapalinou  
 a) čisté rozpúšťadlo, b) zníženie tlaku nasýtených pár nad roztokom

Súčasne, tak ako je to vyznačené na obr. 10.29a je tento tlak totožný s vonkajším tlakom nepiast vo valci nad parami rozpúšťadla. Ak rozpustíme určité

množstvo neprchavej zložky 2 v prchavom rozpúšťadle 1, sústava prestane vriieť, pretože v sústave sa zníži tlak pár nad roztokom. Podľa Raultovho zákona pre jednotlivé zložky možno napísať vzťahy

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1-x_2) \quad (10.9-3)$$

a

$$P_2 = P_2^0 x_2 = 0 \quad (\text{lebo } P_2^0 \rightarrow 0) \quad (10.9-4)$$

Stav sústavy v tomto prípade je na obr. 10.29b vyznačený bodom B. Z rovnice (10.9-3) možno vyjadriť mólový zlomok rozpustenej látky v roztoku vzťahom

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \quad (10.9-5)$$

ktorý platí tým viac, čím nižšia je koncentrácia rovnovážneho roztoku.

### 10.9.2 Zvýšenie teploty varu roztoku

Priamym dôsledkom zníženia tlaku nasýtenej pary prchavejšej látky nad roztokom menej prchavej látky je zvýšenie jeho teploty varu. Z obr. 10.29b vidno (stav vyznačený bodom A), že teplota, pri ktorej tlak nasýtených pár dosiahne hodnoty vonkajšieho tlaku, je vyššia pri roztoku ako pri čistom rozpúšťadle.

Zvýšenie teploty varu roztoku závisí od koncentrácie roztoku a od povahy rozpúšťadla. Vzťah medzi znížením tlaku pár rozpúšťadla nad roztokom a zvýšením teploty varu roztoku možno odvodiť z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{RT^2}$$

ktorú môžeme integrovať v hraniciach (zo stavu A do stavu B)

$$\int_{P_1}^{P_1^0 = P_{\text{vonk}}} d \ln P = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{RT^2} \cdot dT$$

$$\ln \frac{P_1^0}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{R} \left( \frac{T - T_0}{T_0 T} \right) \quad (10.9-6)$$

Keď zvýšenie teploty varu roztoku  $T - T_0 = \Delta T_v$  nie je príliš veľké, možno predpokladať, že

$$T_0 T = T_0^2 = T_v^2$$

Ľavú stranu rovnice (10.8-6) možno vyjadriť vzťahom

$$\ln \frac{P_1^0}{P_1} = \ln \frac{P_1^0}{P_1^0 x_1} = - \ln(1-x_2) \quad (10.9-7)$$

Pre malé hodnoty  $x_2$  (zriedené roztoky)

$$\ln(1-x_2) = -x_2 \quad (10.9-8)$$

Ak dosadíme do rovnice (10.9-6) za jednotlivé výrazy, dostaneme vzťah, z ktorého možno určiť zvýšenie teploty varu roztoku

$$\frac{\Delta_{\text{výp}} h_T \cdot T_v}{RT_v^2} = x_2 \quad (10.9-9)$$

a

$$T_v = \frac{RT_v^2}{\Delta_{\text{výp}} h_T} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT_v^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{výp}} h_T} \cdot \frac{m_2}{M_2 m_1} \quad (10.9-10)$$

Výraz

$$\frac{RT_v^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{výp}} h_T} = K_E$$

je tzv. ebullioskopická konštanta, ktorá je jednoznačne určená vlastnosťami rozpúšťadla. Hodnoty  $K_E$  sú pre bežné rozpúšťadlá tabelované a možno ich nájsť v tabuľkách.

Určenie zvýšenia teploty varu roztoku je dôležité napr. pri výpočte odpariek, v ktorých sa zahusťujú roztoky pred kryštalizáciou.

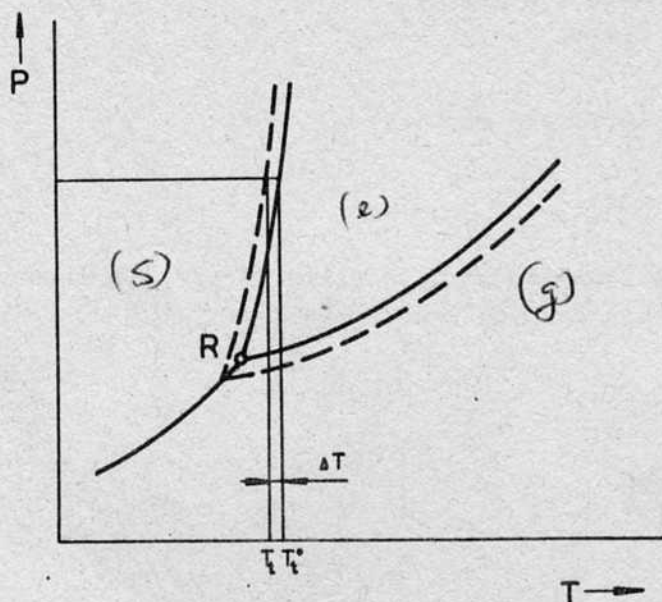
Z rovnice (10.9-10) za predpokladu, že experimentálne určíme zvýšenie teploty varu roztoku  $\Delta T_v$ , možno určiť mólovú hmotnosť neznámej látky

$$M_2 = K_E \frac{m_1}{m_1 \Delta T_v} \quad (10.9-11)$$



### 10.9.3 Zníženie teploty topenia

Ďalším dôsledkom zníženia tlaku nasýtených pár nad roztokom je zníženie jeho teploty topenia. Z obr. 10.30 vidieť, že teplota, pri ktorej sú za atmosférického tlaku v rovnováhe tuhá a kvapalná fáza, je pri roztoku nižšia ako pri čistom rozpúšťadle.



Obr. 10.30  
Zníženie teploty topenia roztoku

Ak je roztok dostatočne zriedený, možno odvodiť vzťah

$$\Delta T_t = K_k \frac{m_2}{M_2 m_1} \quad (10.9-12)$$

kde  $\Delta T_t$  je zníženie teploty topenia roztoku a  $K_k$  - tzv. kryoskopická konštanta, ktorá podobne ako v predchádzajúcom prípade, závisí len od vlastností rozpúšťadla.

Hodnotu kryoskopickkej konštanty určuje vzťah

$$K_k = \frac{RT_t^2 \cdot M_1}{\Delta_{top} h_T} \quad (10.9-13)$$

kde  $T_t$  je teplota topenia a  $\Delta_{top} h_T$  - mólové teplo topenia čistého rozpúšťadla.

#### 10.9.4 Osmotický tlak

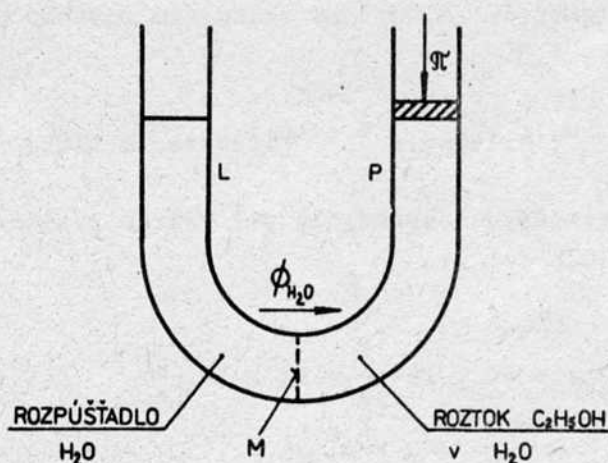
Vlastnosti zriedených roztokov, ktoré viac závisia od počtu prítomných molekúl rozpustenej látky ako od ich druhu sa označujú ako koligatívne vlastnosti. Všetky tieto vlastnosti možno uviesť do súvislosti so znížením tlaku nasýtených pár rozpúšťadla vyvolaného tým, že sa v rozpúšťadle rozpustí určitá neprchavá látka.

Medzi tieto vlastnosti patrí zvýšenie teploty varu roztoku, zníženie teploty topenia a osmotický tlak.

Ak sú napr. etanol a voda od seba oddelené živočíšnou blanou - membránou, preniká voda do etanolu, nie však etanol do vody. Tento jav sa nazýva osmóza.

Aby nastala osmóza, oddeľovacia membrána medzi čistým rozpúšťadlom (alebo roztokom s nižšou koncentráciou rozpustenej látky) a roztokom musí byť polopriepustná, tzn. musí mať takú vlastnosť, že prepúšťa molekuly rozpúšťadla (vodu) a neprepúšťa rozpustenú látku (etanol).

Na obr. 10.31 je zázornené usporiadanie sústavy, v ktorej sa uskutočňuje osmóza. Rozpúšťadlo a roztok sú od seba oddelené polopriepustnou membránou, ktorá umožňuje tok rozpúšťadla - osmotický tok - z ľavej strany trubice do roztoku. V prípade, že pravá strana trubice bude mať konštantný objem, v tejto časti trubice sa zvýši tlak. Tento vzrast tlaku spôsobený prenikaním rozpúšťadla do roztoku sa nazýva osmotickým tlakom.



Obr. 10.31

Schéma usporiadania sústavy s osmotickým tlakom

Experimentálne sa zistilo, že ak chceme osmotickému toku rozpúšťadla do roztoku polopriepustnou membránou zabrániť, treba na strane roztoku (pravá strana

na trubice) pôsobí tlakom, ktorý sa práve rovná rovnovážnemu osmotickému tlaku.

Pre zriedené roztoky veľkosť osmotického tlaku závisí od koncentrácie roztoku a od teploty. Túto závislosť formuloval van't Hoff rovnicou

$$\pi = \frac{n_2}{V} RT = c_2^M \cdot RT \quad (10.9-14)$$

kde  $\pi$  je rovnovážny osmotický tlak, ktorý udáva o koľko je v rovnováha väčší tlak na membránu zo strany roztoku ako zo strany čistého rozpúšťadla,

$V$  - objem roztoku,

$n_2$  - látkové množstvo rozpustenej látky v roztoku,

$c_2^M$  - mólová objemová koncentrácia rozpustenej látky v roztoku.

Rovnicu (10.9-14) možno odvodiť z intenzitnej podmienky rovnováhy

$$\mu_1^L = \mu_2^P$$

prípadne

$$\mu_1^O = \mu_1$$

t.j. v rovnováhe chemický potenciál čistého rozpúšťadla  $\mu_1^O$  (na ľavej strane membrány) sa rovná hodnote chemického potenciálu rozpúšťadla v roztoku  $\mu_1$  (na pravej strane membrány). Aby táto podmienka bola splnená musí sa zmena chemického potenciálu, spôsobená zriedením roztoku a zvýšením tlaku roztoku, rovnať nule, t.j.

$$\Delta\mu_1 = (\Delta\mu_1)_{\text{zriedením}} + (\Delta\mu_1)_{\text{zvýšením tlaku}} = 0 \quad (10.9-15)$$

Zmenu chemického potenciálu rozpúšťadla pri vzniku zriedeného roztoku možno vyjadriť rovnicou (10.5-2)

$$(\Delta\mu_1)_{\text{zried}} = RT \cdot \ln \frac{f_1}{f_1^O} = RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_1^O} \quad (10.9-16)$$

a zmenu chemického potenciálu v závislosti od tlaku z rovnice

$$(\Delta\mu_1)_{\text{tlak}} = \int_0^{\pi} \bar{v}_1 dP \quad (10.9-17)$$



Parciálny mólový objem rozpúšťadla (pre nestlačiteľný roztok) možno považovať za nezávislý od tlaku a vtedy integráciou rovnice (10.9-17) dostaneme

$$(\Delta\mu_1)_\pi = \bar{v}_1 \pi \quad (10.9-18)$$

Ak dosadíme do rovnice (10.9-15) za jednotlivé zmeny chemického potenciálu, dostaneme vzťah, z ktorého možno vypočítať hodnotu osmotického tlaku

$$\pi = \frac{RT}{v_1} \ln \frac{P_1^0}{P_1} \quad (10.9-19)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že rovnovážny osmotický tlak je vonkajší tlak, ktorým treba pôsobiť na roztok, aby sa tlak pár rozpúšťadla nad roztokom zvýšil na hodnotu tlaku nasýtených pár čistého rozpúšťadla.

Rovnicu (10.9-19) možno zjednodušiť využitím faktu, že ide o zriedený roztok, kde možno predpokladať, že platí

$$\ln \frac{P_1^0}{P_1} = \ln \frac{P_1^0}{P_1^0 x_1} = - \ln(1-x_2) \approx x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

a

$$\bar{v}_1 n_1 = \bar{V}_1 \approx V_1^0$$

Za týchto predpokladov rovnovážny osmotický tlak je daný Morseovou rovnicou

$$\pi = \frac{n_2}{V_1^0} RT \quad (10.9-20)$$

kde  $V_1^0$  je celkový objem rozpúšťadla pri vzniku roztoku.

Pri zriedených roztokoch celkový objem rozpúšťadla možno nahradiť celkovým objemom roztoku ( $V_1^0 = V$ ). Zavedením tohto zjednodušenia dostaneme van't Hoffovu rovnicu, ktorá je v porovnaní s predchádzajúcou rovnicou menej presná

$$\pi = \frac{n_2}{V} RT = c_2^M \cdot RT$$

Podobne ako pri zvýšení teploty varu roztoku a znížení teploty topenia roztoku, aj v tomto prípade v rovnici (10.9-20) možno nahradiť  $n_2 = m_2/M_2$  a zo zmeny veľkosti osmotického tlaku možno určiť mólovú hmotnosť rozpustenej látky.