

8. Vlastnosti roztokov

Zloženie roztokov sa udáva molovými a objemovými koncentraciami, prípadne inými koncentraciami, ako je hmotnostná objemová, molová objemová a iné koncentrácie.

Ideálny roztok: Pri vzniku ideálneho roztoku z čistých zložiek nedôjde k objemovej zmene, čiže objem čistých zložiek pred zmiešaním sa rovná objemu ideálneho roztoku. Obdobne nedôjde ani k zmene vnútornej energie a entalpie, takže

$$\Delta V^* = 0; \quad \Delta U^* = 0; \quad \Delta H^* = 0 \quad (8.1)$$

Zmena entropie a voľnej entalpie sú dané vzťahmi:

$$\Delta S^* = - \sum_i n_i R \ln c_i^n; \quad \Delta G^* = \sum_i n_i R T \ln c_i^n \quad (8.2)$$

kde c_i^n je molový zlomok zložky i a index n označuje, že ide o ideálny roztok.

Termodynamicky je ideálny roztok definovaný (podľa Lewisa) tak, že fugacita zložky i v ideálnom roztoku sa rovná súčinu jej molového zlomku c_i^n a fugacity čistej zložky v tzv. štandardnom stave f_i^0

$$f_i = f_i^0 c_i^n \quad (8.3)$$

Vlastnosti ideálneho roztoku určíme z vlastností čistých zložiek, z ktorých sa roztok vytvoril. Pri výpočte platí pravidlo aditivity.

Objem, prípadne molový objem ideálneho roztoku určíme zo vzťahov:

$$V^0 = \sum_i c_i^n \cdot V_i^0; \quad v^0 = \sum_i c_i^n \cdot v_i^0 \quad (8.4)$$

kde V_i^0 , (v_i^0) je objem (molový objem) čistej zložky i .

Obdobne možno vyjadriť aj vnútornú energiu a entalpiu ideálneho roztoku z vlastností čistých zložiek:

$$\begin{aligned} U^0 &= \sum_i c_i^n \cdot U_i^0; & u^0 &= \sum_i c_i^n \cdot u_i^0 \\ H^0 &= \sum_i c_i^n \cdot H_i^0; & h^0 &= \sum_i c_i^n \cdot h_i^0 \end{aligned} \quad (8.5)$$

Reálny roztok: Pri vzniku reálneho roztoku z čistých zložiek dôjde k zmene objemu, vnútornej energie, entalpie (a iných termodynamických funkcií), teda

$$\Delta V \neq 0; \quad \Delta U \neq 0; \quad \Delta H \neq 0 \quad (8.6)$$

Vlastností reálneho roztoku možno vyjadriť pomocou parciálnych molových veličín čistých zložiek (aj tu platí pravidlo aditivity).

Objem, prípadne molový objem reálneho roztoku vyjadríme vzťahmi:

$$V = \sum_i n_i \cdot \bar{v}_i ; \quad v = \sum_i x_i \cdot \bar{v}_i \quad (8.7)$$

Rovnica typu (8.7) sa nazýva Eulerova rovnica. Pomocou nej možno vyjadriť ďalšie stavové veličiny (extenzívne aj intenzívne), a to:

$$\begin{aligned} U &= \sum_i n_i \cdot \bar{u}_i ; & H &= \sum_i n_i \cdot \bar{h}_i ; & S &= \sum_i n_i \cdot \bar{s}_i \\ F &= \sum_i n_i \cdot \bar{f}_i ; & G &= \sum_i n_i \cdot \bar{g}_i \end{aligned} \quad (8.8)$$

Parciálne molové veličiny

Pre termodynamickú funkciu $Z(T, P, n_i)$ je úplný diferenciál rovný

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_i \quad (8.9)$$

kde výraz

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \bar{z}_i \quad (8.10)$$

je parciálna molová veličina zložky i v danej sústave.

Parciálna molová veličina \bar{z}_i je funkciou teploty, tlaku a zloženia sústavy. Pri stálej teplote a tlaku má rovnica (8.9) tvar

$$dZ = \sum_i \bar{z}_i dn_i \quad [T, P] \quad (8.11)$$

Integráciou pri stálej teplote, tlaku a zložení sústavy dostaneme už uvedenú Eulerovu rovnicu

$$Z = \sum_i \bar{z}_i n_i \quad (8.12)$$

Gibbsove-Duhemove rovnice

Matematickým vyjadrením spojenej formulácie I. a II. termodynamického zákona je potenciálová funkcia

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad \text{pričom} \quad U = f(S, V, n_i) \quad (8.13)$$

kde chemický potenciál

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{i \neq j}} = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} = \bar{g}_i \end{aligned} \quad (8.14)$$

Potenciálová funkcia (8.13) sa nazýva Gibbsova rovnica a vyjadruje fundamentálny vzťah medzi extenzívnymi stavovými veličinami S , V a n_i . Integrálny tvar tejto funkcie je

$$U = T.S - P.V + \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (8.15)$$

a diferenciál z funkcie (8.15) bude

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (8.16)$$

Z porovnania rovníc (8.14) a (8.16) vidieť, že rovnosť daných rovníc sa dosiahne len vtedy, ak

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (8.17)$$

čiže

$$\left[\begin{array}{l} \text{Interakcia} \\ \text{termická} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Interakcia} \\ \text{mechanická} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Interakcia pri} \\ \text{doprave látky,} \\ \text{príp. pri che-} \\ \text{mickej premene} \end{array} \right] = 0$$

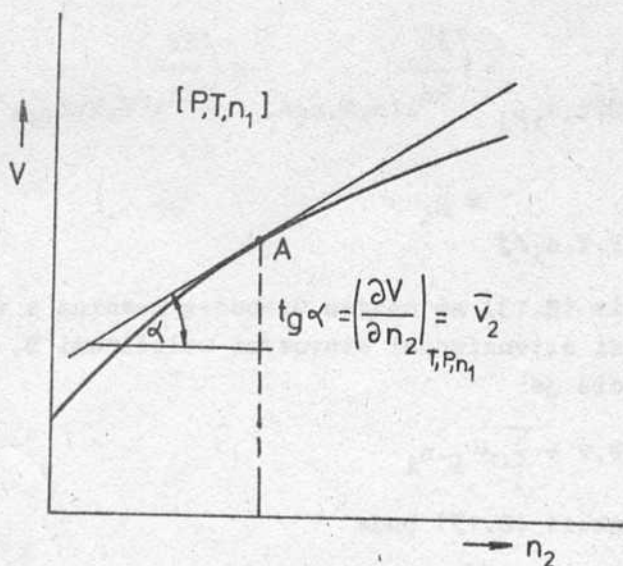
Rovnica (8.17) je Gibbsova-Duhemove rovnica, ktorá vyjadruje vzťah medzi intenzívnymi stavovými veličinami T, P, μ_i . Pri stálej teplote a tlaku všeobecne možno písať Gibbsove-Duhemove rovnice v tvare

$$\sum_i n_i d\bar{z}_i = 0; \quad \sum_i n_i \frac{\partial \bar{z}_i}{\partial n_k} = 0; \quad \sum_i n_i \frac{\partial \bar{z}_k}{\partial n_i} = 0 \quad (8.18)$$

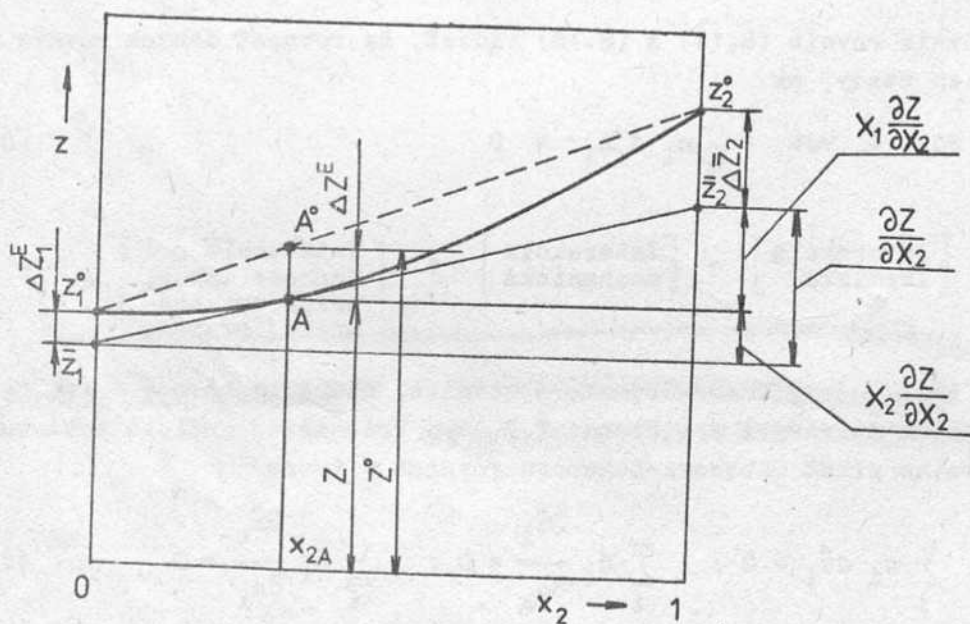
Určenie parciálnej molovej veličiny

1. Grafické metódy

- Napr. parciálny molový objem zložky A definovaný rovnicou (8.10) je rovný smernici dotyčnice ku krivke, ktorá sa získa vynesением objemu reálneho roztoku v závislosti od množstva zložky n_i tak, ako je to znázornené na obr. 8.1.
- Metóda úseku na osiach. Na obr. 8.2 je vyznačené určenie parciálnej molovej veličiny pre reálny dvojsložkový roztok touto metódou.



Obr. 8.1



Obr. 8.2

Význam symbolov na obr. 8.2:

z_1^0, z_2^0 sú molové stavové veličiny,

z^0 je molová stavová veličina ideálneho roztoku

$$z^0 = x_1 \cdot z_1^0 + x_2 \cdot z_2^0 \quad (d)$$

z - molová stavová veličina reálneho roztoku

$$z = x_1 \cdot \bar{z}_1 + x_2 \cdot \bar{z}_2 \quad (e)$$

Analytické metódy

- a) Poznáme závislosť $z = f(n_i)$. Najčastejšie je vyjadrená empirickou rovnicou z nameraných údajov stavovej vlastnosti z od n_i . Napr. pre molový objem vyhovuje funkcia typu

$$v = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3 \quad [T, P] \quad (a)$$

kde a, b, c, d sú konštanty, ktoré sa určia z experimentálnych údajov.

Parciálny molový objem určený analyticky potom je

$$\bar{v}_2 - \bar{v}_1 = \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T, P, x_1} = b + 2cx_2 + 3dx_2^2 \quad (b)$$

- b) Pri použití grafickej metódy (obr. 8.2) možno dokázať, že rovnice tej istej dotyčnice, ktorá vytína úsek \bar{z}_1, \bar{z}_2 na osiach, sú:

$$v = \bar{v}_1 + x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right); \quad v = \bar{v}_2 - x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right) \quad (c)$$

Dodatkové molové veličiny

Rozdiel medzi hodnotou stavovej veličiny reálneho od ideálneho roztoku je dodatková veličina, t.j.

$$\Delta z^E = z - z^o \quad (8.19)$$

Po dosadení za z a z^o , napr. pre dvojzložkovú sústavu, dostaneme:

$$\Delta z^E = x_1 \Delta z_1^E + x_2 \Delta z_2^E \quad (8.20)$$

kde Δz^E je dodatková molová veličina (v prípade zmeny entalpie pri zmiešaní sa nazýva molové zmiešavacie teplo alebo integrálne zmiešavacie teplo, ktoré sa uvoľní pri x_1 a x_2 molov látky),

$\Delta z_1^E, \Delta z_2^E$ sú parciálne dodatkové molové veličiny (napr. pri rozpúšťadle pri vyjadrení entalpie sa nazýva diferenciálne zriedovacie teplo, pre rozpustenú látku sa nazýva diferenciálne rozpúšťacie teplo).

Energetická bilancia pri vytváraní reálnych roztokov

Ak je pri vytváraní roztokov konštantný tlak (napr. pri kvapalných roztokoch), zmena entalpie sústavy sa rovná vymenenému teplu medzi sústavou a okolím, teda podľa I. termodynamického zákona:

$$\Delta H = Q \quad (8.21)$$

Zmena entalpie je daná rozdielom entalpie roztoku po zmiešaní a entalpie čistých látok (prípadne roztokov) pred zmiešaním

$$\Delta H = \Delta H_{\text{KONEČ}} - \Delta H_{\text{VÝCH}} \quad (8.22)$$

Napr. zmiešaním dvoch roztokov $[(n_1 + n_2 + \dots)I]$ a $[(n_1 + n_2 + \dots)II]$ vznikne nový roztok $[(n_1 + n_2 + \dots)III]$. Zmena entalpie bude

$$\Delta H = (n_1 + n_2 + \dots)_{III} \Delta_{III} h^E - (n_1 + n_2 + \dots)_I \Delta_I h^E - (n_1 + n_2 + \dots)_{II} \Delta_{II} h^E$$

pričom $n_{iIII} = n_{iI} + n_{iII}$ kde $i = 1, 2, \dots$ (8.23)

Fugacita látky

Fugacita je dôležitou termodynamickou funkciou, ktorá je potrebná na výpočet rovnovážnych zložení viaczložkových sústav. Fugacitu zaviedol Lewis pre reálne tekutiny

$$dg = RT d \ln f \quad (8.24)$$

Vzťah medzi tlakom a fugacitou je vyjadrený pomocou fugacitného koeficientu φ (pre ideálny plyn fugacita sa rovná tlaku plynu), teda

$$\varphi = \frac{f}{P} \quad (8.25)$$

Fugacitu čistej látky určíme pomocou niektorej stavovej rovnice reálneho plynu, generalizovaného fugacitného diagramu alebo na základe izotermickej odchýlky od fugacity ideálneho plynu, prípadne metódou, ktorú navrhli Lee a Kesler.

Konkrétny tvar výpočtových rovníc sa uvádza priamo pri aplikácii v jednotlivých príkladoch.

Príklad 8.1

Hustota kyseliny octovej vo vode je pri 25 °C v závislosti od obsahu CH_3COOH je zapísaná v tab. 8.1.

Tabuľka 8.1

$\bar{x}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^2$	0	10	20	30	40	50	60
ρ [kg/m ³]	997,1	1010,7	1023,5	1035,0	1045,0	1053,4	1059,7
	70	80	90	100			
	1063,7	1064,7	1060,6	1044,0			

Zostavte rovnicu pre molový objem roztoku kyseliny octovej vo vode v závislosti od molového zlomku kyseliny octovej. Predpokladajte, že rovnica má tvar

$$v = a + b x_2 + c x_2^2 \quad (a)$$

kde a , b , c sú hľadané konštanty,

x_2 je molový zlomok kyseliny octovej.

Nakreslite závislosť molového objemu ideálneho a reálneho roztoku od molového zlomku kyseliny octovej. Pre roztok, ktorý obsahuje 60 mol. % CH_3COOH graficky určite parciálne molové objemy H_2O a CH_3COOH .

Riešenie

Konštanty a , b , c pre závislosť $v = f(x_2)$ určíme z experimentálnych údajov $Q = f(\bar{x}_2)$. Prepočítame hmotnostné zlomky CH_3COOH na molové zlomky a vypočítame zodpovedajúce molové objemy.

Tabuľka 8.2

\bar{x}_2 [-]	x_2 [-]	\bar{M} [kg/kmol]	$v \cdot 10^6$ [m ³ /mol]
0	0	18,015	18,067
0,1	0,0323	19,371	19,166
0,2	0,0698	20,948	20,467
0,3	0,1139	22,804	22,033
0,4	0,1667	25,021	23,944
0,5	0,2308	27,716	26,311
0,6	0,3103	31,061	29,311
0,7	0,4118	35,324	33,209
0,8	0,5454	40,944	38,546
0,9	0,7297	48,691	45,913
1,0	1,00	60,053	57,522

Na určenie konštant a , b , c použijeme metódu najmenších štvorcov.

Pre $j = 1 \dots N$ údajov (v_j, x_j) rovnica (a) možno upraviť

$$v_j - a - b x_j - c x_j^2 = R_j \quad (b)$$

kde R_j je kladná alebo záporná odchýlka.

Umocnením rovnice (b) dostaneme výraz pre výpočet kvadratickej odchýlky R^2 :

$$v_j^2 + a^2 + b^2 x_j^2 + c^2 x_j^2 - 2 c v_j x_j^2 - 2 b v_j x_j - 2 a v_j + \\ + 2 b c x_j^3 + 2 a c x_j^2 + 2 a b x_j = R_j^2 \quad (c)$$

Rovnicu (c) pre jednotlivé experimentálne body sčítame:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N v_j^2 + N \cdot a^2 + \sum_{j=1}^N b^2 \cdot x_j^2 + \sum_{j=1}^N c^2 \cdot x_j^4 - \sum_{j=1}^N 2 \cdot c \cdot v_j \cdot x_j^2 - \sum_{j=1}^N 2 \cdot b \cdot v_j \cdot x_j - \\ - \sum_{j=1}^N 2 a v_j + \sum_{j=1}^N 2 b \cdot c \cdot x_j^3 + \sum_{j=1}^N 2 a \cdot c \cdot x_j^2 + \sum_{j=1}^N 2 a \cdot b \cdot x_j = \\ = F(v_j, x_j) = \sum_{j=1}^N R_j \quad (d) \end{aligned}$$

Rovnica (d) vyjadruje súčet štvorcov chýb. Najlepšia krivka prechádzajúca experimentálnymi bodmi je podľa metódy najmenších štvorcov tá, pre ktorú je súčet štvorcov chýb najmenší.

Funkcia $F(v_j, x_j)$ má extrém vtedy, keď sú parciálne derivácie danej funkcie podľa a , b , c rovné nule, t.j.

$$\left[\frac{\partial F(v_j, x_j)}{\partial a} \right]_{b,c} = 2 N a - 2 \sum_{j=1}^N v_j + 2 c \sum_{j=1}^N x_j^2 + 2 b \sum_{j=1}^N x_j = 0$$

$$\left[\frac{\partial F(v_j, x_j)}{\partial b} \right]_{a,c} = 2 b \sum_{j=1}^N x_j^2 + 2 c \sum_{j=1}^N x_j^3 + 2 a \sum_{j=1}^N x_j - 2 \sum_{j=1}^N v_j x_j = 0 \quad (e)$$

$$\left[\frac{\partial F(v_j, x_j)}{\partial c} \right]_{a,b} = 2 c \sum_{j=1}^N x_j^4 - 2 \sum_{j=1}^N x_j^2 v_j + 2 b \sum_{j=1}^N x_j^3 + 2 a \sum_{j=1}^N x_j^2 = 0$$

alebo vyjadrené pomocou maticového zápisu

$$\begin{vmatrix} N & \sum_j x_j & \sum_j x_j^2 \\ \sum_j x_j & \sum_j x_j^2 & \sum_j x_j^3 \\ \sum_j x_j^2 & \sum_j x_j^3 & \sum_j x_j^4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_j v_j \\ \sum_j v_j x_j \\ \sum_j v_j x_j^2 \end{vmatrix} \quad (f)$$

Pre neznáme a, b, c platia nasledujúce rovnice:

$$a = \frac{D_a}{D_0}, \quad b = \frac{D_b}{D_0}, \quad c = \frac{D_c}{D_0}$$

kde D_0 je hodnota determinantu matice

$$D_o = \begin{vmatrix} N & \sum x_j & \sum x_j^2 \\ \sum x_j & \sum x_j^2 & \sum x_j^3 \\ \sum x_j^2 & \sum x_j^3 & \sum x_j^4 \end{vmatrix}$$

$$D_a = \begin{vmatrix} \sum v_j & \sum x_j & \sum x_j^2 \\ \sum v_j x_j & \sum x_j^2 & \sum x_j^3 \\ \sum v_j x_j^2 & \sum x_j^3 & \sum x_j^4 \end{vmatrix}$$

D_b , D_c je hodnota determinantu matice, keď 2., resp. 3. stĺpec sa nahradí stĺpcom, čo tvorí pravú stranu vo výraze (f).

Vyčíslenie:

$$N = 11 \quad \sum_{j=1}^{11} x_j = 3,6107 ; \quad \sum_{j=1}^{11} x_j^2 = 2,1957 ; \quad \sum_{j=1}^{11} x_j^3 = 1,6693$$

$$\sum_{j=1}^{11} x_j^4 = 1,4138$$

$$\sum_{j=1}^{11} v_j = 3,344 \cdot 10^{-4} ; \quad \sum_{j=1}^{11} v_j x_j = 1,4939 \cdot 10^{-4} ; \quad \sum_{j=1}^{11} v_j x_j^2 = 1,0433 \cdot 10^{-4}$$

Hodnoty determinantov:

$$D_o = 0,94575 \quad D_a = 1,7042 \cdot 10^{-5}$$

$$D_b = 3,3073 \cdot 10^{-5} \quad D_c = 4,2745 \cdot 10^{-5}$$

Hľadané konštanty:

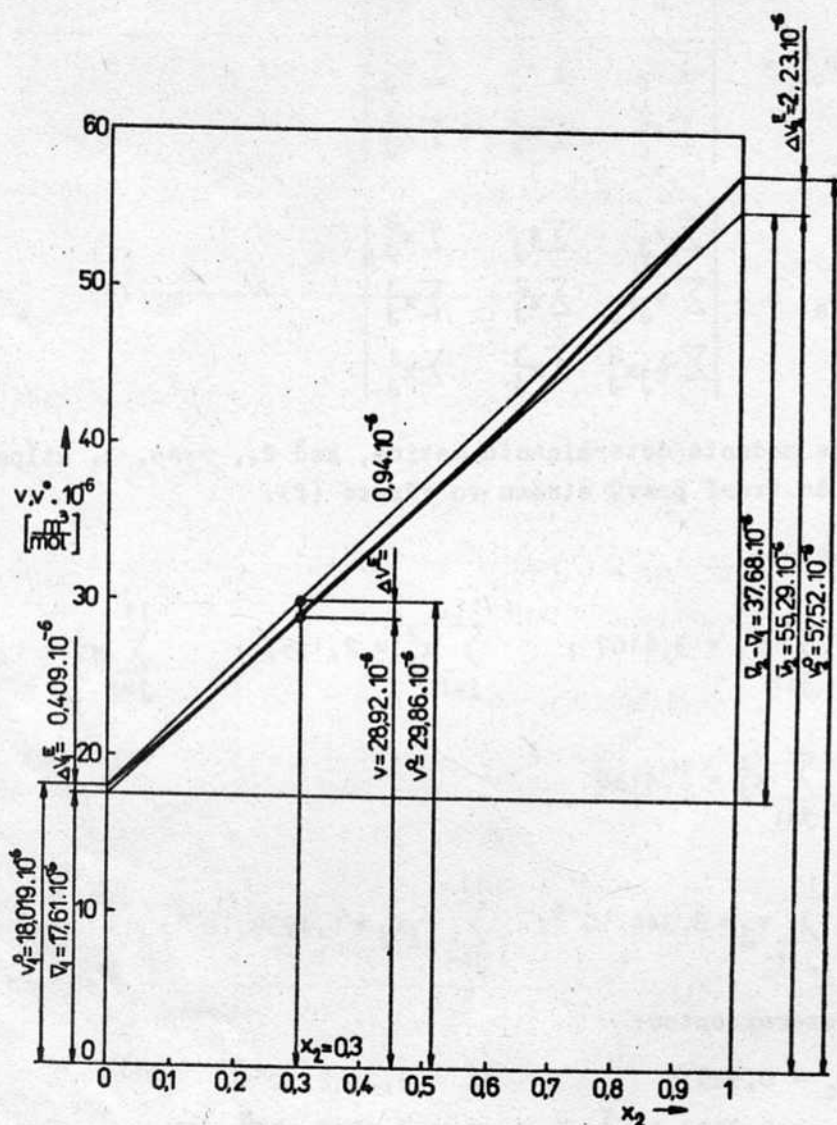
$$a = 18,019 \cdot 10^{-6} , \quad b = 3,4970 \cdot 10^{-5} , \quad c = 4,5197 \cdot 10^{-6}$$

Rovnica, ktorá opisuje závislosť zmeny molového objemu vodného roztoku kyseliny octovej od molového zlomku CH_3COOH je pre

$$\text{reálny roztok} \quad v = [18,019 + 34,97 x_2 + 4,5197 x_2^2] \cdot 10^{-6},$$

$$\text{ideálny roztok} \quad v^0 = (18,067 + 39,455 x_2) \cdot 10^{-6}$$

Na obr. 8.3 je nakreslená závislosť molového objemu roztoku od molového zlomku kyseliny octovej.



Obr. 8.3

Príklad 8.2

Určite hodnotu parciálneho molového vodného roztoku kyseliny octovej pri teplote 25 °C a 30 mol. % CH₃COOH. Zmena objemu vodného roztoku kyseliny octovej od molového zlomku CH₃COOH je vypočítaná v príklade 8.1.

Riešenie

Parciálny molový objem vody a kyseliny octovej určíme zo vzťahov:

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad \bar{v}_2 = v + x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

Molový objem vodného roztoku CH₃COOH podľa príkladu 8.1 je

$$v = (18,019 + 34,97 \cdot x_2 + 4,5197 \cdot x_2^2) \cdot 10^{-6}$$

Parciálna derivácia v podľa x_2 pri stálom T, P bude

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)_{T,P} = (34,97 + 9,9394 \cdot x_2) \cdot 10^{-6}$$

Parciálny molový objem H_2O

$$\begin{aligned}\bar{v}_1 &= (18,019 + 34,97 x_2 + 4,5197 x_2^2) \cdot 10^{-6} - (34,97 x_2 + 9,0397 x_2^2) \cdot 10^{-6} \\ &= (18,019 - 4,5197 x_2^2) \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

Parciálny molový objem CH_3COOH

$$\begin{aligned}\bar{v}_2 &= (19,019 + 34,97 x_2 + 4,5197 x_2^2) \cdot 10^{-6} + \\ &+ (1 - x_2)(34,97 + 9,0394 x_2) \cdot 10^{-6} \\ \bar{v}_2 &= (52,989 + 9,0394 x_2 - 4,5197 x_2^2) \cdot 10^{-6}\end{aligned}$$

Vyčíslenie:

Pre $x_2 = 0,3$ parciálne molové objemy sú:

$$H_2O: \bar{v}_1 = (18,019 - 4,5197 \cdot 0,3^2) \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol} = 17,61 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$\begin{aligned}CH_3COOH: \bar{v}_2 &= (52,989 + 9,0394 \cdot 0,3 - 4,5197 \cdot 0,3^2) \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol} = \\ &= 55,29 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{mol}\end{aligned}$$

Na obr. 8.3 sú vyznačené príslušné parciálne molové veličiny.

Príklad 8.3

Závislosť hustoty roztoku benzén (1) - n-heptán (2) od molového zlomku n-heptánu je daná rovnicou

$$\rho = 873,23 - 334,87 x_2 + 204,67 x_2^2 - 63,69 x_2^3$$

Vypočítajte:

1. Parciálny molový objem benzénu a n-heptánu roztoku, ktorý obsahuje 50 mol. % benzénu.
2. Diferenciálny dodatkový molový objem benzénu a n-heptánu.
3. Pre danú koncentráciu vypočítajte integrálny dodatkový molový objem.

Riešenie

1. Závislosť molového objemu roztoku od hustoty a molového zlomku pri stálej teplote a tlaku je daná rovnicou

$$v = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{M_1(1 - x_2) + M_2 x_2}{873,23 - 334,87 x_2 + 204,67 x_2^2 - 63,69 x_2^3}$$

kde M_1, M_2 sú molové hmotnosti benzénu a n-heptánu.

Parciálna derivácia molového objemu podľa molového zlomku benzénu je

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \frac{(M_2 - M_1) \cdot \rho - \bar{M} \cdot (-334,87 + 2 \cdot 204,67 \cdot x_2 - 3 \cdot 63,69 \cdot x_2^2)}{\rho^2}$$

Parciálny molový objem benzénu a n-heptánu je

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right) \quad \bar{v}_2 = v + x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2}\right)$$

Výčíslenie: Molové hmotnosti zložiek: $M_1 = 78,114 \text{ kg/kmol}$

$M_2 = 100,205 \text{ kg/kmol}$

Pre $x_1 = x_2 = 0,5$.

Stredná molová hmotnosť roztoku - $\bar{M} = \sum_1 M_i x_i = 89,16 \text{ kg/kmol}$

Hustota roztoku - $\rho = 873,23 - 334,87 x_2 + 204,67 x_2^2 - 63,69 x_2^3 = 749,001 \text{ kg/m}^3$

Molový objem - $v = \frac{\bar{M}}{\rho} = 11,904 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

Parciálna derivácia v podľa x_2 :

$$\frac{\partial v}{\partial x_2} = \frac{22,091 \cdot 10^{-3} - 89,16 \cdot 10^{-3} \cdot (-177,968)}{749,001^2} = 5,778 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Parciálny molový objem benzénu:

$$\bar{v}_1 = 11,904 \cdot 10^{-5} - 0,5 \cdot 5,778 \cdot 10^{-5} = 9,015 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Parciálny molový objem n-heptánu:

$$\bar{v}_2 = 11,904 \cdot 10^{-5} + 0,5 \cdot 5,778 \cdot 10^{-5} = 14,793 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

2. Diferenciálny dodatkový molový objem zložiek je daný vzťahmi:

$$\Delta v_1^E = \bar{v}_1 - v_1^0, \quad \Delta v_2^E = \bar{v}_2 - v_2^0$$

Určíme najprv molový objem čistého benzénu a n-heptánu:

$$v_1^0 = \frac{M_1}{\rho_1^0} = \frac{78,114 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{873,23 \text{ mol}} = 8,945 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$v_2^0 = \frac{M_2}{\rho_2^0} = \frac{100,205 \cdot 10^{-3}}{679,34} = 14,750 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Diferenciálny dodatkový molový objem potom je

$$\Delta v_1^E = 9,015 \cdot 10^{-5} - 8,945 \cdot 10^{-5} = 0,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\Delta v_2^E = 14,793 \cdot 10^{-5} - 14,750 \cdot 10^{-5} = 0,043 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

3. Integrálny dodatkový molový objem je

$$\begin{aligned} \Delta v^E = v - v^0 &= \sum_i x_i \Delta v_i^E = 0,5 \cdot 0,07 \cdot 10^{-5} + 0,5 \cdot 0,043 \cdot 10^{-5} = \\ &= 0,0565 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

Príklad 8.4

V tab. 8.3 sú uvedené namerané hodnoty molovej entalpie vodného roztoku peroxidu vodíka v závislosti od molového zlomku peroxidu vodíka pri teplote 40 °C a tlaku 101,325 kPa.

Tabuľka 8.3

x_2	0,0	0,056	0,117	0,185	0,261	0,346	0,443	0,553	0,679	0,827	1,00
h [kJ/mol]	3,018	2,853	2,682	2,515	2,366	2,257	2,220	2,280	2,489	2,906	3,571

Pre roztok, ktorý obsahuje 60 mol. % peroxidu vodíka, vypočítajte:

1. parciálnu molovú entalpiu vody a peroxidu vodíka,
2. parciálne dodatkové molové entalpie vody a peroxidu vodíka (diferenciálne rozpúšťacie teplo peroxidu vodíka),
3. integrálnu dodatkovú molovú entalpiu roztoku (integrálne zmiešavacie teplo).

Riešenie

Úlohu riešime graficky. Na obr. 8.4 je nakreslená závislosť molovej entalpie vodného roztoku peroxidu vodíka od zloženia.

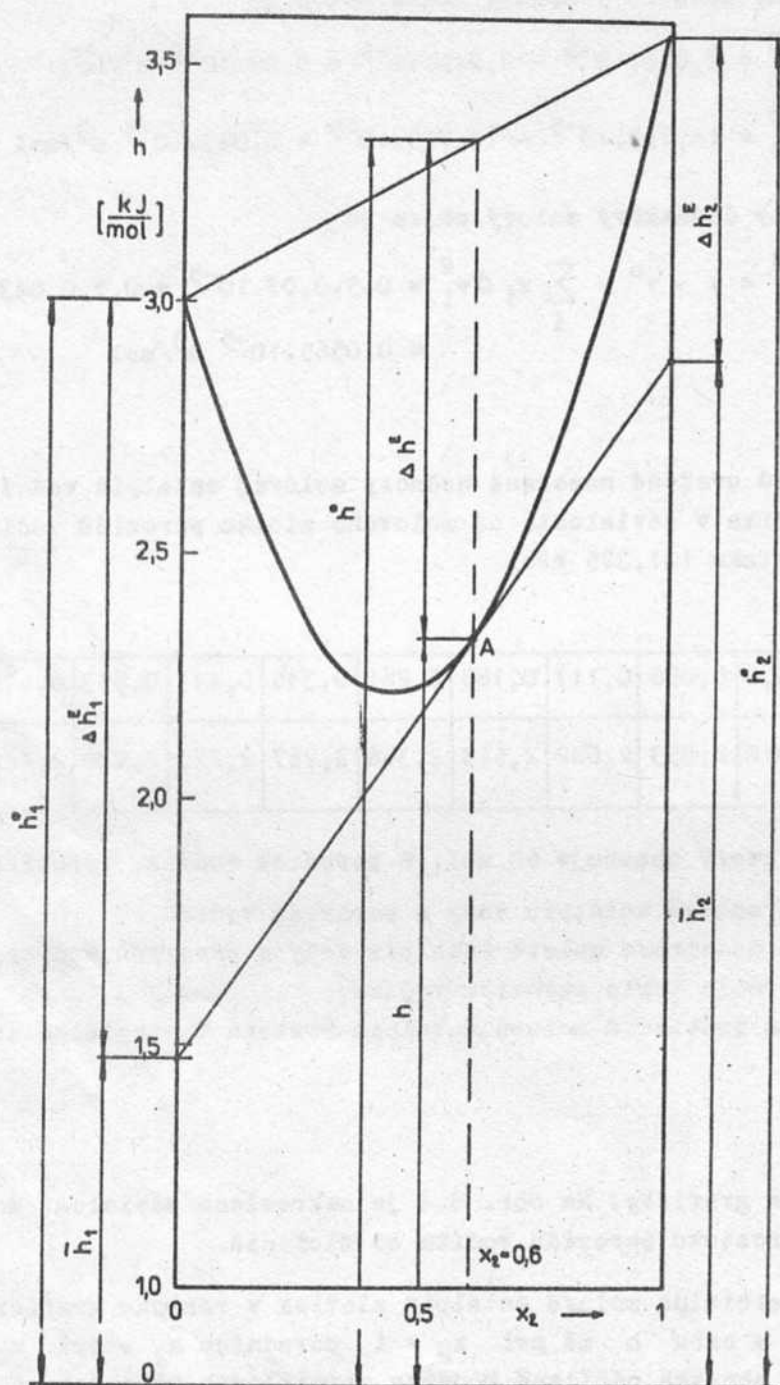
1. Nájdeme parciálne molové entalpie zložiek v roztoku graficky pomocou dotyčnice s osou h má pri $x_2 = 1$ poradnicu \bar{h}_2 a pri $x_2 = 0$ poradnicu \bar{h}_1 . Z obrázka odčítané hodnoty parciálnych molových entalpií sú:

- parciálne molová entalpia vody $\bar{h}_1 = 1,47 \text{ kJ/mol}$,
- parciálna molová entalpia peroxidu vodíka $\bar{h}_2 = 2,915 \text{ kJ/mol}$.

Kontrolu správnosti odhadu parciálnych molových entalpií uskutočníme pomocou rovnice

$$h = \sum_1 \bar{h}_i x_i = 1,47 \cdot 0,4 + 2,915 \cdot 0,6 = 2,337 \text{ kJ/mol}$$

Výsledok je v dobrej zhode s hodnotou molovej entalpie roztoku ($h = 2,34 \text{ kJ/mol}$).



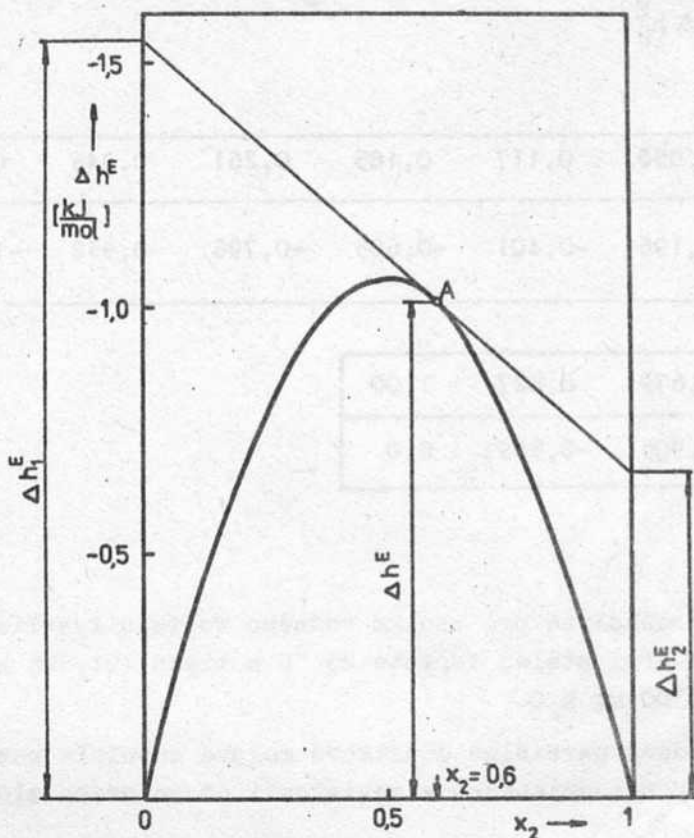
Obr. 8.4

2. Parciálne dodatkové molové entalpie zložiek určíme graficky na obr. 8.5. Parciálna dodatková molová entalpia vody (diferenciálne zriedovacie teplo vody) je rozdiel medzi parciálnou molovou entalpiou a molovou entalpiou čistej vody, t.j.

$$\Delta h_1^E = \bar{h}_1 - h_1^0 = 1,47 - 3,018 = -1,548 \text{ kJ/mol}$$

Parciálna dodatková molová entalpia peroxidu vodíka (diferenciálne rozpúšťacie teplo peroxidu vodíka) je obdobne

$$\Delta h_2^E = \bar{h}_2 - h_2^0 = 2,915 - 3,571 = -0,666 \text{ kJ/mol}$$



Obr. 8.5

3. Integrálna dodatková molová entalpia roztoku (integrálne zmiešavacie teplo) je rozdiel medzi molovou entalpiou reálneho a ideálneho roztoku, t.j.

$$\Delta h^E = h - h^0$$

Entalpia ideálneho roztoku je na spojnici medzi molovými entalpiami čistých zložiek (pozri obr. 8.5).

Hodnotu molovej entalpie ideálneho roztoku pre $x_2 = 0,6$ odčítame z grafu, alebo ju vypočítame z rovnice

$$h^0 = \sum_1^2 h_i^0 x_i = 3,018 \cdot 0,4 + 3,571 \cdot 0,6 = 3,350$$

Integrálna dodatková molová entalpia roztoku potom je

$$\Delta h^E = 2,34 - 3,35 = -1,01 \text{ kJ/mol}$$

Kontrolu správnosti výpočtu uskutočníme dosadením do rovnice

$$\Delta h^E = \sum_1^2 x_i \Delta h_i^E = 0,4 \cdot (-1,548) + 0,6 \cdot (-0,666) = -1,019 \text{ kJ/mol}$$

Aj v tomto prípade je zhoda výsledkov vyhovujúca.

V tab. 8.4 sú uvedené integrálne dodatkové molové entalpie roztoku v závislosti od molového zlomku peroxidu vodíka a na obr. 8.5 je nakreslená táto závislosť. Hodnoty diferenciálnej dodatkovej molovej entalpie zložiek získame graficky pomocou dotyčnice ku krivke $\Delta h^E = f(x_2)$ v bode $[0,6; -1,01]$. Priesečník dotyčnice s osou Δh^E pri $x_2 = 0$ určuje Δh_1^E a pri $x_2 = 1$ určuje hodnotu Δh_2^E .

Tabuľka 8.4

x_2	0	0,056	0,117	0,185	0,261	0,346	0,443	0,553
Δh^E [kJ/mol]	0	-0,196	-0,401	-0,605	-0,796	-0,952	-1,044	-1,044

	0,679	0,827	1,00
	-0,905	-0,569	0,0

Príklad 8.5

Vypočítajte zmenu entalpie pri vzniku vodného roztoku kyseliny sírovej z čistých zložiek. Pri stálej teplote 25 °C a tlaku 101,325 kPa zmiešame 700,0 kg H_2SO_4 a 300 kg H_2O .

V tab. 8.5 sú uvedené parciálne dodatkové molové entalpie roztoku H_2O (1) - H_2SO_4 (2) pri daných podmienkach v závislosti od molového zlomku H_2SO_4 .

Tabuľka 8.5

x_2	0,00	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Δh_1^E [kJ/mol]	0,0	-0,017	-1,13	-4,565	-7,785	-13,27	-21,77
Δh_2^E [kJ/mol]	-96,25	-68,00	-54,68	-35,755	-26,42	-17,00	-6,28

	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
	-24,2	-28,01	-33,16	-37,5	-42,08
	-4,185	-2,135	-0,5	-0,01	0,0

Riešenie

Zmenu entalpie sústavy pri zmiešaní čistých látok vypočítame z rovnice

$$\Delta H = (n_1 + n_2) \cdot \Delta h^E \quad \text{kde} \quad \Delta h^E = \sum_1 x_i \Delta h_i^E$$

Výčíslenie: $M_1 = 18,015 \text{ kg/kmol}$ $M_2 = 98,078 \text{ kg/kmol}$

Látkové množstvo H_2O a H_2SO_4 :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{300}{18,015 \cdot 10^{-3}} = 16,653 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{700}{98,078 \cdot 10^{-3}} = 7,137 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Molový zlomok H_2O a H_2SO_4 :

$$x_1 = \frac{16,653 \cdot 10^3}{23,79 \cdot 10^3} = 0,7 \quad x_2 = 1 - x_1 = 0,3$$

Parciálne dodatkové molové entalpie vodného roztoku H_2SO_4 pri 30 mol % H_2SO_4 sú (údaje z tab. 8.5)

$$\Delta h_1^E = -7,785 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta h_2^E = -26,42 \text{ kJ/mol}$$

Integrálna dodatková molová entalpia roztoku (integrálne zmiešavacie teplo) potom je

$$\Delta h^E = [0,7 \cdot (-7,785) + 0,3 \cdot (-26,42)] \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -13,3755 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Zmena entalpie pri zmiešaní čistých látok

$$\Delta H = (16,653 + 7,137) \cdot 10^3 \cdot (-13,3755 \cdot 10^3) \text{ J} = -318,2 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Pri zmiešaní 700 kg H_2SO_4 s 300 kg H_2O za stálej teploty 298,15 K zo sústavy treba odvieť teplo, ktoré sa práve rovná vypočítanej zmene entalpie sústavy

$$Q = \Delta H - 318,2 \text{ MJ}$$

Príklad 8.6

Vypočítajte zmenu entalpie sústavy pri zmiešaní roztoku I v množstve 10 kmol, ktorý obsahuje 70 mol. % H_2O a 30 mol. % H_2SO_4 a roztoku II v množstve 10 kmol, ktorý obsahuje 30 mol. % H_2O a 70 mol. % H_2SO_4 . Zmiešanie sa uskutočňuje pri stálej teplote 298,15 K a tlaku 101,325 kPa. Aké teplo navyše sa uvoľní pri zriedení vzniknutého roztoku s ďalšími 30 kmol H_2O ?

Parciálne dodatkové molové entalpie vody a kyseliny sírovej použite z príkladu 8.5.

Riešenie

Roztok I má integrálnu dodatkovú molovú entalpiu

$$\Delta h_I^E = -13,3755 \text{ kJ/mol} \quad (\text{vypočítané v príklade 8.5})$$

Roztok II má integrálnu dodatkovú molovú entalpiu

$$\begin{aligned} \Delta h_{II}^E &= \sum_i x_{i,II} \cdot \Delta h_i^E = [0,3 \cdot (-28,01) + 0,7 \cdot (-2,135)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = \\ &= -9,8975 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Zmiešaním roztokov I a II dostaneme roztok III v množstve 20 kmol, ktorý obsahuje 50 mol. % H₂O a 50 mol. % H₂SO₄.

Integrálna dodatková molová entalpia roztoku III potom je

$$\Delta h_{III}^E = [0,5 \cdot (-21,77) + 0,5 \cdot (-6,28)] \cdot 10^3 \text{ J/mol} = -14,025 \text{ kJ/mol}$$

Zmenu entalpie sústavy určíme z rovnice

$$\begin{aligned} \Delta H &= (n_1 + n_2)_{III} \cdot \Delta h_{III}^E - [(n_1 + n_2)_I \cdot \Delta h_I^E + (n_1 + n_2)_{II} \Delta h_{II}^E] = \\ &= 20 \cdot 10^3 \cdot (-14,025 \cdot 10^3) - [10 \cdot 10^3 \cdot (-13,3755 \cdot 10^3) + 10 \cdot 10^3 \cdot \\ &\quad \cdot (-9,8975 \cdot 10^3)] = -47,77 \text{ MJ} \end{aligned}$$

Pri zmiešaní roztokov I a II sa uvoľní 47,77 MJ.

Ak zriedime roztok III s čistou vodou, vznikne nový roztok IV, ktorý obsahuje 10 kmol H₂SO₄ a 50 kmol H₂O. Molový zlomok H₂SO₄ v IV. roztoku je x₂ = 0,2. Integrálna dodatková molová entalpia IV. roztoku potom je

$$\Delta h_{IV}^E = [0,8 \cdot (-4,565) + 0,2 \cdot (-35,755)] \cdot 10^3 = -10,803 \text{ kJ/mol}$$

Zmena entalpie pri zriedení roztoku potom bude

$$\begin{aligned} \Delta H &= (n_1 + n_2)_{IV} \cdot \Delta h_{IV}^E - (n_1 + n_2)_{III} \cdot \Delta h_{III}^E = \\ &= 60 \cdot 10^3 (-10,803 \cdot 10^3) - 20 \cdot 10^3 (-14,025 \cdot 10^3) \text{ J} = -367,68 \text{ MJ} \end{aligned}$$

Pri zriedení daného roztoku s 50 kmol H₂O sa uvoľní 367,7 MJ.

Príklad 8.7

Vypočítajte fugacitu etylénu (C₂H₄) pri teplote 25 °C a tlaku 4 MPa pomocou:

1. generalizovaného kompresibilitného diagramu,
2. van der Waalsovej rovnice,
3. Redlichovej-Kwongovej rovnice.

Riešenie

Najprv zistíme látkové vlastnosti etylénu:

$$M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 28,054 \text{ kg/kmol}; \quad T_k = 282,4 \text{ K}; \quad P_k = 5040 \text{ kPa}$$

$$a_w = 454,14 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2; \quad b_w = 0,05714 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

1. Výpočet pomocou generalizovaného fugacitného diagramu

Redukované veličiny: $T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{298,15}{282,4} = 1,056$

$$P_r = \frac{P}{P_k} = \frac{4 \cdot 10^6}{5040 \cdot 10^3} = 0,7937$$

Z diagramu odčítame hodnotu fugacitného koeficientu $\varphi = 0,78$.

Fugacita etylénu bude $f = \varphi \cdot P = 0,78 \cdot 4 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 3,12 \text{ MPa}$.

2. Výpočet pomocou van der Waalsovej rovnice

Pre výpočet fugacity použijeme vzťah, ktorý udáva závislosť fugacity od tlaku

$$\left[\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right]_T = \frac{v}{RT} \quad (a)$$

Z van der Waalsovej rovnice tlak je

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (b)$$

a derivácia tlaku podľa objemu pri stálnej teplote je

$$\left[\frac{\partial P}{\partial v} \right]_T = - \frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \quad (c)$$

Z rovnice (c) vyjadríme dP a dosadíme do rovnice (a)

$$d \ln f = \left[- \frac{v}{(v - b)^2} + \frac{2a}{RT v^2} \right] dv \quad (d)$$

Po integrácii, pričom dolná hranica integrálu je pre $P_x \rightarrow 0$ a súčasne $v_x \rightarrow \infty$, dostaneme výsledný vzťah

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v - b} + \frac{b}{v - b} - \frac{2a}{RT v} \quad (e)$$

Vyčíslenie: Molový objem etylénu pri daných podmienkach (výpočet pomocou van der Waalsovej rovnice) je $v = 0,4609 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Fugacita:

$$\ln f = \ln \frac{8,314.298,15}{0,4609.10^{-3} - 0,05714.10^{-3}} + \frac{0,05714.10^{-3}}{0,4609.10^{-3} - 0,05714.10^{-3}} - \frac{2.454,14.10^{-3}}{8,314.298,15.0,4609.10^{-3}} = 15,630227 + 0,1415197 - 0,795002$$

$$\ln f = 14,976745 \Rightarrow f = 3,1939.10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{Fugacitný koeficient } \varphi = \frac{f}{P} = \frac{3,1939.10^6}{4.10^6} = 0,7985$$

3. Výpočet pomocou Redlichovej-Kwongovej rovnice

$$P + \frac{a}{v(v+b)T} (v-b) = RT \quad (f)$$

Vzťah pre fugacitu získame obdobným spôsobom ako v predchádzajúcom prípade

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(v+b)} + \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \frac{v}{v+b} \quad (g)$$

Látkové konštanty a , b sú:

$$a = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_k^{2,5}}{v-b} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 282,4^{2,5}}{5040.10^3} = 7,8564 \frac{\text{Jm}^3 \cdot \text{K}^{0,5}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_k}{P_k} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 282,4}{5040.10^3} = 4,0361.10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Riešením Redlichovej-Kwongovej rovnice sme získali molový objem etylénu za daných podmienok

$$v = 0,4475 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Z rovnice (g) fugacita bude

$$\ln f = \ln \frac{8,314.282,4}{0,4475.10^{-3} - 0,04036.10^{-3}} + \frac{0,04036.10^{-3}}{0,4475.10^{-3} - 0,04036.10^{-3}} - \frac{7,8569}{8,314.282,5^{1,5}(0,4475.10^{-3} + 0,04036.10^{-3})} + \frac{7,8569}{0,04036.10^{-3} \cdot 8,314.282,4^{1,5}} \ln \frac{0,4475.10^{-3}}{0,4475.10^{-3} + 0,04036.10^{-3}}$$

$$\ln f = 15,5676188 + 0,0991305 - 0,4081774 - 0,426054 = 14,83251$$

$$f = 2,7649 \text{ MPa}$$

$$\text{a fugacitný činiteľ } \varphi = \frac{f}{P} = \frac{2,7649 \cdot 10^6}{4 \cdot 10^6} = 0,69$$

Príklad 8.8

Vypočítajte fugacitu etylénu (C_2H_4) pri teplote $75^\circ C$ a tlaku 4 MPa na základe izotermickej odchýlky fugacity od fugacity ideálneho plynu.

Riešenie

Izotermickú odchýlku fugacity od fugacity ideálneho plynu určíme z rovnice

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln z + z - 1$$

Pri riešení integrálu zavedieme $P = f(v)$ napr. z Redlichovej-Kwongovej rovnice a súčiniteľa $z = \frac{Pv}{RT}$

$$\begin{aligned} \ln \varphi = & - \ln \frac{v-b}{v} - \frac{a}{b \cdot R \cdot T^{1,5}} \ln \frac{v+b}{v} + \frac{b}{v-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(v+b)} - \\ & - \ln \left[\frac{v}{v-b} - \frac{a}{R(v+b)T^{1,5}} \right] \end{aligned}$$

Po dosadení hodnoty a, b, v, T (podľa príkladu 8.7) dostaneme hodnotu fugacitného súčiniteľa

$$\varphi = 0,7636$$

a teda fugacita $f = 3,054 \text{ MPa}$.

Príklad 8.9

Vypočítajte fugacitu čistého etylénu Leeho-Keslerovou metódou. Acentrický faktor etylénu je $\omega = 0,085$.

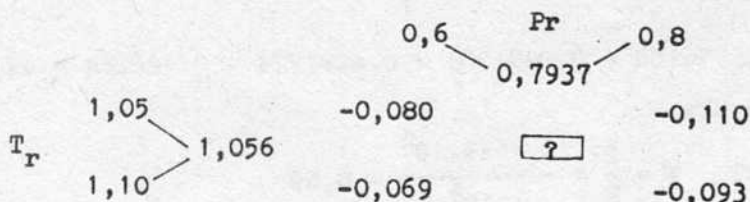
Riešenie

Redukované veličiny (z príkladu 8.7)

$$T_r = 1,056$$

$$P_r = 0,7937$$

Z tab. XI, XII uvedenej v prílohe odčítame hodnoty $(\log \varphi)^{(0)}$:



Lineárnou interpoláciou získaná hodnota $(\log \varphi)^{(0)}$ je

$$(\log \varphi)^{(0)} = -0,107$$

Obdobným spôsobom sme určili $(\log \varphi)^{(1)} = -0,0057$.

Fugacitný koeficient pri daných podmienkach potom bude

$$\log \varphi = (\log \varphi)^{(0)} + \omega (\log \varphi)^{(1)} = -0,107 + 0,085 \cdot (-0,0057) = -0,10748$$

$$\varphi = 0,898$$

$$\text{Fugacita } f = \varphi \cdot P = 0,898 \cdot 4 = 3,592 \text{ MPa}$$

Príklad 8.10

Zmes plynov s molovým zložením 17 % metánu (CH₄), 35 % etánu (C₂H₆) a 48 % propánu (C₃H₈) má tlak 3 MPa a teplotu 25 °C. Zmes plynov tvorí ideálny roztok. Vypočítajte:

- a) parciálne tlaky zložiek,
- b) fugacity čistých zložiek a fugacitu zmesi pomocou generalizovaného fugacitného diagramu.

Riešenie

- a) Parciálne tlaky zložiek určíme z rovnice

$$P_i = P \cdot y_i \tag{a}$$

takže

$$P_{\text{CH}_4} = 3 \cdot 0,17 = 0,51 \text{ MPa}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3 \cdot 0,35 = 1,05 \text{ MPa}$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3 \cdot 0,48 = 1,44 \text{ MPa}$$

- b) Fugacity zložiek a fugacita zmesi pomocou generalizovaného fugacitného diagramu

Fugacita zložky v ideálnom roztoku podľa Lewisa je

$$f_i = f_i^0 \cdot y_i \tag{b}$$

kde f_i^0 je fugacita čistej zložky i v štandardnom stave (v danom prípade pri teplote, tlaku a skupenstve, aké má zmes plynov).

Fugacitu ideálneho roztoku vypočítame ako súčet fugacít zložiek v ideálnom roztoku

$$f_{zmes} = \sum_i f_i \quad (c)$$

Vyčíslenie: Pre výpočet redukovaných veličín si v tabuľkách vyhľadáme kritické veličiny daných zložiek:

metán: $T_k = 191,1 \text{ K}$ $P_k = 4640 \text{ kPa}$,

etán: $T_k = 305,5 \text{ K}$ $P_k = 4880 \text{ kPa}$,

propán: $T_k = 370 \text{ K}$ $P_k = 4260 \text{ kPa}$.

Redukované parametre sú vypočítané a zapísané do tabuľky.

Zložka i	T_r	P_r
CH_4	1,560	0,647
C_2H_6	0,976	0,615
C_3H_8	0,806	0,704

Pre vypočítané T_r , P_r z generalizovaného fugacitného diagramu si odčítame fugacitný koeficient čistej zložky i a vypočítame fugacitu čistej zložky

metán: $\varphi_{\text{CH}_4}^0 = 0,98$ $f_{\text{CH}_4}^0 = \varphi_{\text{CH}_4}^0 \cdot P = 0,98 \cdot 3 = 2,94 \text{ MPa}$

etán: $\varphi_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 0,80$ $f_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 0,8 \cdot 3 = 2,4 \text{ MPa}$

propán: $\varphi_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 0,58$ $f_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 0,58 \cdot 3 = 1,74 \text{ MPa}$

Fugacity zložiek v ideálnom roztoku potom sú:

$$f_{\text{CH}_4} = f_{\text{CH}_4}^0 \cdot y_{\text{CH}_4} = 2,98 \cdot 0,17 = 0,5066 \text{ MPa}$$

$$f_{\text{C}_2\text{H}_6} = f_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,4 \cdot 0,35 = 0,84 \text{ MPa}$$

$$f_{\text{C}_3\text{H}_8} = f_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1,74 \cdot 0,48 = 0,8352 \text{ MPa}$$

Celková fugacita zmesi je

$$f = 0,5066 + 0,84 + 0,8352 = 2,182 \text{ MPa}$$

Fugacitu zmesi plynov možno určiť aj pomocou pseudoredukovaných veličín:

$$T'_r = \frac{T}{T'_k}, \quad P'_r = \frac{P}{P'_k}$$

pričom $T'_k = \sum_i y_i T_{ki}$ a $P'_k = \sum_i y_i P_{ki}$.

Pre T'_R a P'_R z generalizovaného fugacitného diagramu odčítame fugacitný koeficient zmesi plynov φ .

Vyčíslenie:

$$T'_k = 0,17 \cdot 191,1 + 0,35 \cdot 305,5 + 0,48 \cdot 370 = 317,01 \text{ K}$$

$$P'_k = (0,17 \cdot 4640 + 0,35 \cdot 4880 + 0,48 \cdot 4260) \text{ kPa} = 4541,6 \text{ kPa}$$

$$T'_R = \frac{298,15}{317,01} = 0,9405$$

$$P'_R = \frac{3 \cdot 10^6}{4541,6 \cdot 10^3} = 0,6606$$

Z diagramu pre T'_R , P'_R hodnota $\varphi = 0,72$

Fugacita zmesi bude $f = \varphi \cdot P = 0,72 \cdot 3000 = 2160 \text{ kPa}$.

Úlohy

8.1 Vypočítajte parciálny molový objem zmesi metanol - voda obsahujúcej 80 hm. % metanolu, keď poznáme nasledujúcu závislosť zmeny hustoty roztoku $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ od hmotnostného zlomku metanolu pri 18°C .

$\bar{x}_{\text{CH}_3\text{OH}} [-]$	0,0	0,79	0,80	0,81	1,00
$\rho \text{ [kg/m}^3\text{]}$	999,13	853,00	850,48	847,94	759,77

$$(\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01614 \text{ m}^3/\text{kmol}; \quad \bar{v}_2 = 0,03992 \text{ m}^3/\text{kmol})$$

8.2 Parciálny molový objem K_2SO_4 vo vodnom roztoku pri 298 K je daný vzťahom

$$\bar{v}_2 = (32,280 + 18,216 \sqrt{c_2^{n,m}} + 0,0222 \cdot c_2^{n,m}) \cdot 10^{-6}$$

kde \bar{v}_2 je parciálny molový objem K_2SO_4 [cm^3/mol],

$c_2^{n,m}$ - molová hmotnostná koncentrácia K_2SO_4 [mol/kg].

Molový objem čistej vody je $v_1^0 = 17,963 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Vyjadrite vzťah pre výpočet parciálneho molového objemu H_2O .

$$(\bar{v}_1 = [17,963 - 2 \cdot 10^{-4} (c_2^{n,m})^2 + 0,3282 \cdot \sqrt{c_2^{n,m}}] \cdot 10^{-6} \text{ [m}^3/\text{mol]})$$

8.3 Roztok etanolu a vody objemu 1 m^3 s obsahom 96 hm. % etanolu sa má zriediť vodou na hmotnostný zlomok 0,56. Hustota vody pri 15°C je $999,1 \text{ kg/m}^3$. Parciálny molový objem vody a etanolu pre 96 % etanol je $14,61$ a $58,01 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Pre 56 hm. % roztok etanolu parciálny molový objem vody a etanolu je $17,11$ a $56,58 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Vypočítajte, koľko vody v m^3 treba pridať do pôvodného roztoku, aby sme získali 56 hm. % roztok etanolu.

$$(v = 0,577 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O})$$

- 8.4 V tabuľke sú uvedené namerané hodnoty objemu vodného roztoku sírenu horečnatého (MgSO_4) v závislosti od koncentrácie (molality) MgSO_4 (pri stálom látkovom množstve vody $n_1 = 55,51$ mol alebo $m_1 = 1$ kg).

$C_2^{n,m} \cdot 10^3 [\text{mol/kg}]$	0,0	1,276	2,550	5,082	10,129
$v [\text{cm}^3]$	1001,41	1001,40	1001,39	1001,37	1001,37
	25,148	49,814	98,99	147,49	243,79
	1001,31	1001,272	1001,274	1001,33	1001,61

Určite parciálny molový objem MgSO_4 pri molalite

a) $C_2^{n,m} = 0,025$; b) $C_2^{n,m} = 0,120$

$(\bar{v}_2)_{0,25} = -2,078 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $(\bar{v}_2)_{0,150} = 1,153 \text{ cm}^3/\text{mol}$

- 8.5 V tabuľke sú dané integrálne dodatkové molové entalpie roztokov pri zmiešaní čistých zložiek: vody (1) a glykolu (2) v závislosti od molového zlomku glykolu. Vypočítajte:

- aké teplo sa uvoľní pri vzniku 1,00 kmol vodného roztoku glykolu po zmiešaní 0,70 kmol vody a 0,30 kmol glykolu;
- aké sú parciálne dodatkové molové entalpie zložiek pri 50 mol. % glykolu.

mol % glykolu	10	30	50	70	90	100
$\Delta h^E [\text{kJ/mol}]$	-11,64	-23,20	-29,16	-24,00	-10,06	0,0

$(Q = -23,2 \text{ MJ}; \Delta h_1^E = -9,5 \text{ kJ/mol}; \Delta h_2^E = -55,3 \text{ kJ/mol})$

- 8.6 Vypočítajte zmenu entalpie sústavy pri zmiešavaní týchto roztokov: 2 kmol vodného roztoku glykolu obsahujúceho 30 mol. % glykolu a 2 kmol vodného roztoku glykolu obsahujúceho 70 mol. % glykolu.

$(\Delta H = -22,24 \text{ MJ})$

- 8.7 Pri konštatnej teplote 25°C sa vodný roztok glykolu v množstve 4 kmol s obsahom 50 mol. % glykolu riedi 2,666 kmol čistej vody. Vypočítajte zmenu entalpie sústavy.

$(\Delta H = -38,01 \text{ MJ})$

- 8.8 Vypočítajte fugacitu a fugacitný koeficient etánu pri teplote 300 K a molovom objeme $2 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Na výpočet použite: a) rovnicu van der Waalsovu, b) Redlichovu-Kwongovu.

(a) $\varphi = 0,9285$; $f = 1,069 \text{ MPa}$; b) $\varphi = 0,9176$; $f = 1,043 \text{ MPa}$

8.9 Vypočítajte fugacitu plynného propánu pri teplote 350 K a tlaku 1,5 MPa pomocou:

a) generalizovaného fugacitného diagramu,

b) Leeho-Keslerovej metódy.

($f = 1,305$ MPa; $f = 1,29$ MPa)

8.10 Vypočítajte parciálny tlak zložiek, fugacitu zložiek a fugacitu zmesi plynov s molovým zložením 30 % benzénu (C_6H_6 - A), 30 % toluénu (C_7H_8 - B) a 40 % o-xylénu (C_8H_{10} - C) pri teplote 400 K a tlaku 3500 kPa. Na výpočet použite generalizovaný fugacitný diagram.

($P_A = P_B = 1050$ kPa; $P_C = 1400$ kPa

$f_A = 504$ kPa; $f_B = 389$ kPa; $f_C = 448$ kPa; $f = 1341$ kPa)