

11. Fázová rovnováha viaczložkových sústav

Sústava je v rovnováhe, ak sú fugacity ľubovoľnej zložky vo všetkých fázach rovnaké

$$f_i^I = f_i^{II} = f_i^{III} = \dots = f_i^f \quad (11.1)$$

Fugacita zložky i v roztoku je

$$f_i = a_i \cdot f_i^0 \quad (11.2)$$

Aktivitu zložky i určíme pomocou koncentrácie

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i^n \quad (11.3)$$

kde a_i je aktivita zložky i ,

f_i^0 - fugacita zložky i v štandardnom stave,

γ_i - aktivita koeficient zložky i ,

c_i^n - molový zlomok zložky i .

Ak fázu tvorí roztok, ktorý je ideálny, potom fugacita podľa Lewisa je

$$f_i = c_i^n \cdot f_i^0 \quad (11.4)$$

Rovnováha medzi kvapalinou a parou v dvojzložkových sústavách môže mať tieto podoby:

Ak zložky i v kvapalnej aj v parnej fáze tvoria ideálny roztok, potom ide o tzv. ideálnu sústavu. Správanie sa takejto sústavy v rovnováhe možno opísať Raoultovým zákonom:

$$P_i = P \cdot y_i = P_i^0 \cdot x_i \quad (11.5)$$

V sústavách, v ktorých kvapalná fáza je reálnym roztokom a parnú fázu vzhľadom na nízky tlak ešte možno považovať za ideálny roztok, rovnováhu kvapalina-para možno opísať rovnicou

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot P_i^0 \cdot x_i \quad (11.6)$$

V sústavách s vyššími a vysokými tlakmi aj parná fáza je reálnym roztokom. V takýchto prípadoch sa zavádza korekcia aj pre parnú fázu. Vzťah pre výpočet rovnováhy potom je

$$\gamma_i \cdot P \cdot y_i = \gamma_i \cdot P_i^0 \cdot x_i \quad (11.7)$$

kde γ_i je fugacitný koeficient zložky i v parnej fáze pri teplote a tlaku sústavy.

Osobitný typ rovnováhy kvapalina - para je prípad, keď zložky v kvapalnej fáze nie sú miešateľné. V takomto prípade parciálny tlak zložky i v parnej fáze sa rovná tenzii pary zložky i , t.j.

$$P_i = P_i^0 \quad (11.8)$$

Iným prípadom rovnováhy je rovnováha kvapalina - plyn. Látka i , ktorá sa rozpúšťa v rozpúšťadle je v plynnom stave. Potom teplota, pri ktorej rozpúšťaadlo je kvapalina, je pre zložku i blízka kritickej alebo nadkritickej. Rovnováhu kvapalina - plyn opisuje Henryho zákon:

$$P_i = P \cdot y_i = H_i \cdot x_i \quad (11.9)$$

kde H_i je Henryho konštanta.

Vzťahy pre rovnováhu kvapalina - kvapalina a kvapalina - tuhá látka uvedieme priamo pri riešení príkladov.

Príklad 11.1

Rovnovážna sústava kvapalina - para obsahuje v kvapalnej fáze 40 mol. % toluénu (A) a 60 mol. % etylbenzénu (B). Teplota varu v roztoku v rovnováhe je 130 °C. Vypočítajte celkový tlak sústavy a zloženie pary v rovnováhe. Pri výpočte uvažujte s ideálnou sústavou, to znamená na výpočet použite Raultov zákon.

Riešenie

Celkový tlak v sústave je daný súčtom parciálnych tlakov jednotlivých zložiek

$$P = P_A + P_B \quad (a)$$

Parciálny tlak zložky i určíme pomocou Raultovho zákona (11.5):

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \quad (b)$$

kde P_i^0 je tenzia pár (rovnovážny tlak pár) zložky i pri teplote varu T .

Tenziu pár zložiek A, B vypočítame pomocou Antoineovej rovnice

$$\log P_i^0 = a_i - \frac{b_i}{c_i + t} \quad (c)$$

kde a_i, b_i, c_i sú konštanty Antoineovej rovnice, ktoré sú uvedené v tab. II. v prílohe.

Konštanty pre C_7H_8 - A: $a_A = 6,07577$ $b_A = 1342,31$ $c_A = 219,187$

Z parciálneho tlaku zložky A a celkového tlaku sústavy P určíme molový zlomok zložky A v parnej fáze

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

pričom

$$y_A + y_B = 1 \quad (e)$$

Vyčíslenie

Tenzie pár zložiek:

$$\log P_A^0 = 6,07577 - \frac{1342,31}{219,187 + 130} \quad P_A^0 = 170,48 \text{ kPa}$$

$$\log P_B^0 = 6,08209 - \frac{1424,255}{213,206 + 130} \quad P_B^0 = 85,4 \text{ kPa}$$

Parciálne tlaky zložiek: $P_A = 170,48 \cdot 0,4 = 68,192 \text{ kPa}$ $P_B = 85,40 \cdot 0,6 = 51,24 \text{ kPa}$ Celkový tlak sústavy: $P = 68,192 + 51,24 = 119,43 \text{ kPa}$ Zloženie pár: $y_A = \frac{68,192}{119,43} = 0,571$ $y_B = 1 - 0,571 = 0,429$

Kvapalný roztok, ktorý obsahuje 40 mol. % toluénu a 60 mol. % etylbenzénu, pri teplote varu 130 °C má celkový tlak 119,43 kPa. Parná fáza obsahuje 57,1 mol. % toluénu a 42,9 mol. % etylbenzénu.

Príklad 11.2

Na etáži rektifikačnej kolóny vrie roztok toluénu a etylbenzénu. Obsah toluénu v roztoku je 50 mol % a celkový tlak sústavy je 101,325 kPa. Vypočítajte rovnovážne zloženie pár toluénu a etylbenzénu a teplotu varu roztoku.

Riešenie

Vo výpočte budeme predpokladať, že parná aj kvapalná fáza sú ideálnymi roztokmi, a preto možno na sústavu aplikovať Raoultov zákon.

Pre toluén (A) a etylbenzén (B) možno napísať nasledujúce vzťahy:

$$P \cdot y_A = P_A^0(t) \cdot x_A \quad (a)$$

$$P \cdot y_B = P_B^0(t) \cdot x_B \quad (b)$$

Pre molové zlomky zložiek vo fázach platia vzťahy:

$$\sum_1 x_i = 1 \quad (c) \qquad \sum_1 y_i = 1 \quad (d)$$

V sústave podľa Gibbovho fázového pravidla je počet stupňov voľnosti takýto:

$$v = k - f + 2 = 2$$

t.j. sústava má dva stupne voľnosti (možno zadať iba dve nezávislé premen-
né; v danom prípade ide o celkový tlak a zloženie toluénu v kvapalnej fáze
 x_A).

Závislé veličiny sú: x_B , t_v , y_A , y_B a určíme ich riešením rovníc (a) až
(d).

Z rovnice (c) určíme molový zlomok etylbenzenu v kvapalnej fáze $x_B = 0,5$.

Závislosť tenzie pár čistých zložiek $P_A^0(t)$ a $P_B^0(t)$ od teploty možno vy-
jadriť pomocou exponenciálnych rovníc, a preto riešenie uskutočníme gra-
ficky, prípadne numericky.

1. Grafické riešenie

Grafické riešenie je jednoduché. Rovnice (a) a (b) vydelíme celkovým tla-
kom P a sčítame ich

$$y_A + y_B = \frac{P_A^0(t) \cdot x_A + P_B^0(t) \cdot x_B}{P} \quad (e)$$

Teplota varu roztoku t_v v rovnici (e) je vyjadrená implicitne, a preto
pri výpočte postupujeme takto: Neznámu teplotu varu roztoku t_v odhadneme
(z intervalu t_{vA} , t_{vB}) a vypočítame pre dané podmienky, či $y_A + y_B = 1$,
prípadne $P_A^0(t) \cdot x_A + P_B^0(t) \cdot x_B = P$.

Normálna teplota varu roztoku toluénu a etylbenzenu je podľa tab. II

$$t_{vA} = 110,6 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad t_{vB} = 136,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Zvolíme teplotu varu roztoku $t_v = 115 \text{ } ^\circ\text{C}$. Pre zvolenú teplotu z Antoineo-
vej rovnice vypočítame rovnovážne tlaky pár čistých zložiek (Antoineove rov-
nice pre uvažované látky použijeme z príkladu 11.1)

$$\log P_A^0(115) = 6,07577 - \frac{1342,31}{219,187 + 115} \quad P_A^0(115) = 114,585 \text{ kPa}$$

$$\log P_B^0(115) = 6,08209 - \frac{1424,255}{213,206 + 115} \quad P_B^0(115) = 55,281 \text{ kPa}$$

Dosadíme do rovnice (e)

$$y_A + y_B = \frac{114,585 \cdot 0,5 + 55,281 \cdot 0,5}{101,325} = 0,8382 < 1$$

Odhadnutá teplota varu je nízka, a preto treba zvoliť vyššiu teplotu.

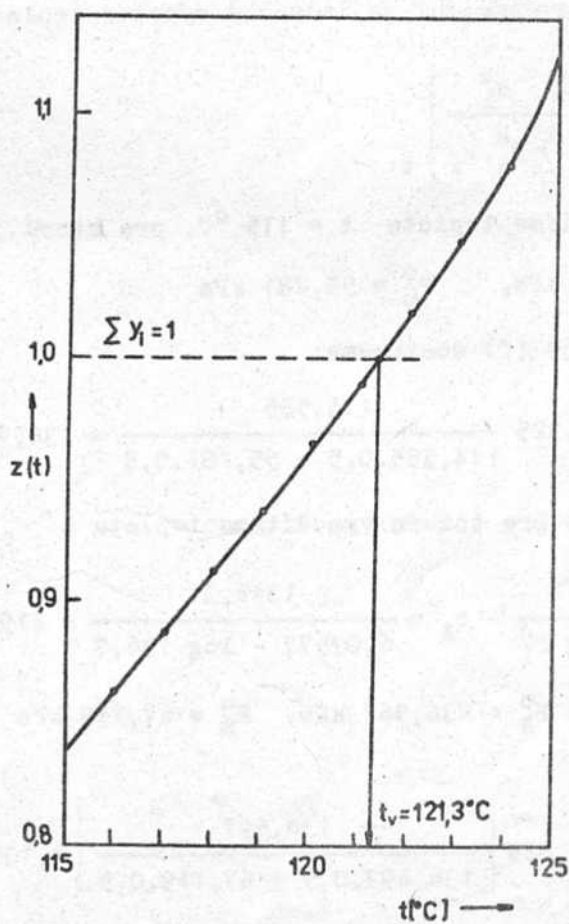
V tab. 11.1 sú zapísané tenzie pár čistých zložiek a hodnoty $\sum_i y_i$ pre
rôzne zvolené teploty.

Tabuľka 11.1

P.č.	t_v [°C]	$P_A^0(t)$ [kPa]	$P_B^0(t)$ [kPa]	$f(t) = y_A + y_B$
1	115	114,585	55,281	0,8382
2	116	117,790	56,981	0,8624
3	117	121,066	58,730	0,8872
4	118	124,412	60,518	0,9126
5	119	127,831	62,348	0,9385
6	120	131,320	64,220	0,9645
7	121	134,887	66,143	0,9892
8	122	138,527	68,108	1,0197
9	123	142,243	70,119	1,0479
10	124	146,509	72,177	1,0791
11	125	149,910	74,280	1,1250

Z údajov v tab. 11.1 zostrojíme interpolačný graf $\sum y_i = f(t)$. V grafe na obr. 11.1 pre $\sum y_i = 1$ odčítame zodpovedajúcu teplotu varu roztoku

$$\underline{t_v = 121,3 \text{ } ^\circ\text{C}}$$



Obr. 11.1

Zodpovedajúce tenzie pár toluénu a etylbenzénu sú:

$$P_A^{\circ}(121,3) = 135,971 \text{ kPa}, \quad P_B^{\circ}(121,3) = 66,727 \text{ kPa}$$

Z rovnice (a) a (b) vypočítame zloženie parnej fázy:

$$y_A = \frac{P_A^{\circ}(t_v) \cdot x_A}{P} = \frac{135,971 \cdot 0,5}{101,325} = 0,67096$$

$$y_B = \frac{P_B^{\circ}(t_v) \cdot x_B}{P} = \frac{66,727 \cdot 0,5}{101,325} = 0,32927$$

$$\sum_1 y_i = 1,00023$$

Hodnota $\sum y_i$ signalizuje, že teplota varu nie je celkom presná. Toto možno pripísať na vrub nepresnosti pri grafickej interpolácii. Je preto výhodné takto vypočítané hodnoty y_A a y_B upraviť tak, aby $\sum_1 y_i = 1$

$$\underline{y_A} = \frac{0,67096}{1,00023} = \underline{0,7608} \quad \underline{y_B} = \underline{0,3292}$$

2. Numerický výpočet

Pohodlný a rýchlo konvergujúci je iteračný výpočet teploty varu roztoku pomocou vzťahu

$$(P_i^{\circ})_{t'} = P \left[\frac{P_i^{\circ}}{\sum_1 P_i^{\circ} \cdot x_i} \right]_t \quad (f)$$

Pre prvú iteráciu volíme teplotu $t = 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pre ktorú je

$$P_A^{\circ} = 114,585 \text{ kPa}, \quad P_B^{\circ} = 55,281 \text{ kPa}$$

Po dosadení do rovnice (f) dostaneme:

$$(P_A^{\circ})_{t'} = 101,325 \frac{114,585}{114,585 \cdot 0,5 + 55,281 \cdot 0,5} = 136,700 \text{ kPa}$$

Z Antoineovej rovnice pre toluén vypočítame teplotu t'

$$t' = \frac{b_A}{a_A - \log P_i^{\circ}} - c_A = \frac{1342,31}{6,07577 - \log 136,7} - 219,187 = 121,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Pre $t' = 121,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ je $P_A^{\circ} = 136,967 \text{ kPa}$, $P_B^{\circ} = 67,119 \text{ kPa}$

Z rovnice (f) je

$$(P_A^{\circ})_{t''} = 101,325 \left[\frac{136,697}{136,697 \cdot 0,5 + 67,119 \cdot 0,5} \right] = 135,915 \text{ kPa}$$

a z Antoineovej rovnice teplota t'' je

$$t'' = \frac{1342,31}{6,07577 - \log 135,915} - 219,187 = 121,28 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pre teplotu $t'' = 121,28 \text{ } ^\circ\text{C}$ je $P_A^0 = 135,898 \text{ kPa}$, $P_B = 66,688 \text{ kPa}$.

Z rovnice (f) tenzia pár toluénu pri teplote t''' je

$$(P_A^0)_{t'''} = 101,325 \left[\frac{135,898}{135,898 \cdot 0,5 + 66,688 \cdot 0,5} \right] = 139,941 \text{ kPa}$$

a z Antoineovej rovnice teplota t''' je

$$t''' = \frac{1342,31}{6,07577 - \log 139,941} - 219,187 = 121,29 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Vzhľadom na to, že t''' a t'' sa líšia iba o $0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$, možno teplotu $121,29 \text{ } ^\circ\text{C}$ považovať za správnu. Zo vzťahu (a) a (b) pre túto teplotu dostaneme:

$$y_A = \frac{135,93 \cdot 0,5}{101,325} = 0,6708 \quad y_B = \frac{66,708 \cdot 0,5}{101,325} = 0,3292$$

Výsledok: Teplota varu roztoku je $121,29 \text{ } ^\circ\text{C}$, obsah toluénu v parnej fáze je $67,08 \text{ mol. } \%$.

Príklad 11.3

Vypočítajte teplotu kondenzácie pár s obsahom $70 \text{ mol. } \%$ toluénu (A) a $30 \text{ mol. } \%$ etylbenzénu (B) pri celkovom tlaku sústavy $101,325 \text{ kPa}$.

Riešenie

Teplota, pri ktorej kondenzujú pary, sa nazýva teplota rosného bodu. Je to teplota, pri ktorej para s daným zložením vrie v rovnováhe s prvými (veľmi malými) podielmi kondenzátu.

Rovnováha je opísaná rovnakými rovnicami ako v príklade 11.2. Dané sú: $P = 101,325 \text{ kPa}$, $y_A = 0,70$, $y_B = 0,30$. Závisle premenné sú: t_k , x_A , y_B .

Pre výpočet možno použiť grafickú alebo numerickú metódu.

1. Grafický výpočet teploty kondenzácie

Rovnice (a) a (b) upravíme a sčítame:

$$x_A + x_B = P \left[\frac{y_A}{P_A^0(t)} + \frac{y_B}{P_B^0(t)} \right] \quad (e)$$

Neznámu teplotu kondenzácie pár t_k vypočítame podobným spôsobom, ako sme ukázali v príklade 11.2. Z intervalu t_{vA} , t_{vB} odhadneme teplotu kondenzácie a pomocou rovnice (e) vypočítame pre dané podmienky, či $\sum_i x_i = 1$.

Zvolíme teplotu kondenzácie $t = 115$ °C. Pre zvolenú teplotu z Antoineovej rovnice vypočítame rovnovážny tlak pár toluénu a etylbenzénu

$$P_A^0(115) = 114,585 \text{ kPa}, \quad P_B^0(115) = 55,281 \text{ kPa}$$

Dosadíme do rovnice (e)

$$\sum_i x_i = 101,325 \frac{0,7}{114,585} + \frac{0,3}{55,281} = 1,1689 > 1$$

Odhadnutá teplota kondenzácie je nízka, a preto treba zvoliť vyššiu teplotu. V tab. 11.2 sú zapísané údaje potrebné pre výpočet t_k .

Tabuľka 11.2

P.č.	t [°C]	P_A^0 [kPa]	P_B^0 [kPa]	$g(t) = \sum_i x_i$
1	115	114,585	55,281	1,1689
2	116	117,790	56,981	1,1356
3	117	121,066	58,730	1,1034
4	118	124,412	60,518	1,0724
5	119	127,831	62,348	1,0424
6	120	131,320	64,220	1,0134
7	121	134,887	66,147	0,9854
8	122	138,527	68,108	0,9583
9	123	142,243	70,119	0,9321
10	124	146,509	72,177	0,9053
11	125	149,910	74,280	0,8824

Z údajov v tab. 11.2 zostrojíme interpolačný graf (obr. 11.2) $\sum x_i = g(t)$. V grafe pre $\sum x_i = 1$ odčítame zodpovedajúcu teplotu kondenzácie, takže

$$t_k = 120,4 \text{ °C}$$

Zodpovedajúce tenzie pár toluénu a etylbenzénu sú:

$$P_A(120,4) = 132,739 \text{ kPa}, \quad P_B(120,4) = 64,986 \text{ kPa}$$

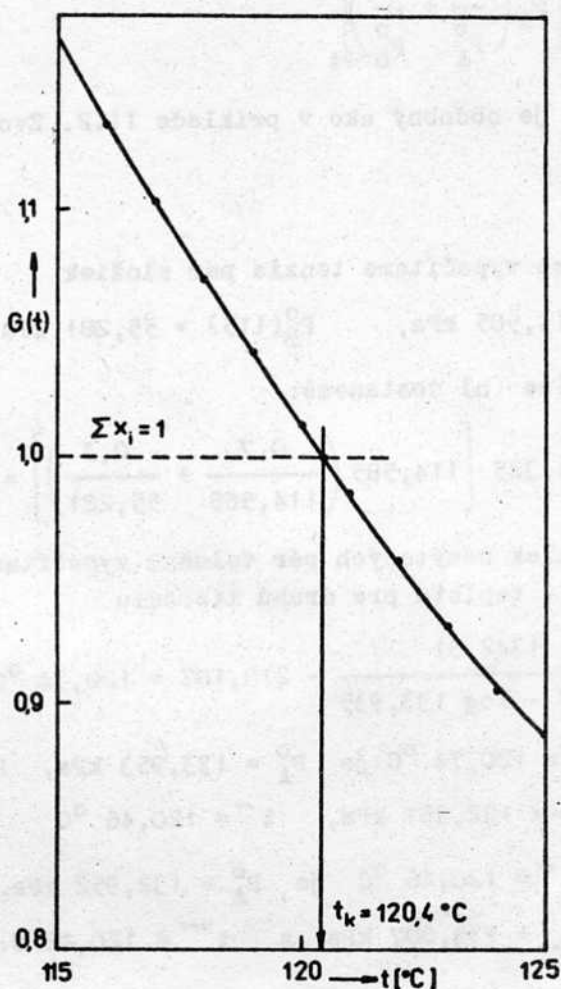
Z rovnice (a) a (b) vypočítame x_A a x_B .

$$x_A = \frac{101,325 \cdot 0,7}{132,739} = 0,53438 \quad x_B = \frac{101,325 \cdot 0,3}{64,986} = 0,46775$$

$x_i = 1,00213$ opäť signalizuje, že teplota kondenzácie nie je celkom presná. Vypočítané hodnoty x_A a x_B upravíme:

$$x_A = \frac{0,53438}{1,00213} = 0,5332$$

$$x_B = \frac{0,46775}{1,00213} = 0,4668$$



Obr. 11.2

2. Numerický výpočet

Pre výpočet teploty kondenzácie možno opäť použiť iteračný postup. Úpravou rovníc (a) a (b) a ich sčítaním sme získali rovnicu (e). Z rovnice (a) si vyjadríme molový zlomok zložky A v kvapalnej fáze

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

Vydelením rovnice (f) rovnicou (e) dostaneme:

$$x_A = \frac{\frac{y_A}{P_A^0}}{\frac{y_A}{P_A^0} + \frac{y_B}{P_B^0}} \quad (g)$$

Porovnaním pravých strán rovníc (f) a (g) a po úprave dostaneme vzťah vhodný pre iteračný výpočet teploty rosného bodu

$$(P_A^0)_{t'} = P \left[P_A^0 \left(\frac{y_A}{P_A^0} + \frac{y_B}{P_B^0} \right) \right]_t \quad (h)$$

Postup pri iterácii je obdobný ako v príklade 11.2. Zvolíme teplotu rosného bodu

$$t = 115 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Z Antoineovej rovnice vypočítame tenzie pár zložiek

$$P_A^0(115) = 114,585 \text{ kPa}, \quad P_B^0(115) = 55,281 \text{ kPa}$$

Po dosadení do rovnice (h) dostaneme:

$$(P_A^0)_{t'} = 101,325 \left[114,585 \left(\frac{0,7}{114,585} + \frac{0,3}{55,281} \right) \right] = 133,935 \text{ kPa}$$

Pre takto opravený tlak nasýtených pár toluénu vypočítame z Antoineovej rovnice teplotu $t' =$ teplotu pre druhú iteráciu

$$t' = \frac{1342,31}{6,07577 - \log 133,935} - 219,187 = 120,74 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2. iterácia: Pre $t' = 120,74 \text{ } ^\circ\text{C}$ je $P_A^0 = 133,953 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 65,692 \text{ kPa}$;

$$(P_A)_{t''} = 132,961 \text{ kPa}, \quad t'' = 120,46 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3. iterácia: Pre $t'' = 120,46 \text{ } ^\circ\text{C}$ je $P_A^0 = 132,952 \text{ kPa}$, $P_B^0 = 65,101 \text{ kPa}$;

$$(P_A)_{t'''} = 133,007 \text{ kPa} \quad \text{a} \quad t''' = 120,48 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Pri teplote $120,48 \text{ } ^\circ\text{C}$ $P_A^0 = 133,024 \text{ kPa}$ a $P_B^0 = 65,139 \text{ kPa}$.

Z rovnice (a) a (b) vypočítame $x_A = 0,5333$ a $x_B = 0,4667$.

Výsledok: Teplota kondenzácie pár je $120,48 \text{ } ^\circ\text{C}$, obsah toluénu v kvapalnej fáze je $53,33 \text{ mol. } \%$.

Príklad 11.4

Zostrojte rovnovážny diagram $y_A = f(x_A)$ a diagram bodov varu $t = f(x_A, y_A)$ pre roztok toluénu (A) a etylbenzénu (B) za normálneho tlaku $P = 101,325 \text{ kPa}$. Predpokladajte, že roztoky sú ideálne a platí pre ne Raultov a Daltonov zákon.

Riešenie

Za normálneho tlaku $P = 101,325 \text{ kPa}$ teplota varu čistého toluénu (tab. II) je $110,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ a čistého etylbenzénu $136,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Pre zvolené teploty z intervalu t_{vA}, t_{vB} určíme x_A a y_A .

Celkový tlak v sústave možno vyjadriť rovnicou

$$P = P_A^{\circ}(t) \cdot x_A + P_B^{\circ}(t) \cdot (1 - x_A) \quad (a)$$

Úpravou rovnice (a) dostaneme rovnicu

$$x_A = \frac{P - P_B^{\circ}(t)}{P_A^{\circ}(t) - P_B^{\circ}(t)} \quad (b)$$

ktorá vyjadruje krivku varu, t.j. implicitný tvar závislosti molového zlomku prchavejšej zložky (toluénu) v kvapaline od teploty varu roztoku.

Rovnicu, ktorá opisuje krivku kondenzácie, získame z rovnice

$$y_A = \frac{P_A^{\circ}(t) \cdot x_A}{P} \quad (c)$$

Tenzie čistých zložiek určíme z Antoineovej rovnice pre toluén a etylbenzén, ktoré sme použili v príklade 11.1:

$$\log P_A^{\circ} = 6,07577 - \frac{1342,31}{219,187 + t} \quad [\text{kPa}, \text{ }^{\circ}\text{C}]$$

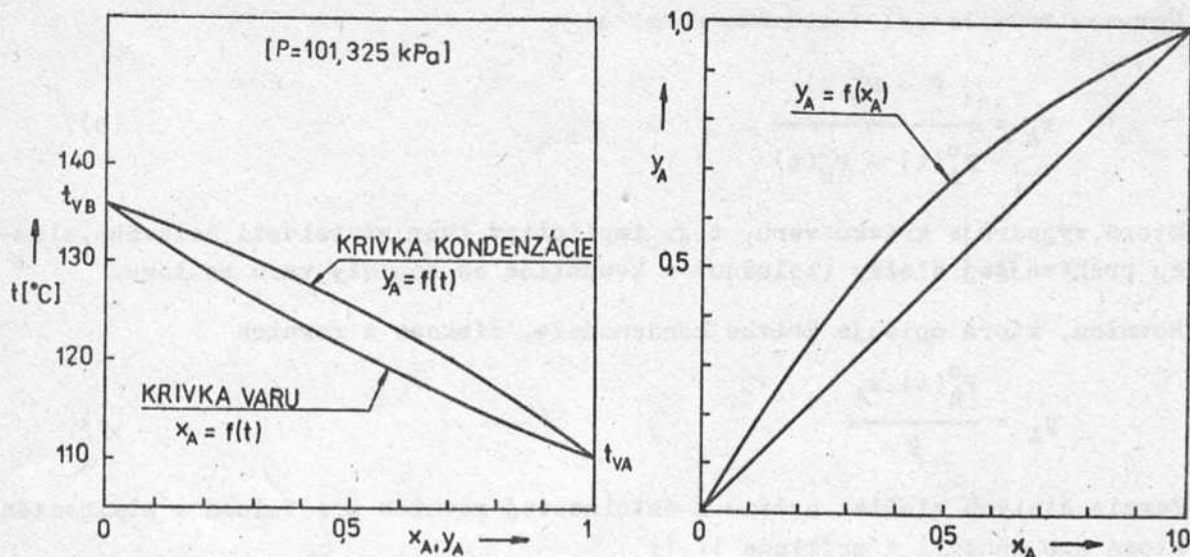
$$\log P_B^{\circ} = 6,08209 - \frac{1424,255}{213,206 + t}$$

Výpočet podľa rovníc (a) až (c) pre $t \in (t_{vA}, t_{vB})$ uskutočníme v tab. 11.3.

Tabuľka 11.3

P.č.	t [$^{\circ}\text{C}$]	P_A° [kPa]	P_B° [kPa]	x_A	y_A
1	110,6	101,283	48,262	1,000	1,000
2	112	105,376	50,413	0,926	0,963
3	114	111,448	53,182	0,826	0,909
4	116	117,904	56,984	0,728	0,847
5	118	124,412	60,615	0,638	0,784
6	120	131,320	64,220	0,553	0,717
7	122	138,527	68,108	0,472	0,645
8	124	146,509	72,177	0,392	0,567
9	126	153,859	76,436	0,321	0,488
10	128	162,004	80,893	0,252	0,403
11	130	170,478	85,553	0,186	0,312
12	132	179,292	90,423	0,123	0,217
13	134	188,454	95,509	0,0626	0,1164
14	136,1	198,458	101,089	0,000	0,000

Vypočítané hodnoty rovnováhy kvapalina - para pre sústavu toluén - etylbenzén sú zakreslené v príslušných diagramoch na obr. 11.3.



Obr. 11.3

Príklad 11.5

Vypočítajte rovnovážne údaje $y_A = f(x_A)$ pre roztok toluén - etylbenzén za normálneho tlaku P 101,325 kPa. Predpokladajte ideálne roztoky v rovnováhe, t.j. platnosť Raultovho a Daltonovho zákona: Výpočet rovnováhy kvapalina - para uskutočnite pomocou relatívnej prchivosti toluénu. Výsledky výpočtu porovnajte s rovnovážnymi údajmi z príkladu 11.4.

Riešenie

Rovnovážne zloženie prchavejšej zložky (toluénu) v parnej fáze v závislosti od zloženia kvapaliny možno vyjadriť vzťahom

$$y_A = \frac{P_A^0(t) \cdot x_A}{P} \tag{a}$$

kde celkový tlak je

$$P = P_A^0(t) \cdot x_A + P_B^0(t) \cdot (1 - x_A) \tag{b}$$

Dosadením rovnice (b) do rovnice (a) a po úprave dostaneme:

$$y_A = \frac{\alpha_{A,B}(t) \cdot x_A}{1 + [\alpha_{A,B}(t) - 1] \cdot x_A} \tag{c}$$

kde

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A^0(t)}{P_B^0(t)} \tag{d}$$

Relatívna prchavosť $\alpha_{A,B}(t)$ pri izobarickej rovnováhe závisí od zmeny teploty. Táto závislosť je však pre ideálne sústavy málo významná, a preto ju možno nahradiť aritmetickou strednou hodnotou relatívnej prchavosti

$$\alpha_{A,B} = \frac{\alpha_{A,B}(t_{vA}) + \alpha_{A,B}(t_{vB})}{2} \quad (e)$$

kde $\alpha_{A,B}(t_{vA})$ je relatívna prchavosť pri teplote varu zlož. A,

$\alpha_{A,B}(t_{vB})$ - relatívna prchavosť pri teplote varu zlož. B.

Pri normálnom tlaku $P = 101,325$ kPa teploty varu čistých látok sú:

$$t_{vA} = 110,6 \text{ C (toluén)}, \quad t_{vB} = 136,1 \text{ C (etylbenzén)}$$

Tenzie pár čistých zložiek pri teplote t_{vA} a t_{vB} použijeme z príkladu 11.4.

Relatívne prchavosti vypočítame pomocou rovnice (d)

$$\alpha_{A,B}(110,6) = \frac{101,283}{48,262} = 2,0986$$

$$\alpha_{A,B}(136,1) = \frac{198,458}{101,089} = 1,9632$$

Aritmetickú strednú hodnotu relatívnej prchavosti určíme z (e)

$$\bar{\alpha}_{A,B} = \frac{2,0986 + 1,9632}{2} = 2,0309$$

Rovnovážne zloženie prchavejšej zložky v parnej fáze v závislosti od zloženia prchavejšej zložky v kvapalnej fáze určíme z (c)

$$y_A = \frac{2,0303 \cdot x_A}{1,0303 \cdot x_A + 1} \quad (f)$$

Izobarická rovnováha kvapalina - para sústavy toluén - etylbenzén je vypočítaná v tab. 11.4.

Tabuľka 11.4

P.č.	x_A	y_A (f)	y_A Pr. 11.4	ODCH. %
1	0,000	0,000	0,000	
2	0,0623	0,1189	0,1164	2,15
3	0,186	0,317	0,312	1,60
4	0,256	0,411	0,403	2,05
5	0,472	0,645	0,645	0,00
6	0,638	0,782	0,784	-0,26
7	0,826	0,906	0,909	-0,33
8	1,000	1,000	1,000	

Z rovnovážnych údajov, ktoré sú uvedené v tab. 11.4, vidieť, že použitie aritmetickej strednej hodnoty relatívnej prchavosti výpočet zatažuje menšou chybou ako 2.2 %.

Príklad 11.6

Rovnovážna destilácia roztoku toluénu (A) a etylbenzénu (B) sa uskutočňuje pri tlaku 101,325 kPa a teplote 126 °C. Aké je zloženie destilátu (parnej fázy) a destilačného zvyšku (kvapalnej fázy)? Úlohu riešte analyticky a graficky použitím rovnovážneho diagramu z príkladu 11.4.

Riešenie

V príklade 11.4 sme odvodili vzťah pre výpočet zloženia prchavejšej zložky v kvapalnej a parnej fáze:

$$x_A = \frac{P - P_B^O(t)}{P_A^O(t) - P_B^O(t)} \quad (a)$$

$$y_A = \frac{P_A^O(t) \cdot x_A}{P} \quad (b)$$

Pri teplote 126 °C tenzia pár čistých zložiek je

$$P_A^O(126) = 153,859 \text{ kPa}, \quad P_B^O(126) = 76,436 \text{ kPa}$$

Dosadíme do rovnice (a) a (b):

$$x_A = \frac{101,325 - 76,436}{153,859 - 76,436} = 0,3215 \quad x_B = 1 - 0,3215 = 0,6785$$

$$y_A = \frac{153,859 \cdot 0,3215}{101,325} = 0,4882 \quad y_B = 1 - 0,4882 = 0,5118$$

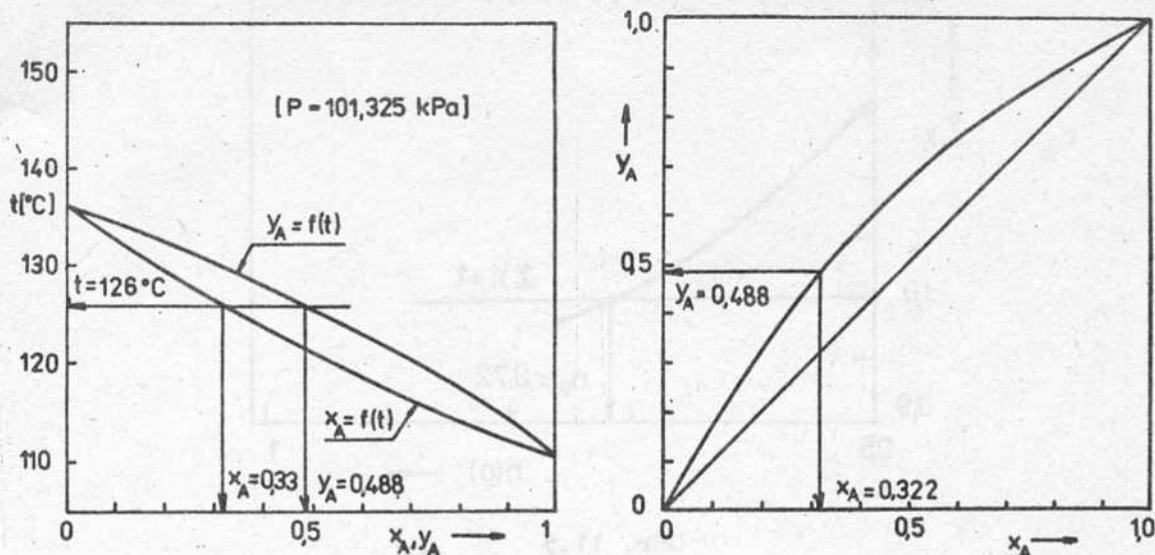
Grafické riešenie je vyznačené na obr. 11.4.

Výsledok: V rovnovážnej destilácii obsah toluénu v kvapaline je 32,15 mol. % a v parách 48,82 mol. %.

Príklad 11.7

Rovnovážna zmes pary a kvapaliny sa pri 100 °C a tlaku 101,325 kPa rozdelí v odlučovači pary. Zmes má celkové zloženie 40 mol. % látky A, 30 mol. % látky B a 30 mol. % látky C.

Zistíte zlomok pary v zmesi a jej zloženie. Tenzie pár čistých zložiek pri danej teplote sú $P_A^O = 202,65 \text{ kPa}$, $P_B^O = 101,325 \text{ kPa}$, $P_C^O = 50,6625 \text{ kPa}$. Predpokladajte, že parná a kvapalná fáza tvoria ideálne roztoky.



Obr. 11.4

Riešenie

Za základ látkovej bilencie si zvolíme 1 kmol pary a kvapaliny vstupujúcej do odlučovača

$$n_g + n_l = 1 \text{ kmol} \quad (\text{a})$$

Bilencia zložky i v sústave

$$1 \cdot x_{i0} = n_g \cdot y_i + n_l \cdot x_i \quad (\text{b})$$

Rovnováhu kvapalina - para možno vyjadriť rovnicou

$$y_i = \frac{P_i^0}{P} x_i = K_i^0 \cdot x_i \quad (\text{c})$$

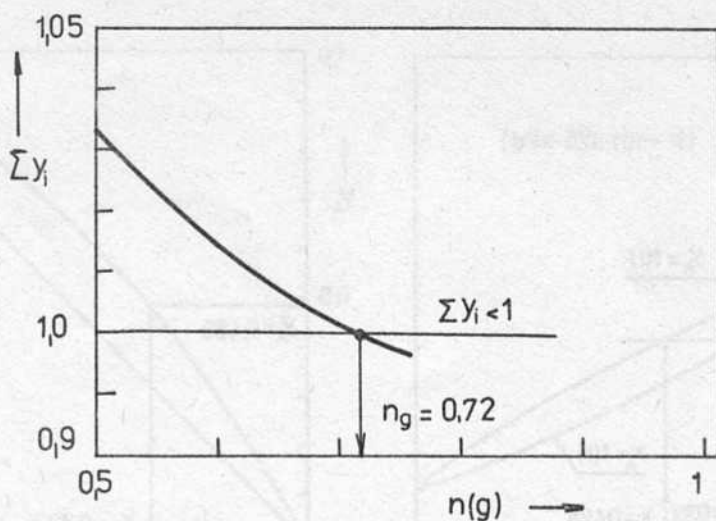
kde K_i^0 je rovnovážny pomer.

Spojením bilančnej rovnice (b) s rovnovážnou rovnicou (c) dostaneme:

$$y_i = \frac{x_{i0}}{n_g + \frac{1 - n_l}{K_i}} \quad (\text{d})$$

V rovnici (d) sú dve neznáme y_i a n_g . Riešime ju tak, že pre zvolené n_g vypočítame y_i . Správna hodnota n_g vyhovuje, keď $\sum y_i = 1$.

Výpočet y_i a n_g je uvedený v tab. 11.5. Hľadanú hodnotu n_g sme určili grafickou interpoláciou (obr. 11.5).



Obr. 11.5

Tabuľka 11.5

i	x_{i0}	P_i^0 [kPa]	K_i	$n_g = 0,5$ y_i	$n_g = 0,7$ y_i	$n_g = 0,75$ y_i	$n_g = 0,72$ y_i
A	0,4	202,65	2	0,5333	0,4706	0,4571	0,4651
B	0,3	101,325	1	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
C	0,3	50,6625	0,5	0,2000	0,2803	0,2400	0,2344
Σ	1,0			1,0333	1,0014	0,9971	0,9995

Zloženie kvapalnej fázy vypočítame z bilančnej rovnice (b)

$$x_A = \frac{0,4 - 0,72 \cdot 0,4651}{0,28} = 0,233, \quad x_B = 0,3, \quad x_C = 0,467$$

Výsledok: Pomer množstva pary ku kvapaline je 0,72/0,28. Zloženie pár je 46,5 mol. % látky A, 30 mol. % látky B a 46,7 mol. % látky C.

Príklad 11.8

V binárnom systéme benzén (C_6H_6 - A) - chlórbenzén (C_6H_5Cl - B) je pri teplote $90^\circ C$ ustálená rovnováha kvapalina - para tak, že pomer látkového množstva kvapaliny a parnej fázy je rovný jednej a molový zlomok prchavejšej zložky v celkovej zmesi je 0,5. Vypočítajte zloženie kvapalnej a parnej fázy a celkový tlak sústavy.

Riešenie

Na obr. 11.6 je vyznačená situácia podľa zadania. Celkové zloženie benzénu v sústave je $x_B = 0,5$. Podľa pákového pravidla pomer množstva kvapaliny k pare v rovnováhe je

$$1 = \frac{n_l}{n_g} \frac{\overline{GE}}{\overline{EL}} \frac{y_A - x_E}{x_E - x_A}$$

Pre $x_E = 0,5$ získame vzťah medzi zložením kvapalnej a parnej fázy pri daných podmienkach

$$y_A + x_A = 1 \quad (a)$$

Pre sústavu benzén - chlórbenzén predpokladáme ideálnu rovnováhu kvapalné - para, t.j. uvažujeme s Raoultovým a Daltonovým zákonom.

Stav kvapalnej fázy (bod L na krivke varu) opisuje rovnica

$$P = P_A^0 \cdot x_A + P_B^0 (1 - x_A) \quad (b)$$

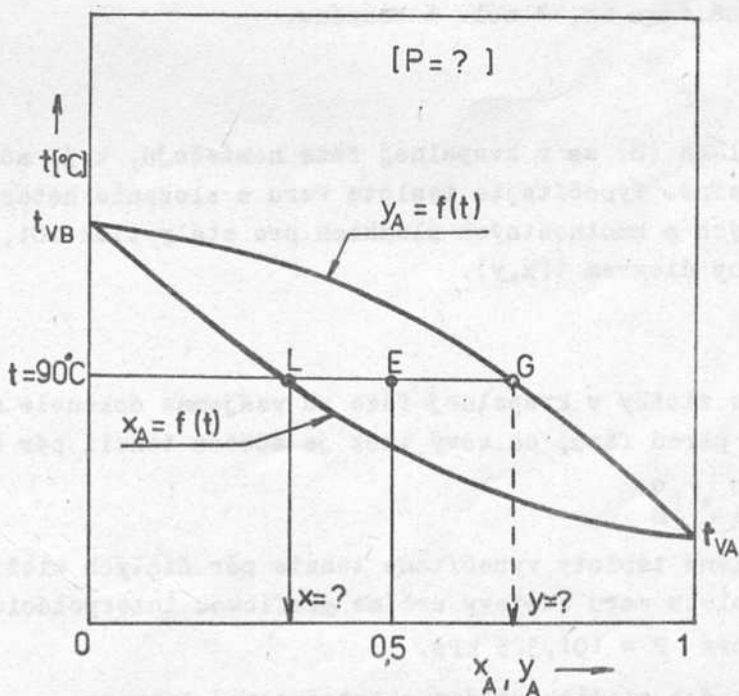
Stav parnej fázy (bod G na krivke kondenzácie) opisuje rovnica

$$p \cdot y_A = P_A^0 \cdot x_A \quad (c)$$

Sústava troch rovníc (a), (b) a (c) jednoznačne opisuje vyznačenú situáciu na obr. 11.6. Riešením týchto rovníc získame neznáme x_A , y_A a P .

Z rovnice (a) si vyjadríme y_A a dosadíme do rovnice (c) za y_A a P

$$(P_A^0 - P_B^0) \cdot x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P_A^0 \cdot x_A \quad (d)$$



Obr. 11.6

Tenziu pár čistých zložiek vypočítame pomocou Antoineovej rovnice

$$\log P_A^{\circ} = 6,00477 - \frac{1196,76}{219,161 + t}$$

$$\log P_B^{\circ} = 6,10172 - \frac{1430,795}{217,55 + t}$$

[kPa, °C]

Pre teplotu $t = 90^{\circ}\text{C}$ je $P_A^{\circ} = 136,075 \text{ kPa}$, $P_B^{\circ} = 28,15 \text{ kPa}$.

Dosadením do rovnice (d) a jej úpravou dostaneme kvadratickú rovnicu

$$x_A^2 + 0,52163 x_A - 0,26082 = 0$$

a jej riešením získame zloženie kvapalnej fázy

$$x_A = 0,3126, \quad x_B = 0,6874$$

Zloženie parnej fázy bude

$$y_A = 0,6874, \quad y_B = 0,3126$$

Celkový tlak sústavy určíme dosadením do rovnice (b)

$$P = 136,075 \cdot 0,3126 + 28,15 \cdot 0,6874 = 61,887 \text{ kPa}$$

Výsledok: Pri teplote 90°C a tlaku $61,887 \text{ kPa}$ pri fázovej rovnováhe kvapalina - para sústavy benzén - chlórbenzén kvapalina obsahuje $31,26 \text{ mol. \%}$ benzénu a parná fáza $68,74 \text{ mol. \%}$ benzénu.

Príklad 11.9

Voda (A) a toluén (B) sa v kvapalnej fáze nemiešajú, t.j. sú vzájomne dokonale nemiešateľné. Vypočítajte teplotu varu a zloženie heterogénneho azeotropu v molových a hmotnostných zlomkoch pre stály tlak $101,325 \text{ kPa}$. Nakreslite rovnovážny diagram $t(x,y)$.

Riešenie

V sústave, kde zložky v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale nerozpustné a majú spoločnú parnú fázu, celkový tlak je súčtom tenzií pár čistých zložiek

$$P = P_A^{\circ} + P_B^{\circ} \tag{a}$$

Pre rôzne zvolené teploty vypočítame tenzie pár čistých zložiek a určíme ich súčet. Teplotu varu sústavy určíme grafickou interpoláciou funkcie

$$\sum P_i^{\circ} = f(t) \text{ pre } P = 101,325 \text{ kPa.}$$

Tenzie pár čistých zložiek určíme z Antoineovej rovnice

pre H_2O : $\log P_A^{\circ} = 7,19621 - \frac{1730,63}{233,426 + t}$ [kPa, °C]

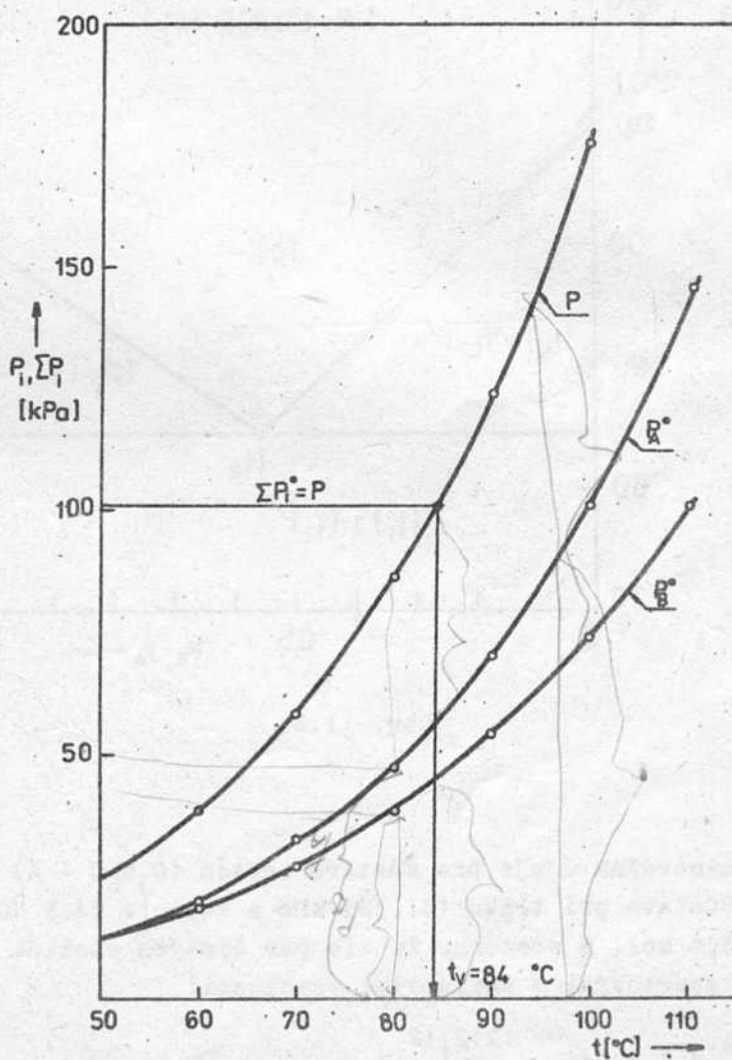
pre C_7H_8 : $\log P_B^0 = 6,07577 - \frac{1342,31}{219,187 + t}$ [kPa, °C]

Teploty varu čistých zložiek sú: $t_{vA} = 100$ °C, $t_{vB} = 110,6$ °C.

Vypočítané hodnoty P_i^0 a $\sum P_i^0$ v závislosti od teploty sú uvedené v tab. 11.7.

Tabuľka 11.7

P_i^0 [kPa]	t [°C]						
	50	60	70	80	90	100	110,6
P_A^0	12,306	19,870	31,135	47,266	70,029	101,336	146,45
P_B^0	12,281	18,529	27,171	38,837	54,244	74,194	101,283
$\sum P_i^0$	24,587	38,399	58,306	86,103	124,273	175,53	247,733



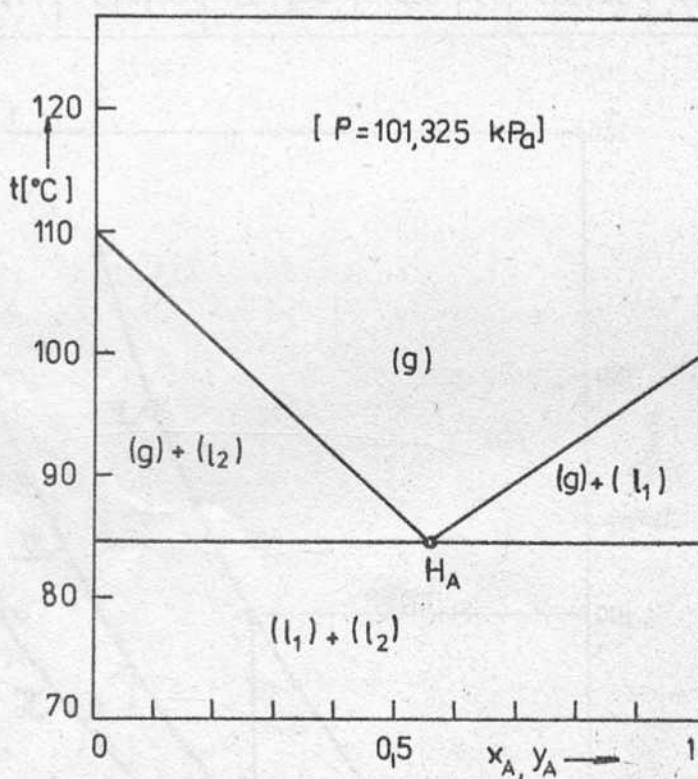
Obr. 11.7

Z grafu na obr. 11.7 odčítaná teplota varu je $84,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Presnejším výpočtom zistíme, že teplota varu zmesi je $t_v = 84,35\text{ }^{\circ}\text{C}$, pričom $P_A^{\circ} = 56,252\text{ kPa}$ a $P_B^{\circ} = 45,034\text{ kPa}$.

Zloženie heterogénneho szeptropu určíme z rovnice

$$x_A = y_A = \frac{P_A^{\circ}}{P} = \frac{56,252}{101,325} = 0,555 \quad y_B = x_B = 0,445$$

Na obr. 11.8 je nakreslený rovnovážny diagram kvapalina - para sústavy voda - toluén (kde l_1 je kvapalná voda a l_2 je kvapalný toluén). Bod H_A na obr. 11.8 je heterogénnym azeotropickým bodom izobarického fázového diagramu a vyjadruje rovnováhu medzi parnou fázou a dvoma kvapalnými fázami, ktoré sú vzájomne nemiešateľné.



Obr. 11.8

Príklad 11.10

Vypočítajte rovnovážne údaje pre sústavu aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ - A) - chloroform (CHCl_3 - B). Sústava pri tlaku $101,325\text{ kPa}$ a teplote $64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ má azeotropické zloženie $33,4\text{ mol. } \%$ acetónu. Tenzie pár čistých zložiek sú dané nasledujúcimi Calingaertovými a Davisovými rovnicami:

$$\log P_A^{\circ} = 6,23946 - \frac{1212,12}{230 + t} \quad [\text{kPa},\text{ }^{\circ}\text{C}]$$

$$\log P_B^0 = 6,17251 - \frac{1212,12}{230 + t} \quad [\text{kPa}, ^\circ\text{C}]$$

Riešenie

Sústava acetón - chloroform je reálna sústava. Vzhľadom na nízky tlak sústavy parnú fázu budeme považovať za ideálny roztok. Kvapalná fáza je reálny roztok.

Parciálny tlak zložiek nad reálnym roztokom už nemožno opísať Raultovým zákonom. V danom prípade parciálny tlak zložky i nad reálnym roztokom pri rovnováhe kvapaliny - para je úmerný aktivite zložky v kvapaline

$$P_A = P_A^0 \cdot a_A = P_A^0 \cdot \gamma_A \cdot x_A \quad (\text{a})$$

$$P_B = P_B^0 \cdot a_B = P_B^0 \cdot \gamma_B \cdot x_B \quad (\text{b})$$

Parciálny tlak v parnej fáze (vzhľadom na ideálnu fázu) možno vyjadriť Daltonovým zákonom:

$$P_i = P \cdot y_i \quad (\text{c})$$

Aktivitné koeficienty γ_A a γ_B sú závislé od zloženia kvapalnej fázy. Túto závislosť možno opísať pomocou van Laarovej rovnice

$$\log \gamma_A = \frac{a}{\left(1 + \frac{a \cdot x_A}{b \cdot x_B}\right)^2} \quad (\text{d})$$

$$\log \gamma_B = \frac{b}{\left(1 + \frac{b \cdot x_B}{a \cdot x_A}\right)^2} \quad (\text{e})$$

kde a, b sú van Laarove konštanty, ktoré určíme z experimentálne nameraných rovnovážnych údajov.

Azeotropické zloženie sústavy je pri tlaku 101,325 kPa a teplote 64,5 °C $x_A = y_A = 0,334$. Tenzie pár čistých zložiek pri teplote 64,5 °C sú:

$$P_A^0 = 132,923 \text{ kPa}, \quad P_B^0 = 113,933 \text{ kPa}$$

Aktivitné koeficienty pre azeotropné podmienky určíme z nasledujúcich rovníc:

$$\gamma_{A \text{ exp}} = \frac{P \cdot y_A}{P_A^0 \cdot x_A} = \frac{P}{P_A^0} = \frac{101,325}{132,923} = 0,7622$$

$$\gamma_{B_{\text{exp}}} = \frac{P}{P_B^0} = \frac{101,325}{113,933} = 0,8893$$

Z rovnice (d) a (e) si vyjadríme konštanty van Learovej rovnice

$$a = \log \gamma_{A_{\text{exp}}} \left(1 + \frac{x_B \cdot \log \gamma_B}{x_A \cdot \log \gamma_A} \right)_{\text{exp}}^2 = \log 0,7622 \cdot \left(1 + \frac{0,666 \cdot \log 0,8893}{0,334 \cdot \log 0,7622} \right)^2$$

$$b = \log \gamma_{B_{\text{exp}}} \left(1 + \frac{x_A \cdot \log \gamma_A}{x_B \cdot \log \gamma_B} \right)_{\text{exp}}^2 = \log 0,8893 \cdot \left(1 + \frac{0,334 \cdot \log 0,7622}{0,666 \cdot \log 0,8893} \right)^2$$

$$a = -0,4087 \quad b = -0,2379$$

Závislosť aktivitných koeficientov od zloženia potom opisujú nasledujúce rovnice:

$$\log \gamma_A = \frac{-0,4087}{\left(1 + 1,17179 \frac{x_A^2}{x_B} \right)} \quad (1)$$

$$\log \gamma_B = \frac{-0,2379}{\left(1 + 0,5821 \cdot \frac{x_B^2}{x_A} \right)} \quad (2)$$

Závislosť $y_A = t(x_A)$ určíme z rovnice

$$y_A = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A \cdot x_A}{P} = \frac{P_A^0 \cdot \gamma_A \cdot x_A}{P_A^0 \cdot \gamma_A \cdot x_A + P_B^0 \cdot \gamma_B \cdot x_B} \quad (f)$$

a po úprave dostaneme:

$$y_A = \left(1 + \frac{\gamma_B \cdot x_B}{\gamma_A \cdot x_A \cdot \alpha_{A,B}} \right)^{-1} \quad (g)$$

kde $\alpha_{A,B} = P_A^0/P_B^0$ je relatívna prchavosť.

Relatívna prchavosť pri izobarickej rovnováhe je závislá od teploty sústavy. V danom prípade sa však závislosť tenzie pár čistých zložiek od teploty mení tak, že konštanta $b = 1212,121$ v Calingaertovej-Davisovej rovnici je rovnaká pre obe látky, čiže

$$\alpha_{A,B} = \frac{10^{6,23946}}{10^{6,17251}} = 1,167 = \text{const}$$

Po dosadení za $\alpha_{A,B}$ do rovnice (g) dostaneme vzťah pre výpočet rovnovážneho zloženia prchavejšej zložky A v parnej fáze od zloženia zložky A v kvapalnej fáze

$$y_A = \left(1 + \frac{\gamma_B \cdot x_B}{\gamma_A \cdot x_A \cdot 0,5869} \right)^{-1} \quad (3)$$

V tab. 11.8 sú vypočítané rovnovážne údaje pomocou rovníc (1) až (3).

Tabuľka 11.8

x_A	x_B	γ_A	γ_B	y_A	y_B
0,0	1,0	0,3902	1,000	0,0000	1,0000
0,1	0,9	0,5150	0,9366	0,0634	0,9366
0,2	0,8	0,6309	0,9518	0,1620	0,8380
0,3	0,7	0,7319	0,9062	0,2877	0,7123
0,334	0,666	0,7622	0,8893	0,334	0,666
0,4	0,6	0,8151	0,8555	0,4257	0,5743
0,5	0,5	0,8804	0,8034	0,5612	0,4388
0,6	0,4	0,9291	0,7525	0,6837	0,3163
0,7	0,3	0,9632	0,7041	0,7884	0,2116
0,8	0,2	0,9849	0,6587	0,8747	0,1253
0,9	0,1	0,9965	0,6168	0,9443	0,0557
1,0	0,0	1,0000	0,5782	1,000	0,000

Príklad 11.11

Pre rovnováhu kvapalina - para sústavy acetón (A) - voda (B) boli namerané údaje pri stálom tlaku 101,325 kPa, tab. 11.9

Tabuľka 11.9

t (C)	69,1	64,3	61,2	59,2	57,6	56,8
x_A	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
y_A	0,754	0,813	0,842	0,863	0,898	0,935

Vyjadrite závislosť aktivitných koeficientov od zloženia kvapalnej fázy, závislosť $t(x_A, y_A)$ a $y_A = f(x_A)$. Tenzie pár čistých zložiek sú dané nasledujúcimi antoineovými rovnicami:

$$\log P_A^o = 6,57624 - \frac{1378,94}{245,077 + t}$$

$$\log P_B^o = 7,19621 - \frac{1730,63}{233,426 + t}$$

[kPa, °C]

Riešenie

Pre vyrovnanie experimentálnych údajov treba vyhľadať vhodnú korelačnú rovnicu. Budeme skúmať vhodnosť van Laarovej a Redlichovej-Kisterovej rovnice.

1. van Laarova rovnica

$$x_A \cdot \ln \gamma_A + x_B \cdot \ln \gamma_B = \frac{a \cdot x_A \cdot x_B}{x_B + \frac{a}{b} \cdot x_A} \quad (1a)$$

pričom

$$\ln \gamma_A = \frac{a}{\left(1 + \frac{a}{b} \cdot \frac{x_A}{x_B}\right)^2} \quad (1b)$$

$$\ln \gamma_B = \frac{b}{\left(1 + \frac{b}{a} \cdot \frac{x_B}{x_A}\right)^2} \quad (1c)$$

Rovnicu (1a) možno zlinearizovať tak, že urobíme prevrátenú hodnotu výrazu na pravej a ľavej strane rovnice a takto získanú rovnicu vynásobíme výrazom $x_A \cdot x_B$

$$u(x_A) = \frac{x_A \cdot x_B}{x_A \cdot \ln \gamma_A + x_B \cdot \ln \gamma_B} = x_A \cdot \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a}\right) + \frac{1}{a} \quad (1d)$$

Na ľavej strane rovnice (1d) vystupujú veličiny, ktoré poznáme na základe nameraných údajov. Na pravej strane rovnice vystupujú neznáme konštanty a, b van Laarových rovníc.

Postup výpočtu

1. Z nameraných údajov $t(x_A, x_B)$ vypočítame aktívne koeficienty zložiek:

$$\gamma_{A, \text{exp}} = \frac{P \cdot y_A}{P_A^0(t) \cdot x_A} \quad (1e)$$

$$\gamma_{B, \text{exp}} = \frac{P \cdot y_B}{P_B^0(t) \cdot x_B} \quad (1f)$$

2. Pre experimentálne body vypočítame hodnoty funkcie $u(x_A)$. Takto získané údaje zakreslíme do grafu v závislosti od x_A . Ak získané body v grafe možno korelovať priamkou, potom z úseku na osi poradič určíme konštantu a a zo smernice priamky konštantu b

$$u(x_A) = k \cdot x_A + q \quad (1g)$$

kde $k = \frac{1}{b} - \frac{1}{a}$ a $q = \frac{1}{a}$

Ak získané body funkcie $u(x_A)$ nemožno korelovať priamkou, potom musíme na výpočet aktívnych koeficientov použiť inú korelačnú rovnicu.

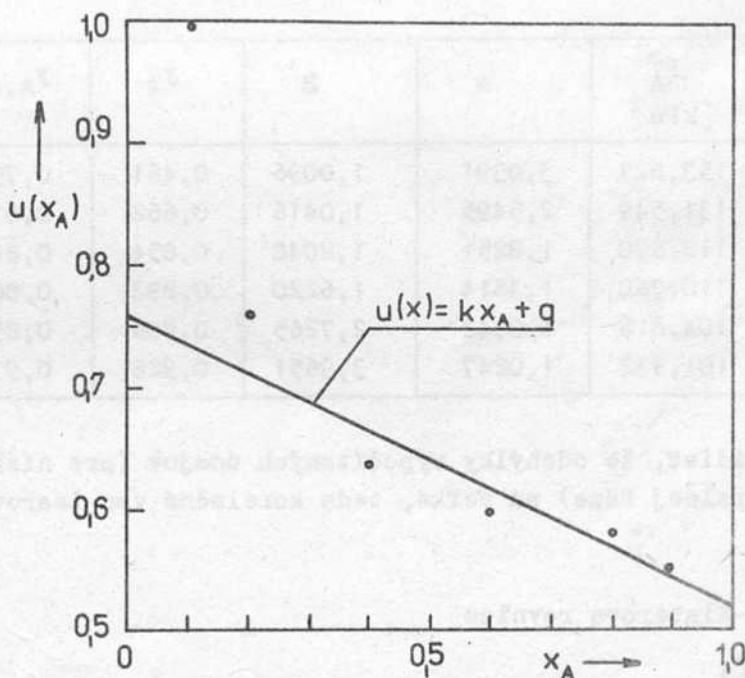
Vyčíslenie nameraných údajov pomocou van Laarových rovníc

Vypočítané hodnoty $\delta_{A,\text{exp}}$, $\delta_{B,\text{exp}}$ a $u(x_A)$ podľa rovníc (1e), (1f) a (1d) sú zapísané v tab. 11.10.

Tabuľka 11.10

t [°C]	x_A	y_A	$P_A^0(t)$ [kPa]	$P_B^0(t)$ [kPa]	A, exp.	B, exp.	$u(x_A)$
69,1	0,1	0,754	153,825	29,896	4,966	0,926	0,984
64,3	0,2	0,813	131,549	24,176	3,131	0,980	0,755
61,2	0,4	0,842	118,570	21,00	1,799	1,270	0,634
59,2	0,6	0,863	110,760	19,146	1,316	1,813	0,596
57,6	0,8	0,893	104,816	17,765	1,085	2,880	0,578
56,8	0,9	0,935	101,952	17,107	1,023	3,850	0,550

Hodnoty $u(x_A)$ v závislosti od x_A sú nakreslené na obr. 11.9.



Obr. 11.9

Z obrázka vidieť, že body vykazujú veľký rozptyl od preloženej priamky. Z cvičných dôvodov však určíme hodnoty van Laarových konštánt a, b a vypočítame aj odchýlky vypočítaných rovnovážnych údajov od experimentálnych hodnôt.

Smernica priamky $k = \frac{0,520 - 0,775}{1} = -0,235$

Úsek na osi poradníc $q = 0,775$

Hodnota konštanty $a = 1,2903$

Hodnota konštanty $b = \frac{1}{-0,235 + 0,775} = 1,8519$

Závislosť aktivitných koeficientov od zloženia kvapalnej fázy opisujú nasledujúce rovnice:

$$\ln \gamma_A = \frac{1,2903}{\left(1 + 0,6967 \cdot \frac{x_A}{x_B}\right)^2}, \quad \ln \gamma_B = \frac{1,8519}{\left(1 + 1,4352 \cdot \frac{x_B}{x_A}\right)^2}$$

Rovnováhu kvapalina - para pre sústavu pri tlaku $P = 101,325 \text{ kPa}$ s reálnou kvapalnou fázou určíme z rovnice

$$y_A = \frac{P_A^{\circ}(t) \cdot \gamma_A(x_A) \cdot x_A}{P}$$

V tab. 11.11 sú uvedené vypočítané údaje γ_A , γ_B a y_A .

Tabuľka 11.11

t [°C]	x_A	P_A° [kPa]	A	B	y_A	$y_{A, \text{exp.}}$	ODCH. [%]
69,1	0,1	153,825	3,0391	1,0096	0,461	0,754	-38,9
64,3	0,2	131,549	2,5495	1,0416	0,662	0,813	-18,6
61,2	0,4	118,570	1,8251	1,2048	0,854	0,842	1,4
59,2	0,6	110,760	1,3614	1,6220	0,893	0,862	3,6
57,6	0,8	104,816	1,0942	2,7265	0,906	0,898	0,9
56,8	0,9	101,932	1,0247	3,9651	0,928	0,935	-0,7

Z výsledkov vidieť, že odchýlky vypočítaných údajov (pre nízke koncentrácie acetónu v kvapalnej fáze) sú veľké, teda korelačná van Laarova rovnica nevhovuje.

2. Redlichova-Kisterova rovnica

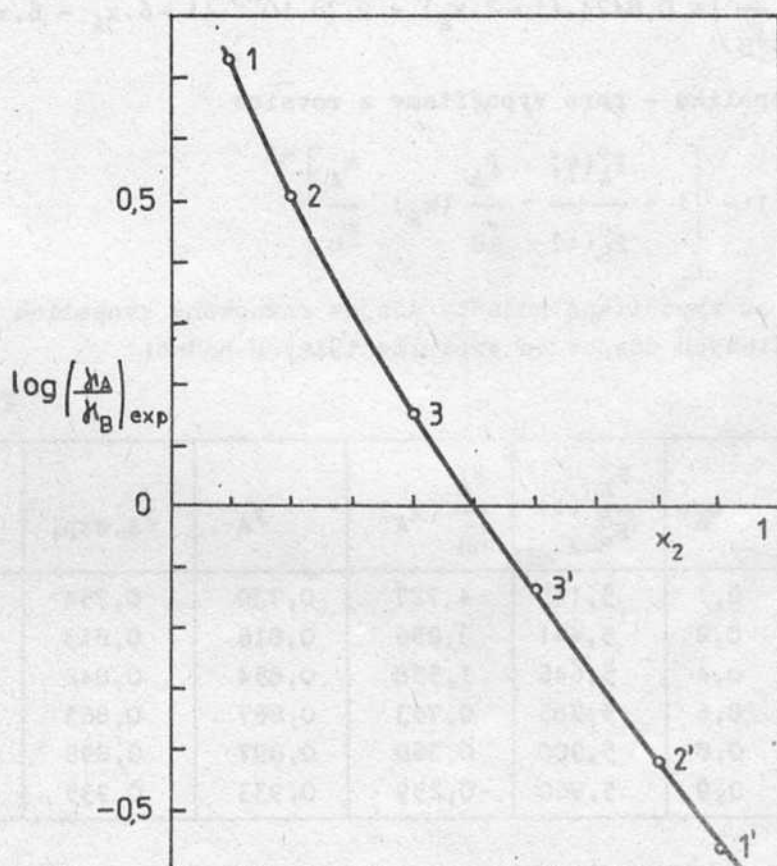
$$\log \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = b \cdot (1 - 2 \cdot x_A) + c \cdot (1 - 6 \cdot x_A - 6 \cdot x_A^2) \quad (2a)$$

Pre každý experimentálny bod binárnej rovnováhy kvapalina - para vypočítame hodnoty $\log(\gamma_A/\gamma_B)_{\text{exp}}$ a tieto body zekreslíme do grafu v závislosti od x_A .

Zo spojitého priebehu závislosti odčítame potom pre dve hodnoty poradníc $\log(\gamma_A/\gamma_B)$. Dosadíme do rovnice (2a) a dostaneme dve rovnice, z ktorých určíme parametre b, c .

V tabuľke 11.12 sú zapísané vypočítané údaje do rov. (2a).

t [°C]	x_A	$\log\left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right)_{\text{exp.}}$	$1-2 x_A$	$1-6 x_A-6 x_A^2$
69,1	0,1	0,7293	0,8	0,34
64,3	0,2	0,5046	0,6	-0,44
61,2	0,4	0,1510	0,2	-2,36
59,2	0,6	-0,1391	-0,2	-4,76
57,6	0,8	-0,4240	-0,6	-7,64
56,8	0,9	-0,5716	-0,8	-9,26



Obr. 11.10

Na obr. 11.10 je nakreslená závislosť $\log(\gamma_A/\gamma_B)_{\text{exp}}$ od x_A . Pre zvolené dvojice bodov (1, 1'), (2, 2') a (3, 3') vypočítame hodnoty konštánt b, c Redlichovej - Kisterovej korelačnej rovnice.

$$\begin{aligned} 0,7293 &= 0,8 \cdot b + 0,34 \cdot c \\ -0,5716 &= -0,8 \cdot b - 9,26 \cdot c \end{aligned}$$

$$b = 0,9191, \quad c = -0,0177$$

$$\begin{aligned} 0,5046 &= 0,6 \cdot b - 0,44 \cdot c & b &= 0,8483, & c &= -0,00998 \\ -0,424 &= -0,6 b - 7,64 \cdot c \\ \\ 0,1510 &= 0,2 \cdot b - 2,36 \cdot c & b &= 0,7747, & c &= -0,00167 \\ -0,1391 &= -0,2 \cdot b - 4,76 \cdot c \end{aligned}$$

Z troch údajov b, c určíme aritmetickú strednú hodnotu

$$\underline{b = 0,8474} \qquad \underline{c = -9,78 \cdot 10^{-3}}$$

Pomocou konštánt b, c a rovnice (2a) určíme pomer aktivných koeficientov sústavy acetón - voda

$$\log \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right) = 0,8474 \cdot (1 - 2 \cdot x_A) - 9,78 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - 6 \cdot x_A - 6 \cdot x_A^2)$$

Rovnováhu kvapalina - para vypočítame z rovnice

$$y_A = 1 - \left[1 + \frac{P_A^0(t)}{P_B^0(t)} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B} (x_A) \cdot \frac{x_A}{x_B} \right]^{-1}$$

V tab. 11.13 sú vypočítané hodnoty údajov rovnováhy kvapalina - para a odchýlky vypočítaných údajov od experimentálnych hodnôt.

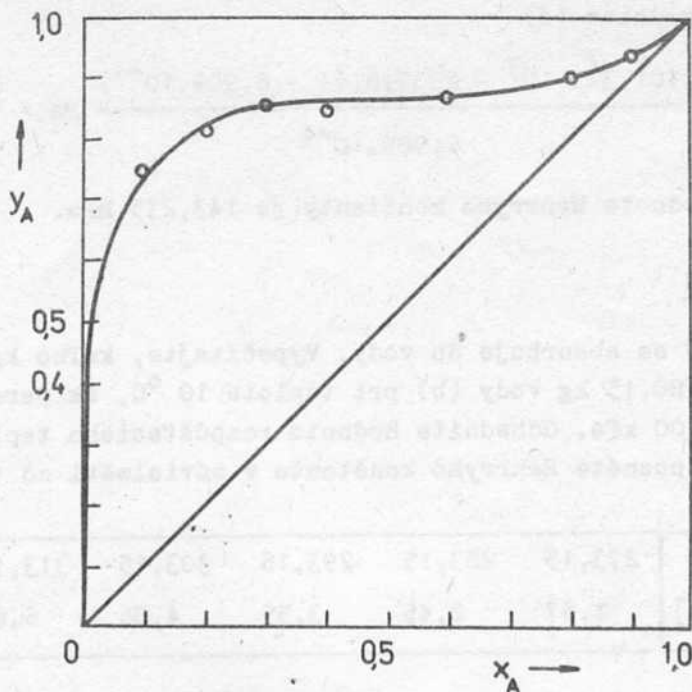
Tabuľka 11.13

T [°C]	x_A	$\frac{P_A^0}{P_B^0}(t)$	$\frac{\gamma_A}{\gamma_B}(x_A)$	y_A	$y_{A,exp.}$	ODCH. [%]
69,1	0,1	5,145	4,727	0,730	0,754	-3,2
64,3	0,2	5,441	3,256	0,816	0,813	0,4
61,2	0,4	5,646	1,558	0,854	0,842	1,4
59,2	0,6	5,785	0,753	0,867	0,863	0,5
57,6	0,8	5,900	0,368	0,897	0,898	-0,1
56,8	0,9	5,960	0,259	0,933	0,935	-0,2

Údaje o rovnováhe, vypočítané použitím Redlichovej-Kisterovej korelačnej rovnice, majú menšiu odchýlku než 1,4 %. Na obr. 11.11 sú vynesené experimentálne údaje a vypočítané hodnoty $y_A = f(x_A)$.

Príklad 11.12

Pri 20 °C a tlaku 101,325 kPa sa v 100 kg vody absobuje 168,8 g oxidu uhličitého (A). Hustota vody pri daných podmienkach je 998,2 kg/m³ a tlak nasýtenej pary vody je 2337,8 Pa. Vypočítajte Henryho konštantu pre absorpciu CO₂ vo vode. Plynnú fázu považujte za stavovo ideálnu a kvapalný roztok za nekonečne zriedený.



Obr. 11.11

Riešenie

Celkový tlak v sústave je súčtom parciálnych tlakov prítomných zložiek v plynnej fáze nad roztokom

$$P = P_A + P_B \quad (a)$$

Parciálny tlak CO_2 vyjadríme pomocou Henryho zákona:

$$P_A = H_A \cdot x_A \quad (b)$$

Parciálny tlak vody nad roztokom vyjadríme pomocou Raoultovho zákona:

$$P_B = P_B^0 \cdot (1 - x_A) \quad (c)$$

Z rovnice (a), (b) a (c) vyjadríme Henryho konštantu H_A

$$H_A = \frac{P - P_B^0 \cdot (1 - x_A)}{x_A} \quad (d)$$

Vyčíslenie:

Rozpustnosť CO_2 vo vode je daná ako relatívny hmotnostný zlomok $\bar{x}_{A,B} = 1,688 \cdot 10^{-3}$ (kg A/kg B), ktorý prepočítame na absolútny molový zlomok

$$x_A = \frac{\bar{x}_{A,B} \cdot M_B}{M_A + \bar{x}_{A,B} \cdot M_B} = \frac{1,688 \cdot 10^{-3} \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}}{44,01 \cdot 10^{-3} + 1,688 \cdot 10^{-3} \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}} = 6,909 \cdot 10^{-4}$$

Dosadíme do rovnice (d)

$$H_A = \frac{101,325 \cdot 10^3 - 2337,8 \cdot (1 - 6,909 \cdot 10^{-4})}{6,909 \cdot 10^{-4}} \text{ Pa} = 143,275 \text{ MPa}$$

Výsledok: Hodnota Henryho konštanty je 143,275 MPa.

Príklad 11.13

Oxid siričitý sa absorbuje do vody. Vypočítajte, koľko kg SO₂ (A) možno absorbovať do 180,15 kg vody (b) pri teplote 10 °C, ak parciálny tlak SO₂ nad roztokom je 100 kPa. Odhadnite hodnotu rozpúšťacieho tepla SO₂ pri absorpcii vody, ak poznáte Henryho konštantu v závislosti od teploty.

T [K]	273,15	283,15	293,15	303,15	313,15	323,15
H _A [MPa]	1,67	2,45	3,55	4,86	6,60	8,71

Riešenie

Závislosť Henryho konštanty od teploty možno vyjadriť diferenciálnou rovnicou

$$\frac{d \ln H_A}{dT} = - \frac{\Delta_{\text{roz}} h_T}{R \cdot T^2} \quad (\text{a})$$

kde $\Delta_{\text{roz}} h_T$ je rozpúšťacie teplo, tzv. diferenciálne rozpúšťacie teplo pri nekonečnom zriedení.

Integráciou rovnice (a) (pre menší teplotný interval rozpúšťacie teplo možno považovať za konšt.) dostaneme:

$$\ln H_A = \frac{\Delta_{\text{roz}} h_T}{R} \cdot \frac{1}{T} + I_H \quad (\text{b})$$

Obrazom funkcie (b) v semilogaritmickej grafe je priamka. Zo smernice priamky možno určiť diferenciálne rozpúšťacie teplo.

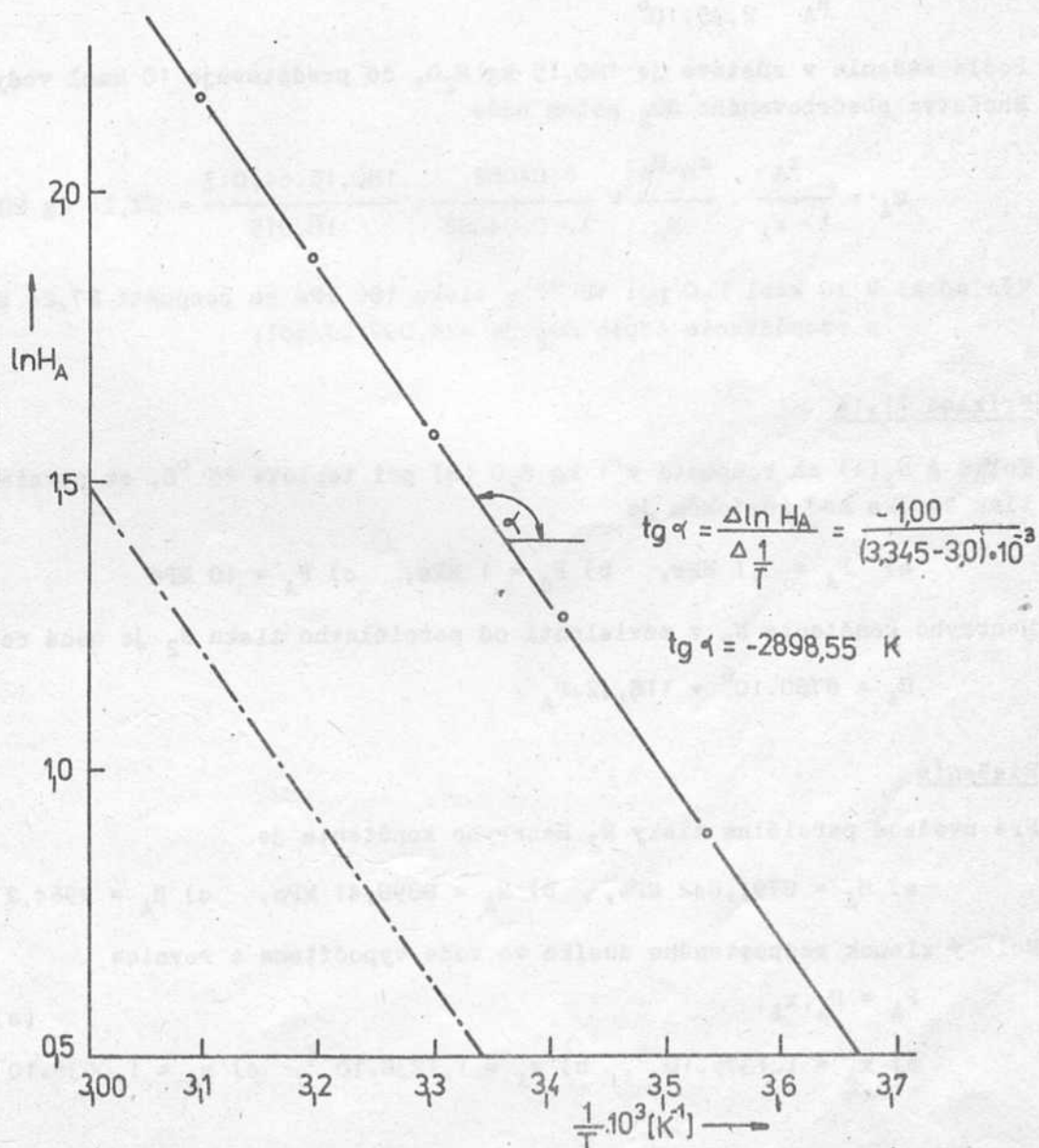
V tab. 11.14 sú vypočítané údaje pre zostrojenie závislosti (b).

Na obr. 11.12 je zobrazená závislosť $\ln H_A$ od $1/T$. Smernica priamky je

$$\text{tg} \alpha = -2898,55 = \frac{\Delta_{\text{roz}} h_T}{R}$$

$$\Delta_{\text{roz}} h_T = -8,314 \cdot 2898,55 \text{ J/mol} = -24,099 \text{ kJ/mol}$$

P.č.	t [°C]	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	H _A [MPa]	ln H _A
1	0	3,661	1,67	0,5128
2	10	3,532	2,45	0,8961
3	20	3,411	3,55	1,267
4	30	3,299	4,86	1,581
5	40	3,193	6,60	1,887
6	50	3,095	8,71	2,164



Hodnota integračnej konštanty I_H bude

$$I_H = \ln H_{A1} - \frac{\Delta_{\text{roz}} h_T}{R \cdot T_1} = 1,581 + \frac{24098,6}{8,314 \cdot 303,15} = 11,14246$$

Závislosť Henryho konštanty od teploty opisuje rovnica

$$\ln H_A = 11,14246 - \frac{2898,56}{T} \quad [\text{MPa}, \text{K}]$$

Molový zlomok absorbovaného SO_2 do vody pri 10°C

$$x_A = \frac{P_A}{H_A} = \frac{100 \cdot 10^3}{2,45 \cdot 10^6} = 0,040802$$

Podľa zadania v sústave je $180,15 \text{ kg H}_2\text{O}$, čo predstavuje 10 kmol vody. Množstvo absorbovaného SO_2 potom bude

$$m_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \cdot \frac{m_B \cdot M_A}{M_B} = \frac{0,04082}{1 - 0,04082} \cdot \frac{180,15 \cdot 64,013}{18,015} = 27,24 \text{ kg SO}_2$$

Výsledok: V $10 \text{ kmol H}_2\text{O}$ pri 10°C a tlaku 100 kPa sa rozpustí $27,24 \text{ kg SO}_2$ a rozpúšťacie teplo SO_2 je $-24,099 \text{ kJ/mol}$.

Príklad 11.14

Koľko g $\text{N}_2(\text{A})$ sa rozpustí v $1 \text{ kg H}_2\text{O} (\text{B})$ pri teplote 25°C , ak parciálny tlak dusíka nad roztokom je

$$\text{a) } P_A = 0,1 \text{ MPa}, \quad \text{b) } P_A = 1 \text{ MPa}, \quad \text{c) } P_A = 10 \text{ MPa}$$

Henryho konštanta N_2 v závislosti od parciálneho tlaku N_2 je daná rovnicou

$$H_A = 8780 \cdot 10^6 + 118,42 \cdot P_A$$

Riešenie

Pre uvedené parciálne tlaky N_2 Henryho konštanta je

$$\text{a) } H_A = 8791,842 \text{ MPa}, \quad \text{b) } H_A = 8898,41 \text{ MPa}, \quad \text{c) } H_A = 9964,2 \text{ MPa}$$

Molový zlomok rozpusteného dusíka vo vode vypočítame z rovnice

$$P_A = H_A \cdot x_A \quad (\text{a})$$

$$\text{a) } x_A = 1,1375 \cdot 10^{-5}, \quad \text{b) } x_A = 1,1238 \cdot 10^{-4}, \quad \text{c) } x_A = 1,0036 \cdot 10^{-3}$$

Látkové množstvo rozpusteného N_2 bude

$$n_A = \frac{x_A}{(1 - x_A) \cdot M_B} \quad (b)$$

a) $n_A = 6,3137 \cdot 10^{-4}$ mol, $m_A = 0,0177 \cdot 10^{-3}$ kg

b) $n_A = 6,2388 \cdot 10^{-3}$ mol, $m_A = 0,175 \cdot 10^{-3}$ kg

c) $n_A = 0,05576$ mol, $m_A = 1,561 \cdot 10^{-3}$ kg

Výsledok: V 1 kg H_2O pri tlaku 0,1 MPa sa rozpustí 0,18 g N_2 , pri tlaku 1 MPa 0,175 g N_2 a pri tlaku 10 MPa sa rozpustí 1,56 g N_2 .

Príklad 11.15

Kolko metánu (CH_4 - A) sa rozpustí v 1 kg n-hexánu (C_6H_{14} - B) pri teplote $25^\circ C$, ak parciálny tlak metánu nad roztokom je 101,325 kPa.

Riešenie

Pri teplote $25^\circ C$ n-hexán je málo prchavá zložka. Teplota roztoku je vyššia od kritickej teploty metánu ($t_{kA} = -161,6^\circ C$), a preto metán v sústave je v stave plynu.

Rovnováhu kvapeline - plyn pri zriedených roztokoch opisuje Henryho zákon, ktorý možno vyjadriť rovnicou

$$P_i = H_i \cdot x_i \quad (a)$$

Henryho konštanta H_i sa spravidla určuje experimentálne. Približne ju možno odhadnúť zo závislosti rovnovážneho tlaku pár rozpusteného plynu od teploty. Pre čistý metán teplota sústavy $25^\circ C$ je hypotetickou teplotou, pri ktorej tenzia pár sa rovná Henryho konštante (tenzia pár metánu extrapolovaná na teplotu sústavy).

Tenziu pármetánu určíme z rovnice

$$\log P_A^0 = A - \frac{B}{T} \quad (b)$$

kde konštanty A a B vypočítame z kritických údajov a normálnej teploty varu metánu.

Pre CH_4 : $T_k = 190,6$ K $P_k = 4600$ kPa
 $T_v = 111,55$ K $P_o = 101,325$ kPa

Dosadíme do rovnice (b) pre kritický stav a normálny bod varu, čím získame dve rovnice o dvoch neznámych A a B. Ich riešením určíme:

$$A = 6,00106, \quad B = 445,68$$

Henryho konštantu potom je

$$\log H_A = 6,00106 - \frac{445,68}{T}$$

Pri $T = 298,15 \text{ K}$, $H_A = 32,0807 \text{ MPa}$ a $x_A = 0,00316$

Molový zlomok metánu v roztoku prepočítame na hmotnostný zlomok

$$\bar{x}_A = \frac{M_A \cdot x_A}{\sum M_i \cdot x_i} = \frac{16 \cdot 0,00316}{16 \cdot 0,00316 + 86 \cdot 0,99684} = 0,589 \cdot 10^{-3}$$

Výsledok: Rozpustnosť metánu v 1 kg n-hexánu je 0,589 g.

Príklad 11.16

V evakuovanej nádobe objemu 1 l je 0,6 l xylénu a $22,3 \cdot 10^{-3}$ mol. metánu. Nádobu vložíme do termostatu, ktorý má teplotu $0 \text{ }^\circ\text{C}$, a trepaním urýchlíme nastavenie rovnováhy. Vypočítajte, koľko molov metánu sa rozpustí v xyléne a aký bude parciálny tlak metánu nad roztokom. Predpokladajte, že metán nad roztokom sa správa stavovo ideálne. Rovnováhu kvapalina - plyn pre sústavu metán - xylén pri teplote $0 \text{ }^\circ\text{C}$ možno opísať Henryho rovnicou

$$P_A = 28,668 \cdot 10^6 x_A$$

Riešenie

Metán označíme ako látku A. Pri rozpúšťaní metánu v xyléne ^{objem} sa prakticky nemení (ide o veľmi zriedený roztok). Objem rozpúšťadla (R) teda je $V_R = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ a objem plynu $V_g = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Pre metán napíšeme bilančnú rovnicu

$$(n_A)_{\text{VSTUP}} = (n_A)_{\text{abs}} + (n_A)_{\text{ZOST. V PLYNE}} \quad (\text{a})$$

Množstvo absorbovaného metánu je

$$(n_A)_{\text{abs}} = n_R \cdot X_{A,R} = \frac{V_R \cdot \rho_R}{M_R} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = 4,981 \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Množstvo plynu nad roztokom

$$(n_A)_{\text{ZOST. V PLYNE}} = \frac{V_g \cdot P_A}{R \cdot T_0} = \frac{V_g \cdot H_A \cdot x_A}{R \cdot T_0} = 5,0495 x_A$$

Množstvo metánu nad xylénom na začiatku absorpcie

$$(n_A)_{\text{VSTUP}} = 22,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Dosadíme za jednotlivé členy do bilančnej rovnice (a)

$$22,3 \cdot 10^{-3} = 4,981 \frac{x_A}{1 - x_A} + 5,0495 x_A \quad (b)$$

Riešením rovnice (b) určíme $x_A = 2,218 \cdot 10^{-3}$.

Parciálny tlak metánu nad roztokom je $P_A = H_A \cdot x_A = 63,59 \text{ kPa}$.

$$\text{Množstvo metánu v plyne } (n_A)_g = \frac{V_g \cdot P_A}{R \cdot T_0} = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Množstvo metánu v xyléne $(n_A)_l = (n_A)_{\text{VSTUP}} - (n_A)_g = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Výsledok: Parciálny tlak metánu nad roztokom je 63,59 kPa. V xyléne sa rozpustí $11,1 \cdot 10^{-3}$ mol. metánu.

Príklad 11.17

V 1000 kg vody (A) pri 20 °C sa rozpustí 3,5 kg kyseliny benzoovej (B). Tento roztok sa extrahuje dvakrát za sebou benzénom (C). V každom stupni sa použije 200 kg benzénu a možno predpokladať, že sa v oboch stupňoch dosiahne fázová rovnováha. Aké je konečné zloženie vodného roztoku?

Rovnováha kvapalina - kvapalina pri 20 °C je uvedená v tabuľke:

$\bar{X}_{B,A} \text{ [kg B/kg A} \cdot 10^3 \text{]}$	0,915	1,135	1,525	2,04	2,56	3,99
$\bar{Y}_{B,C} \text{ [kg B/kg C} \cdot 10^3 \text{]}$	1,025	1,60	2,91	5,33	7,84	20,1

Riešenie

V zadaní sú dané údaje pre distribučnú krivku, t.j. závislosť extrahovanej zložky (kyseliny benzoovej) v extrahovanej fáze od zloženia rafinátovej fázy. Na obr. 11.13 je nakreslená distribučná krivka rovnováhy kvapalina - kvapalina trojzložkovej sústavy voda - kyselina benzoová - benzén.

Bilancia extrakčného stupňa

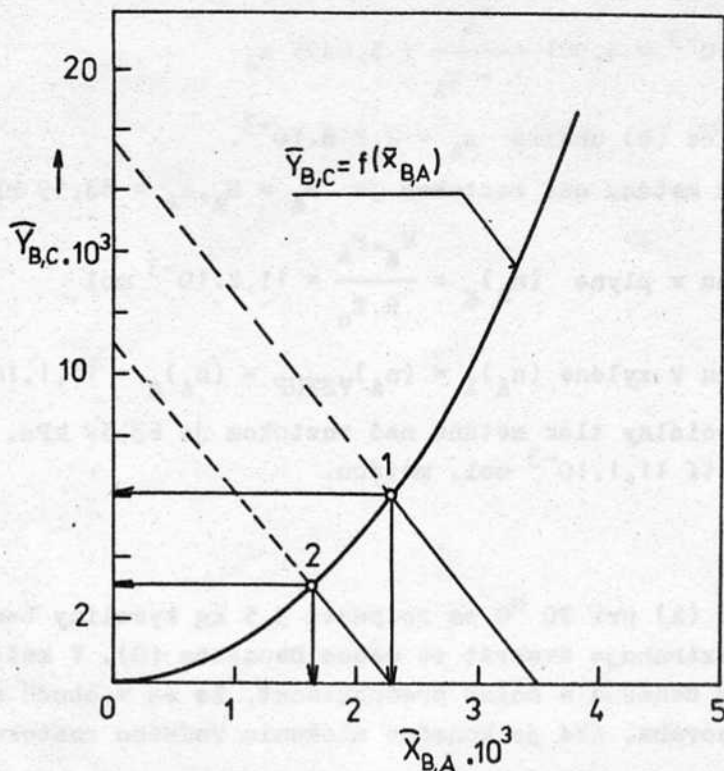
$$m_A (\bar{X}_{B,A0} - \bar{X}_{B,A1}) = m_C (\bar{Y}_{B,C1} - \bar{Y}_{B,C0}) \quad (a)$$

kde m_A je hmotnosť vody v roztoku na vstupe do extrakčného stupňa,
 m_C - hmotnosť extrahovadla (benzénu).

Extrahovadlom je čistý benzén, a preto $\bar{Y}_{B,C0} = 0$. Obsah kyseliny benzoovej na začiatku extrakcie je $\bar{X}_{B,A0} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg B/kg A}$.

Dosadíme do rovnice (a) a dostaneme tzv. rovnicu pracovnej priamky

$$1000 \cdot (3,5 \cdot 10^{-3} - \bar{X}_{B,A1}) = 200 \cdot \bar{Y}_{B,C1} \quad (1)$$



Obr. 11.13

Túto priamku zakreslíme do grafu na obr. 11.13. Priesečník pracovnej priamky s rovnovážnou krivkou udáva neznáme hodnoty zloženia kyseliny benzoovej v rafinate a v extrahovanej fáze

$$\bar{x}_{B,A1} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ kg B/kg A} \quad \bar{y}_{B,C1} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg B/kg C}$$

Druhý stupeň určíme obdobným spôsobom ako prvý. Na vstupe do druhého stupňa je

$$m_{A0} = 1000 \text{ kg}, \quad m_C = 200 \text{ kg}, \quad \bar{x}_{B,A1} = 2,25 \cdot 10^{-3}, \quad \bar{y}_{B,C1} = 0,0$$

Rovnica pracovnej priamky pre druhý stupeň je

$$1000 \cdot (2,25 \cdot 10^{-3} - \bar{x}_{B,A2}) = 200 \cdot \bar{y}_{B,C2} \quad (2)$$

Priesečník pracovnej priamky (2) s rovnovážnou čiarou je bod 2, ktorý udáva zloženie rafinátu a extraktu v rovnováhe

$$\bar{x}_{B,A2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg B/kg A} \quad \bar{y}_{B,C2} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg B/kg C}$$

Výsledok: Po dvojnásobnej extrakcii benzénom bude vo vodnom roztoku 1,6 kg kyseliny benzoovej na 1000 kg vody, t.j. $\bar{x}_{B,A2} = 1,6 \cdot 10^{-3}$.

Príklad 11.18

Benzén (A) a difenylamín (B) v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné. V tuhej fáze benzén a difenylamín sú vzájomne dokonale nerozpustné. V tab. 11.16 je uvedená závislosť teploty tuhnutia roztoku benzén - difenylamín od molového zlomku difenylamínu (krivka tuhnutia) pri stálom tlaku 101,325 kPa.

Tabuľka 11.16

t [°C]	x_B	t [°C]	x_B
5,34	0,0000	4,9	0,308
4,72	0,0105	13,5	0,393
3,43	0,0325	22,0	0,492
0,79	0,079	29,1	0,586
-3,7	0,156	36,4	0,696
-6,85	0,211	45,1	0,847
-1,0	0,256	52,9	1,000

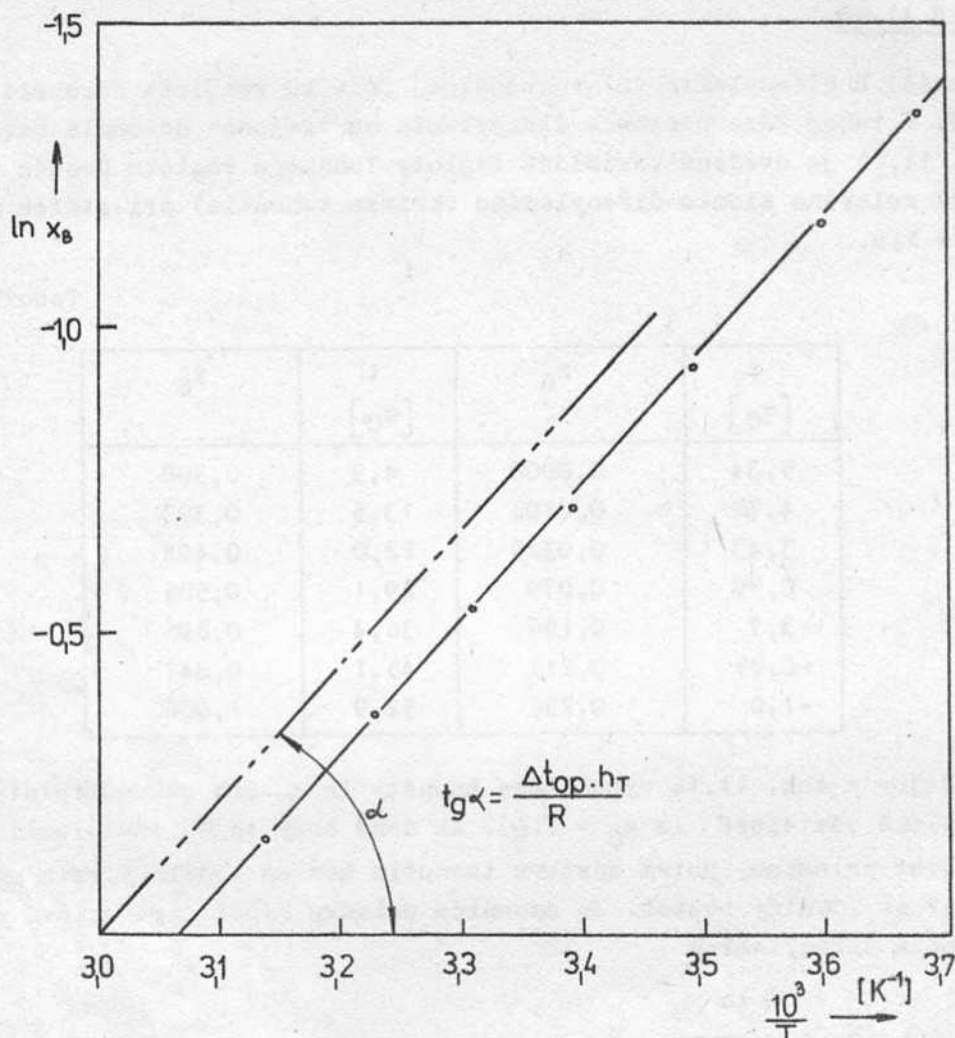
1. Z údajov z tab. 11.16 vypočítame hodnoty $\ln x_B$ pre rôzne teploty T a nakreslíme závislosť $\ln x_B = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Ak dané body tejto závislosti možno korelovať priamkou, potom sústavu tuhnutia benzén - difenylamín možno považovať za ideálny roztok. Zo smernice priamky vypočítame molovú entalpiu topenia difenylamínu

$$\Delta_{tp} h_T = \frac{\Delta \ln x_B}{\Delta \frac{1}{T}} \cdot R \quad (b)$$

V tab. 11.17 sú zapísané vypočítané údaje pre uvedenú závislosť.

Tabuľka 11.17

t [°C]	T [K]	$\frac{10^3}{T}$ [K ⁻¹]	x_B	$-\ln x_B$
52,9	326,05	3,067	1,000	0,0000
45,1	318,25	3,142	0,847	+0,1661
36,4	309,55	3,230	0,696	+0,3624
29,1	302,25	3,309	0,586	0,5344
22,0	295,15	3,388	0,492	0,7093
13,5	286,65	3,489	0,393	0,9339
4,9	278,05	3,596	0,308	1,1777
-1,0	272,15	3,674	0,256	1,3626



Obr. 11.14

Na obr. 11.14 je nakreslená závislosť $\ln x_B = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Body v danom grafe možno korelovať priamkou, a preto sústavu tuhnutia benzén - difenylamín možno považovať za ideálny roztok. Smernica priamky na obr. 11.14 je

$$\text{tg } \alpha = \frac{\Delta_{\text{top}} h_T}{R} = \frac{1}{(3,45 - 3) \cdot 10^{-3}} \quad \text{a} \quad \Delta_{\text{top}} h_T = 18\,476 \text{ J/mol}$$

Odchýlka molovej entalpie topenia od experimentálnej hodnoty je 3,8 %.

2. Hodnoty fázového diagramu teploty tuhnutia sústavy benzén - difenylamín získame pomocou nasledujúcich rovníc:

a) Závislosť molového zlomku nasýteného roztoku benzénu od teploty

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{top}} h_{T,A}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{t,A}} - \frac{1}{T} \right) = 4,2487 - \frac{1184,03}{T} \quad (1)$$

b) Závislosť molového zlomku nasýteného roztoku difenylamínu od teploty

$$\ln x_B = \frac{\Delta \text{top}^{h_{T,B}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{t,B}} - \frac{1}{T} \right) = 6,59589 - \frac{2150,59}{T} \quad (2)$$

c) Eutektický bod sústavy je daný eutektickou teplotou T_E a zložením $x_{B,E}$. Teplotu T_E určíme riešením rovnice (1) a (2)

$$\frac{1}{T_E} = \frac{6,59589 - \ln x_B}{2150,59} = \frac{4,2487 - \ln(1 - x_B)}{1184,03} \quad (3)$$

Úpravou rovnice (3) získame rovnicu o jednej neznámej, z ktorej určíme x_B

$$\ln(1 - x_B) - 0,55056 \cdot \ln x_B - 0,6175 = 0 \quad (4)$$

Z rovnice (4) zloženie eutektického bodu je $x_{B,E} = 0,2115$ a teplota eutektického bodu je podľa rovnice (3) $t_E = -9,2$ C. V tab. 11.18 sú vypočítané údaje teploty tuhnutia roztoku benzén - difenylamín.

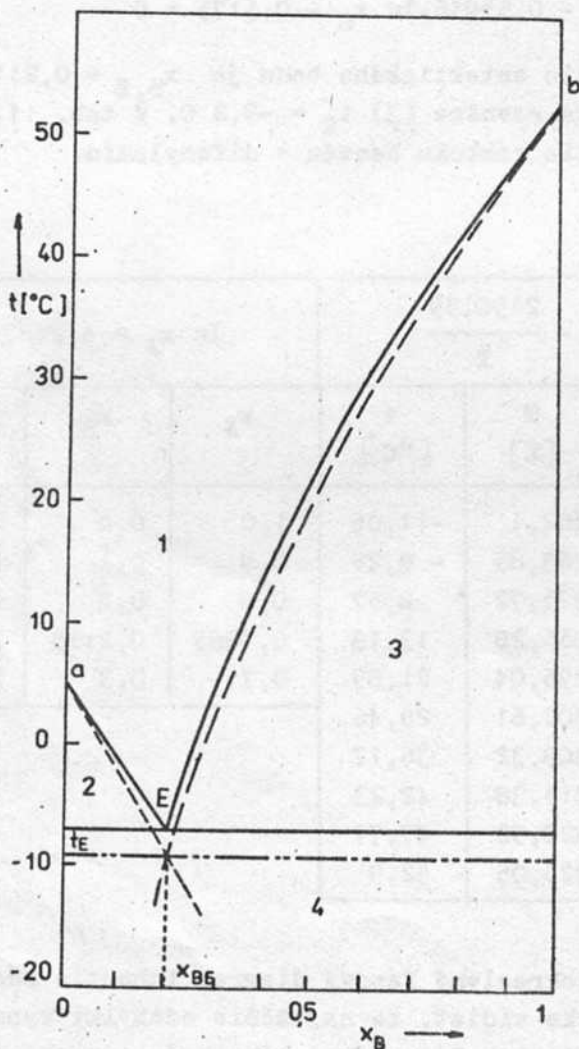
Tabuľka 11.18

$\ln x_B = 6,59589 - \frac{2150,59}{T}$				$\ln x_A = 4,2487 - \frac{1184,07}{T}$			
x_B	x_A	T [K]	t [°C]	x_A	x_B	T [K]	t [°C]
0,2	0,8	262,1	-11,05	1,0	0,0	278,68	5,53
0,2115	0,7885	263,89	-9,25	0,9	0,1	271,94	-1,21
0,3	0,7	275,72	2,57	0,8	0,2	264,77	-8,34
0,4	0,6	266,28	13,13	0,7885	0,2115	263,93	-9,22
0,5	0,5	295,04	21,89	0,7	0,3	257,1	-16,05
0,6	0,4	302,61	29,46				
0,7	0,3	309,32	36,17				
0,8	0,2	315,38	42,23				
0,9	0,1	320,92	47,77				
1,0	0,0	326,05	52,9				

Na obr. 11.15 je nakreslený fázový diagram tuhnutia sústavy benzén - difenylamín. Z obrázka vidieť, že najväčšie odchýlky vypočítaných bodov od experimentálnych sú v okolí eutektického bodu a postupne klesajú v smere čistých zložiek.

3. Plocha fázového diagramu na obr. 11.15 je rozdelená na 4 oblasti ((1), (2), (3), (4)). Sústava, ktorej stav je daný bodom v oblasti (1), je jednofázová. Je to roztok difenylamínu v benzéne (vzájomne sú dokonale

rozpustné). Bodom v oblasti (2) je určený stav dvojfázovej sústavy, ktorá pozostáva z nasýteného kvapalného roztoku difenylamínu v benzéne a tuhého benzénu. Bodom v oblasti (3) je určený stav sústavy zloženej z nasýteného kvapalného roztoku benzénu v difenylamíne a tuhého difenylamínu. Pod eutektickou izotermou t_E je oblasť (4), oblasť tuhého benzénu a tuhého difenylamínu. Sústava, ktorej stav je daný bodom na krivke aE, je dvojfázová. Je to nasýtený roztok difenylamínu v benzéne. Ide o sústavu, ktorej kvapalná fáza je v rovnováhe so zanedbateľným množstvom tuhého benzénu. Bodom na fázovom diagrame Eb je určený nasýtený roztok benzénu v difenylamíne. Eutektickým bodom E je určená trojfázová - eutektická - sústava, v ktorej čistý tuhý benzén a čistý tuhý difenylamín (dve tuhé fázy) sú v rovnováhe s kvapalným (eutektickým) roztokom.



Obr. 11.15

Príklad 11.19

Pri tlaku 101,325 kPa čistý tetrachlórmetán (CCl_4 -1) vrie pri teplote $76,6^\circ\text{C}$. Roztok, ktorý obsahuje 2,5 g neznámej látky v 100 g CCl_4 , vrie pri teplote $80,7^\circ\text{C}$. Za predpokladu, že roztok možno považovať za zriedený, vypočítajte:

1. ebulioskopickú konštantu CCl_4 ,
2. molovú hmotnosť neznámej látky,
3. tlak nasýtených pár CCl_4 nad roztokom pri teplote $76,6^\circ\text{C}$.

Riešenie

Neprchavá zložka (2) v roztoku spôsobí zníženie rovnovážneho tlaku pár rozpúšťadla (1) nad roztokom.

Pre ideálny roztok ($\Delta V \rightarrow 0$) možno pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice odvodiť vzťah

$$\ln \frac{P_1}{P_1^0} = \ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{vyp}} h_{T1}}{R} \cdot \frac{T_{v1} - T}{T_{v1} \cdot T} \quad (\text{a})$$

kde P_1^0 je tenzia pár čistej zložky (1), t.j. čistého rozpúšťadla pri teplote T_{v1} ,

P_1 - tenzia pár rozpúšťadla nad roztokom pri teplote T_{v1} ,

T_{v1} - teplota varu čistého rozpúšťadla,

T - teplota varu roztoku,

$\Delta_{\text{vyp}} h_{T1}$ - molová entalpia vyparovania (výparné teplo) rozpúšťadla,

x_1 - molový zlomok rozpúšťadla.

Ak roztok možno považovať za zriedený ($x_2 \rightarrow 0$), molový zlomok neprchavej rozpustenej látky v roztoku možno vyjadriť nasledujúcou rovnicou

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{vyp}} h_{T1}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_{v1}^2} \quad (\text{b})$$

kde $\Delta T = T - T_{v1}$.

Molový zlomok neprchavej látky v zriedenom roztoku vyjadríme pomocou molality

$$x_2 = M_2 \cdot C_{2,1}^{\text{nm}} \quad (\text{c})$$

Zvýšenie teploty varu roztoku z rovnice (b) použitím rovnice (c) bude

$$\Delta T = k_E \cdot C_{2,1}^{\text{nm}} \quad (\text{d})$$

kde
$$k_E = \frac{R \cdot T_{v1}^2 \cdot M_1}{\Delta \text{ výp } h_{T1}}$$
 je ebullioskopická konštanta. (e)

Molalitu rozpustenej látky možno vyjadriť pomocou relatívneho hmotnostného zlomku

$$c_{2,1}^{nm} = \frac{n_2}{m_1} = \frac{\bar{X}_{2,1}}{M_2} \quad (f)$$

Molovú hmotnosť neznámej látky potom určíme pomocou ebullioskopickej konštanty rozpúšťadla a zvýšenia teploty varu roztoku

$$M_2 = k_E \cdot \frac{\bar{X}_{2,1}}{\Delta T} \quad (g)$$

Vyčíslenie:

Z tab. II odčítame údaje pre rozpúšťadlo - CCl_4 :

$$\Delta \text{ výp } h_T = 30\,020 \text{ J/mol}, \quad M_1 = 153,82 \text{ kg/kmol}, \quad T_{v1} = 349,75 \text{ K}$$

1. Ebullioskopickú konštantu CCl_4 vypočítame pomocou rovnice (e)

$$k_E = \frac{8,314 \cdot 349,75^2 \cdot 153,82 \cdot 10^{-3}}{30\,020} = 5,21 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Molovú hmotnosť rozpustenej látky určíme z rovnice (g)

$$M_2 = 5,21 \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{(353,88 - 349,75)} = 31,77 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

Neznáma rozpustená látka v CCl_4 nad roztokom určíme z rovnice (a) (ak uvažujeme, že roztok je ideálny)

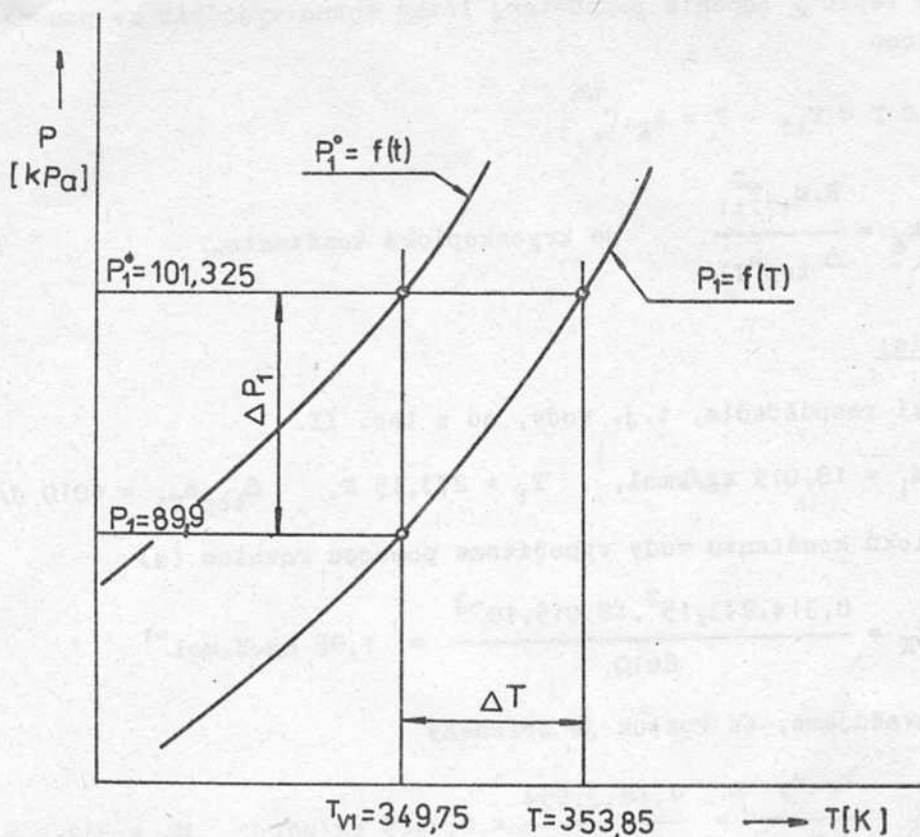
$$\ln \frac{P_1}{P_1^0} = \frac{30020 \cdot (349,75 - 353,85)}{8,314 \cdot 349,75 \cdot 353,84} = -0,11961$$

$$a \quad \frac{P_1}{P_1^0} = x_1 = 0,8873 \quad P_1 = P_1^0 \cdot 0,8873 = 101,325 \cdot 10^3 \cdot 0,8873 = 89,9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Ak uvažujeme, že roztok je zriedený, potom na výpočet tlaku nasýtenej pary CCl_4 použijeme rovnicu (b)

$$x_2 = 1 - x_1 = \frac{30020 \cdot 4,1}{8,314 \cdot 349,75^2} = 0,121 \quad x_1 = 0,879$$

$$a \quad P_1 = 101,325 \cdot 10^3 \cdot 0,879 = 89,06 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$



Obr. 11.16

Na obr. 11.16 je vyznačené zníženie tenzie pár rozpúšťadla nad roztokom a zvýšenie teploty varu roztoku.

Príklad 11.20

Akú molovú hmotnosť má surový cukor, keď rozpustenie 3,554 g cukru v 50 g vody spôsobí zníženie teploty tuhnutia o 0,386 K?

Riešenie

Neprchavá zložka v roztoku znižuje tenziu pár rozpúšťadla, čo spôsobí zníženie teploty tuhnutia roztoku.

Ak roztok je ideálny, možno použiť rovnicu

$$-\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{top}} h_{T1}}{R} \cdot \frac{T_{t1} - T}{T_{t1} \cdot T} \quad (\text{a})$$

Ak roztok možno považovať za zriedený, potom platí:

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{top}} h_T}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_t^2} \quad (\text{b})$$

Zníženie teploty topenia rozpustnej látky možno vyjadriť za pomoci molality rovnicou

$$\Delta T = T_{t1} - T = k_K \cdot C_{2,1}^{nm} \quad (c)$$

kde $k_K = \frac{R \cdot M_1 \cdot T_{t1}^2}{\Delta_{top} h_{T1}}$ je kryoskopická konštanta. (d)

Vyčíslenie:

Vlastnosti rozpúšťadla, t.j. vody, sú z tab. II.

$$M_1 = 18,015 \text{ kg/kmol}, \quad T_t = 273,15 \text{ K}, \quad \Delta_{top} h_{T1} = 6010 \text{ J/mol}$$

Kryoskopickú konštantu vody vypočítame pomocou rovnice (d)

$$k_K = \frac{8,314 \cdot 273,15^2 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}}{6010} = 1,86 \text{ kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Výpočet uvažujeme, že roztok je zriedený

$$M_2 = \frac{k_K \cdot m_2}{\Delta T \cdot m_1} = \frac{1,86 \cdot 3,554}{0,386 \cdot 50} = 0,3425 \text{ kg/mol} \quad M_2 = 342,5 \text{ kg/kmol}$$

2. Ak uvažujeme, že roztok je ideálny

$$-\ln x_1 = \frac{6010 \cdot (273,15 - 272,764)}{8,314 \cdot 273,15 \cdot 272,764} = 3,745 \cdot 10^{-3}$$

a $x_1 = 0,9963 \quad x_2 = 0,0037$

Molovú hmotnosť vypočítame z definičnej rovnice absolútneho molového zlomku

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + \frac{m_2}{M_2}} \quad M_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{m_1} \cdot \frac{x_1}{1 - x_1}$$

a $M_2 = \frac{3,554 \cdot 18,015 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9963}{50 \cdot 0,0037} = 0,3448 \text{ kg/mol}$

t.j. $M_2 = 344,8 \text{ kg/kmol}$.

Úlohy

11.1 Z hlavy kolóny sa odoberá produkt v parách, ktorý obsahuje 20 mol. % etánu (C_2H_6 - A), 40 mol. % propánu (C_3H_8 - B), 15 mol. % i-butánu (C_4H_{10} - C) a 25 mol. % n-butánu (C_4H_{10} - D). Tento destilát sa kondenzuje pri konštantnej teplote $21^\circ C$. Aký musí byť tlak na začiatku kondenzácie a na konci úplnej kondenzácie?

Tenzie pár čistých zložiek pri $21^\circ C$ sú nasledujúce:

$$P_A^0 = 3809,82 \text{ kPa}, \quad P_B^0 = 861,263 \text{ kPa}, \quad P_C^0 = 314,108 \text{ kPa}, \\ P_D^0 = 212,278 \text{ kPa}.$$

Úlohu riešte za predpokladu platnosti Raultovho a Daltonovho zákona:

$$(P_{zač} = 460,96 \text{ kPa}, \quad P_{kon} = 1206,78 \text{ kPa})$$

11.2 Vypočítajte teplotu varu zmesi, ktorá obsahuje 40 mol. % benzénu (C_6H_6 - A) a 60 mol. % chlórbenzénu (C_6H_5Cl - B) pri stálom tlaku 140 kPa. Aké je zloženie parnej fázy?

$$(t_v = 113,8^\circ C, \quad y_A = 0,7395)$$

11.3 Aká je teplota varu zmesi, ktorá obsahuje 1 mol. % metanolu (CH_3OH - A), 16 mol. % etanolu (C_2H_5OH - B) a 83 mol. % vody (H_2O - C) pri tlaku 30 kPa. Predpokladajte ideálne správanie sa sústavy. Aké je zloženie pár na začiatku varu sústavy?

$$(t_v = 64,35^\circ C, \quad y_A = 0,033, \quad y_B = 0,297, \quad y_C = 0,670)$$

11.4 Zmes pár teploty $70^\circ C$ a zloženia 45 mol. % etanolu (C_2H_6O - A), 40 mol. % propanolu (C_3H_8O - B) a 15 mol. % butanolu ($C_4H_{10}O$ - C) treba skondenzovať pri konštantnej teplote. Vypočítajte najnižší tlak, pri ktorom začnú pary kondenzovať (tzv. rosný bod), a zistite zloženie prvého podielu kvapalnej fázy. Predpokladajte platnosť Raultovho a Daltonovho zákona.

$$(P = 34,79 \text{ kPa}, \quad x_A = 0,2196, \quad x_B = 0,4478, \quad x_C = 0,3326)$$

11.5 Uhľovodíková zmes pár etánu (C_2H_6 - A), propánu (C_3H_8 - B), n-butánu (C_4H_{10} - C) a pentánu (C_5H_{12} - D) čiastočne kondenzuje pri teplote $38^\circ C$ a pri tlaku 1134,84 kPa. Vypočítajte zlomok kondenzátu a jeho zloženie, ak predpokladáme, že v kondenzátore sa dosiahne rovnováha. Sú dané rovnovážne rozdeľovacie koeficienty K_i a začiatkové zloženie pár.

Zložka i	A	B	C	D
y_{i0}	0,21	0,32	0,38	0,09
$K_i = y_i/x_i$	4,8	1,01	0,50	0,13

$$(n_g/n_l = 0,35/0,65; \quad x_A = 0,09; \quad x_B = 0,31; \quad x_C = 0,461; \quad x_D = 0,129)$$

11.6 Vypočítajte zloženie destilátu v molových a hmotnostných percentách, keď destilujeme s vodnou parou (H_2O - a) chlórbenzén (C_6H_5Cl - B) za tlaku 90 kPa. *(nemísateľné)*

(71,7 mol. %, ~~28,32~~ hm. %) _{0,9}

11.7 Kvapalná zmes zložiek A, B, C tvorí ideálny roztok. Táto zmes sa nemieša s kvapalnou zložkou D. Obe nemiešateľné fázy majú spoločnú parnú fázu. Pri atmosferickom tlaku $P = 101,325$ kPa teplota varu sústavy je $93^\circ C$. V parnej fáze pri týchto podmienkach sa nechádza 7,9 mol. % zložky C. Aké je zloženie kvapalnej fázy zložiek A, B, C?

Tenzie pár čistých zložiek pri teplote $93^\circ C$ sú nasledujúce:

$P_A^0 = 13,3$ kPa, $P_B^0 = 10,7$ kPa, $P_C^0 = 26,7$ kPa, $P_D^0 = 85,3$ kPa.

($x_A = 0,2035$, $x_B = 0,4968$, $x_C = 0,2997$)

11.8 Tlak nasýtených vodných pár nad čistou vodou pri teplote $25^\circ C$ je 3,434 kPa. Nad vodným roztokom, ktorý obsahuje 8,263 mol. % sacharózy, je parciálny tlak vody 2,779 kPa. Vypočítajte aktivitu a aktivný koeficient vody v roztoku, keď štandardný stav je čistá voda pri teplote sústavy.

($a_A = 0,8093$, $\gamma_A = 0,8822$)

11.9 Vypočítajte závislosť aktivít od zloženia roztoku izopropanol - voda pri tlaku 101,325 kPa. Roztok tvorí azeotrop zloženia 68,5 izopropanolu (C_3H_8O - A) a 31,5 mol. % vody (B). Teplota varu azeotropickej zmesi je $80,4^\circ C$. Tlaky nasýtených pár čistých zložiek sú $P_A^0 = 89,326$ kPa, $P_B^0 = 46,663$ kPa.

(Konšt. van Laarových rovníc: $a = 0,8027$, $b = 0,6168$)

11.10 Azeotropická zmes sústavy etanol (C_2H_6O - A) - benzén (C_6H_6 - B) obsahuje 44,8 mol. % etanolu. Teplota varu azeotropickej zmesi pri tlaku 101,325 kPa je $68,24^\circ C$. Vypočítajte konštanty van Laarových rovníc a, b. Nakreslite priebeh aktivných koeficientov v závislosti od zloženia zmesi.

($a = 0,813$, $b = 0,6733$)

11.11 Pri tlaku 13,332 kPa má zmes 50 mol. % H_2O a 50 mol. % H_2O_2 teplotu varu $70^\circ C$. Para, ktorá je v rovnováhe s vriacou kvapalinou, obsahuje 87,81 mol. % H_2O . Vypočítajte priebeh izobarickej rovnováhy. Tlak nasýtených pár čistého H_2O_2 je

$$\log P_{H_2O_2}^0 = 43,7009 - \frac{4025,3}{T} - 12,996 \cdot \log T + 0,0046055 \cdot T \quad [kPa, K]$$

- 11.12 Rozpustnosť metánu (CH_4 - A) v xyléne (C_8H_{10} - R) pri teplote 0°C je daná v závislosti od parciálneho tlaku metánu v tabuľke:

P_A (kPa)	26,7	53,3	80,0	101,3
$C_{A,R}^V$ (-)	0,172	0,350	0,520	0,660

kde $C_{A,R}^V$ je relatívny objemový zlomok metánu v xyléne. Vypočítajte Henryho konštantu metánu ako aritmetickú strednú hodnotu z uvedených experimentálnych údajov.

$$(H_A = 28,668 \text{ MPa})$$

- 11.13 Rozpustnosť sírovodíka (H_2S) vo vode pri teplote 50°C určuje Henryho konštantu $H_A = 89,6 \text{ MPa}$. Vypočítajte hmotnostné percento sírovodíka v nasýtenom roztoku, keď parciálny tlak sírovodíka nad roztokom je 50 kPa . Predpokladajte, že vodný roztok sa správa ako nekonečne zriedený a plyný sírovodík považujte za stavovo ideálny.

$$(0,1056 \%)$$

- 11.14 Koľko gramov H_2 , CO a N_2 z vodného plynu zloženia: $45 \text{ obj. } \% \text{H}_2$, $45 \text{ obj. } \% \text{CO}$ a $10 \text{ obj. } \% \text{N}_2$ sa rozpustí v 1 m^3 vody pri teplote 20°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$. Henryho konštanty jednotlivých zložiek sú nasledujúce: $H_{\text{H}_2} = 6920,5 \text{ MPa}$, $H_{\text{CO}} = 5434,0 \text{ MPa}$, $H_{\text{N}_2} = 8146,5 \text{ MPa}$.

$$(m_{\text{H}_2} = 0,73 \text{ g}, m_{\text{CO}} = 13,06 \text{ g}, m_{\text{N}_2} = 1,93 \text{ g}) \quad (\text{aj } 1 \text{ m}^3 \text{ plynu})$$

- 11.15 Zostavte diagram teploty tuhnutia sústavy benzén - p-xylén a určte eutektický bod za predpokladu, že sústava benzén - p-xylén tvorí ideálny roztok. Teplota topenia benzénu je $5,53^\circ\text{C}$ a p-xylénu je $13,2^\circ\text{C}$. Molová entalpia topenia čistého benzénu je 9844 J/mol a p-xylénu je 17120 J/mol .

- 11.16 Toluén pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$ vrie pri teplote $110,63^\circ\text{C}$. Rozpustením 10 g neprchavej látky v 200 g toluénu vznikne roztok, ktorý pri tlaku $98,3 \text{ kPa}$ vrie pri teplote $110,63^\circ\text{C}$. Predpokladajte, že roztok je ideálny a vypočítajte ebullioskopickú konštantu toluénu, molovú hmotnosť neznámej látky a zvýšenie teploty varu roztoku.

$$(k_E = 3,4 \text{ kg.K.mol}^{-1}, T = 112 \text{ K}, M_2 = 152,1 \text{ kg/kmol})$$

- 11.17 Neznáma látka, ktorá nedisociuje vo vode, má nasledujúce zníženie teploty topenia roztoku v závislosti od relatívneho zlomku neznámej látky:

$\bar{X}_{2,1}$	0,046	0,0921	0,1381
ΔT (K)	0,95	1,9	2,93

Aká je molová hmotnosť neznámej látky? Kryoskopická konštantu vody je $1,858 \text{ kg.K.mol}^{-1}$.