

7 PRESTUP LÁTKY

FÁZOVÁ ROVNOVÁHA DVOJZLOŽKOVÝCH SÚSTAV

Vo všeobecnosti je uzavretý systém v rovnováhe, ak je jeho stav taký, že v ňom nemôžu prebiehať samovoľné zmeny. To znamená, že sily alebo potenciály, ktoré majú snahu spôsobiť takéto zmeny, sú v rovnováhe.

Ak sú prítomné dve fázy (kvapalná – parná), vytvárajú uzavretý systém, v ktorom sa dosiahne ich vzájomná rovnováha. Každá fáza však tvorí otvorený systém, ktorý môže prejsť zmenami v zložení a objeme. Pre dosiahnutie je však nevyhnutné, aby rovnováha bola dosiahnutá medzi všetkými fázami v systéme.

V sústavách pod vplyvom hnacích síl sa uskutočňujú samovoľné deje s určitou rýchlosťou. Napríklad samovoľný tok tekutiny z miesta vyššieho tlaku na miesto, kde je nižší tlak, samovoľný tok tepla medzi neizolovanými sústavami sa uskutočňuje zo sústavy o vyššej teploty do sústavy s nižšou teplotou, samovoľný tok látkového množstva určitej zložky je z miesta vyššieho chemického potenciálu do miesta s nižším chemickým potenciálom a pod. Rýchlosti týchto dejov sa postupom času znižujú (lebo sa znižujú hnacie sily) a po dosiahnutí rovnovážneho stavu sa rovnajú nule (v rovnováhe sú hnacie sily nulové, resp. rozdiel potenciálov je nulový). Všeobecne samovoľný dej prebieha dovtedy, kým sa nedosiahne rovnovážny stav. Sústava je v rovnováhe vtedy, ak nemôže dôjsť v sústave k samovoľným zmenám, t. j. zmenám nevyvolaným vonkajším zásahom. Podmienky, počas ktorých je sústava v rovnováhe, sú reprodukovateľné a možno ich opísať súborom vlastností, ktoré sú funkciou stavu, tzv. vlastností (stavové veličiny), ktoré nezávisia od toho, čo sa so sústavou dialo predtým, ako sa dostala do rovnováhy.

Sústava v absolútnej rovnováhe nemôže existovať. Rovnováha môže byť vždy iba čiastková z hľadiska toho, ktorého fyzikálneho deja sa v ohraničenej oblasti priestoru týka. Z hľadiska termodynamického procesu možno hovoriť o nasledujúcich čiastkových rovnováhach:

- **vnútorná rovnováha**

Je v homogénnej sústave, napr. homogénny roztok s rovnakou koncentráciou v celom objeme, s rovnakou teplotou a tlakom v každom bode. Kritériom vnútornej rovnováhy je, že zmena každej intenzitnej stavovej funkcie v závislosti od polohy sa rovná nule, t. j. stavová veličina v každom bode sústavy je rovnaká ($dp/dz = 0$, $dT/dz = 0$, $dC_i/dz = 0$, atď).

- **mechanická rovnováha**

Napríklad pri kompresii a expanzii plynu je tlak plynu vo valci p rovnaký, ako tlak na piest z okolia p_{ok} . V danom prípade kritérium rovnováhy je $p = p_{ok}$.

- **tepelná rovnováha**

Dve kvapaliny s rovnakou teplotou T sú v rúrkach a medzirúrkovom priestore výmenníka tepla T_{ok} . V danom prípade kritérium rovnováhy je $T = T_{ok}$.

- **fázová rovnováha**

Rovnováha kvapalina – para v binárnej sústave, napr. benzén – A, toluén – B. V danom prípade kritérium rovnováhy je rovnosť chemických potenciálov zložiek v oboch fázach, t. j.

$$\mu_A^{(g)} = \mu_A^{(l)} \quad (7.1)$$

- **chemická rovnováha**

Pre reakciu typu $A \leftrightarrow R$ (pozn. látka A sa reakciou premieňa na látku R) v rovnováhe je rovnovážna konštanta rovná podielu koncentrácie látky R ku koncentrácii látky A, t. j.

$$K_c = \frac{c_{R,e}}{c_{A,e}} \quad (7.2)$$

Kritérium chemickej rovnováhy v danom prípade je teda

$$c_{A,e} = \frac{c_{R,e}}{K_c} \quad (7.3)$$

Sústava dvoch zložiek podľa Gibbsovho fázového pravidla môže byť v jednej až v štyroch fázach. Z hľadiska deliacich procesov sú najčastejšie dvojfázové sústavy, prípadne trojfázové. Fázy tvoria roztoky, ktoré z hľadiska termodynamického správania sa rozdeľujeme na ideálne a reálne.

Tvorba roztokov je podmienená veľkosťou medzimolekulových síl. V ideálnych roztokoch sú príťažlivé sily medzi molekulami rôzneho aj rovnakého druhu rovnaké. V prípade, že tieto sily sú rôzne, ide o reálny roztok. Vonkajším prejavom reálneho roztoku je, že pri ich tvorbe vzniká tepelný efekt (najčastejšie sa uvoľňuje teplo napr. pri miešaní kyseliny sírovej s vodou) aj objemová kontrakcia (napr. po zmiešaní dvoch čistých kvapalín objem roztoku je o niečo menší, ako súčet objemov čistých zložiek).

Z hľadiska rozpustnosti zložiek roztoky môžu byť:

- vzájomne dokonale rozpustné,
- čiastočne rozpustné,
- dokonale nerozpustné.

K ideálnym roztokom patria hlavne zmesi pár a plynov (pri extrémne vysokých tlakoch tvoria však reálny roztok), roztoky kvapalín, v ktorých látky majú podobnú štruktúru a veľkosť molekúl (sú to napr. roztoky homológov, ako benzén – toluén, metanol – etanol a pod).

Nasledujúci text sa bude zaoberať opisom rovnováhy binárnej sústavy, v ktorej fázy sú ideálnymi roztokmi. Zložky v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné t. j. tvoria tzv. pravý roztok.

PRINCÍP PROCESU

Pri rozpúšťaní dvoch kvapalín môžu nastať nasledujúce prípady:

- kvapaliny sú vzájomne úplne rozpustné a tvoria jednu kvapalnú fázu, ktorá za určitých podmienok môže byť v rovnováhe s parami kvapaliny (napr. voda a alkohol),
- ak sú kvapaliny pri miešaní len čiastočne rozpustné alebo sú dokonale nerozpustné (napr. voda a toluén), potom v sústave existujú vedľa seba dve kvapalné fázy a jedna parná fáza tvorená parami kvapaliny.

Princíp procesu delenia roztokov spočíva v rozdielnej teplote varu kvapalín, dokonale rozpustných alebo nerozpustných. Ak sa takáto sústava zohreje na určitú teplotu, zložka, ktorá je prchavejšia, sa začne odparovať intenzívnejšie, ako druhá. Preto pary budú bohatšie

o zložku s nižšou teplotou varu. Ak sa potom parná fáza ochladí, zložka, ktorá má nižšiu teplotu, skondenzuje ako prvá a tak sa získa kvapalná fáza, výrazne obohatená o prchavejšiu zložku, ako je to v pôvodnej kvapalnej sústave.

Príklady delenia viaczložkových roztokov:

- *roztok kvapalný*,
 - zmes kvapalných a plynných zložiek (rozpuštený plyn CO_2 v kvapaline H_2O),
 - zmes kvapalných zložiek (roztok etylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a vody H_2O),
 - kvapalných a tuhých zložiek (roztok cukru vo vode),
- *roztok plynný – zmes plynov a pár*,
 - zmes pár (zmes pár etylalkoholu a vody),
 - zmes plynov (zmes CO_2 a vzduchu),
 - zmes plynov a pár (zmes pár uhlíkovodíkov a vzduchu),
- *roztok tuhý*,
 - zmes tuhých zložiek.

VÝSKYT

Príkladom fázovej rovnováhy dvojzložkovej sústavy je oxidácia železa. Je to proces, pri ktorom kyslík v plynnnej forme reaguje so železom popri vzniku oxidu železitého (Fe_2O_3). Je to spontánny a pomalý proces, ktorý prebieha dovtedy, kým bude mať kyslík prístup k neoxidovanému železu, respektíve, pokiaľ v uzatvorenom systéme bude dostatok kyslíka, aby proces mohol pokračovať. Ak sa tento proces zastaví, napr. v dôsledku pokrytia povrchu železa oxidom železitým, nastane fázová rovnováha medzi kyslíkom v plynnom stave a oxidom železa v tuhom stave.

Ďalším príkladom je napr. šampanské. Z kvapalnej fázy, nasýtenej oxidom uhličitým CO_2 , postupne unikne do priestoru nad hladinou kvapaliny také množstvo CO_2 , až sa nastaví rovnováha medzi parciálnym tlakom CO_2 nad hladinou a jeho objemom rozpušteným v kvapaline, o čom hovorí tzv. Henryho konštanta, ktorá závisí od teploty.

Preto ak sa otvára šampanské pri teplote miestnosti, je rozpustnosť CO_2 v kvapaline menšia, parciálny tlak CO_2 nad hladinou vyšší a obyčajne to skončí vystrelením uzáveru. Pokiaľ sa však šampus podchladí, klesne hodnota Henryho konštanty, zníži sa parciálny tlak nad hladinou, ako dôsledok skutočnosti, že väčšie množstvo CO_2 sa rozpustí v kvapalnej fáze (vo víne) a uzáver pravdepodobne nevystrelí z fľaše.

V priemysle sa tento jav využíva napríklad pri destilácii alkoholických nápojov, spracovaní ropy a pod.

HNACIA SILA

Hnacou silou procesu je:

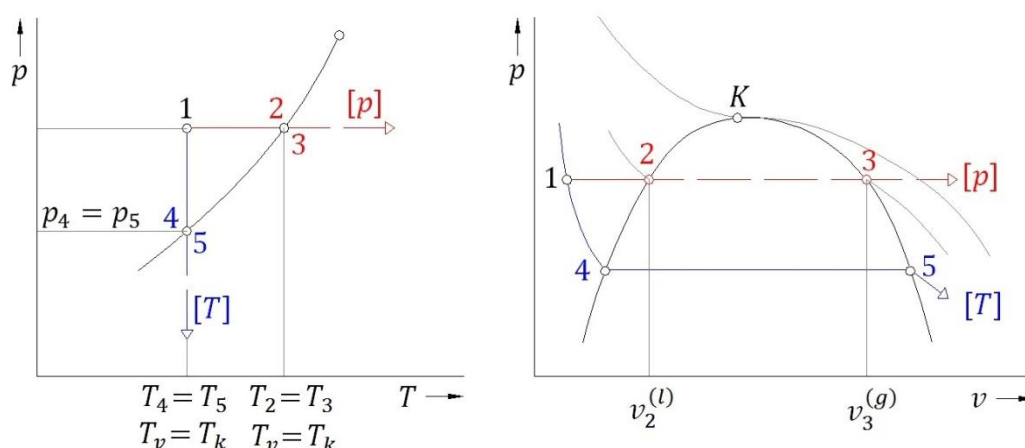
- zmena teploty roztoku,
- zmena tlaku roztoku,
- rozdielna prchavosť zložiek,
- rozdiel chemických potenciálov.

POROVNANIE JEDNOZLOŽKOVEJ A DVOJZLOŽKOVEJ SÚSTAVY PRI TEPLOTE VARU

Na začiatku opisu rovnováhy bude užitočné porovnať správanie sa jednozložkovej sústavy kvapalina – para s dvojjložkovou sústavou s neobmedzene rozpustnými kvapalinami v diagramoch ($p - T$) a ($p - v$).

FÁZOVÁ ROVNOVÁHA JEDNOZLOŽKOVEJ SÚSTAVY

Na obrázku 7.1 je znázornený priebeh odparovania čistej kvapaliny, a to pri stálom tlaku [p] a tiež aj pri stálej teplote [T].



Obr. 7.1. Správanie sa jednozložkovej sústavy pri odparovaní [6]

- **Správanie sa jednozložkovej zmesi pri konštantnom tlaku [p] - izobarické ohrievanie**
 - Východiskový stav je označený bodom 1.
 - Zmena stavu kvapaliny z bodu 1 do bodu 2 sa uskutoční izobarickým ohrievaním, pri ktorom sa zvyšuje teplota sústavy až na teplotu varu (pri danom tlaku).
 - Stav 2 pri [p, T_2] je bod varu, pri ktorom začína kvapalina vriieť.
 - Medzi bodmi 2 a 3 začína kvapalina vriieť a uskutočňuje sa izobaricko – izotermické odparovanie.
 - V bode 3 je kvapalina práve v stave sýtej pary, t. j. bod 3 je bodom kondenzácie pár – rosny bod.
 - Za bodom 3 prebieha izobarické prehrievanie pary.
- **Správanie sa jednozložkovej zmesi pri konštantnej teplote [T] – izotermická zmena tlaku**
 - Východiskový stav je označený bodom 1.
 - Zmena stavu kvapaliny z bodu 1 do bodu 4 sa uskutočňuje izotermickým znížením tlaku.
 - Bod 4 predstavuje bod varu, v ktorom začína kvapalina vriieť.
 - Medzi bodom 4 a 5 prebieha izobaricko – izotermické odparovanie. V bode 4 vznikne prvá bublina parnej fázy. Pri konštantnej teplote, odpovedajúcej izoterme [T] prechádzajúcej bodmi 4 – 5, prebehne medzi týmito bodmi var. V bode 5 je celá zložka v stave pary.
 - V bode 5 je celá kvapalina v stave sýtej pary.

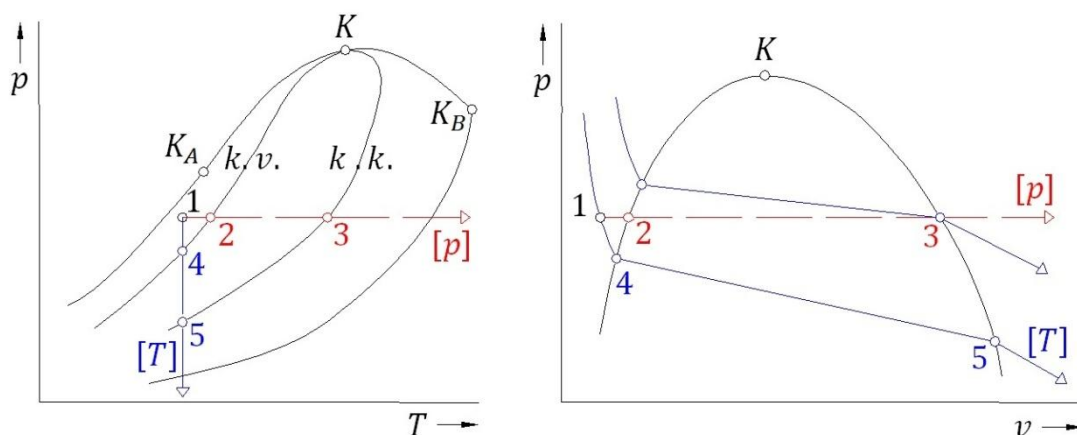
- Pod bodom 5 prebieha izotermické prehrievanie pary.
- T_k je izoterma kritickej teploty.

FÁZOVÁ ROVNOVÁHA DVOJZLOŽKOVEJ SÚSTAVY

Grafy odparovania sa dvojzložkovej rozpustnej zmesi sú na obrázku 7.2 a odlišujú sa od jednozložkovej zmesi.

Nech je dvojzložková zmes tvorená dvomi látkami:

- látka A (prchavejšia ako látka B)
- látka B (menej prchavá ako látka A)
- ich vzájomný pomer nech je napríklad taký, že látka B je v sústave mólových X_B



Obr. 7.2. Správanie sa dvojzložkovej sústavy pri odparovaní [6]:
k. v. - krivka varu, *k. k.* - krivka kondenzácie

- **Správanie sa dvojzložkovej zmesi pri konštantnom tlaku $[p]$ – izobarické ohrievanie**
 - Východiskový stav je označený bodom 1.
 - Keď kvapalina za konštantného tlaku dosiahne teplotu danú bodom 2 (začiatok varu dvojzložkovej sústavy kvapaliny) začne kvapalina vriť a pary sú bohatšie o prchavejšiu zložku A ako kvapalina.
 - Kvapalina sa začne ochudobňovať o prchavejšiu zložku. Ak má var ďalej pokračovať, musí sa zvýšiť teplota sústavy.
 - Teplota teda musí stúpať až do bodu 3, kde bude celá kvapalina v stave sýtej pary.
 - Za bodom 3 nastane opäť izobarické prehrievanie pary.
- **Správanie sa dvojzložkovej zmesi pri konštantnej teplote $[T]$ – izotermická zmena tlaku**
 - Izotermické odparovanie prebieha medzi bodmi 4 a 5.
 - Ak sa izotermicky zníži tlak v sústave z bodu 1 do bodu 4 začne kvapalina vriť.
 - Vzhľadom na postupné ochudobňovanie kvapaliny o prchavejšiu zložku A var je možné udržať, len ak sa bude trvale znižovať tlak v sústave až do bodu 5.
 - V bode 5 sa vyparí posledná časť kvapaliny.
 - Pod bodom 5 prebieha opäť prehrievanie pary.

Z predchádzajúceho textu vyplýva, že bod varu sa po celý čas odparovania mení a závisí nielen od tlaku, ale aj od zloženia kvapaliny. Bod 2 a bod 4 sa nazýva *bod počiatku varu*. Spojením všetkých bodov počiatku varu sa získa *krivka varu*. Bod 3 a bod 5 sa nazýva *bod počiatku kondenzácie*. Spojením všetkých bodov počiatku kondenzácie sa získa *krivka kondenzácie – rosná krivka*.

Obe tieto krivky vytvárajú slučku, ktorá uzatvára dvojfázovú oblasť kvapalina-para pre sústavu daného zloženia. Pre každé zloženie sa získa iná slučka. Všetky zložky majú spoločnú obálku, ktorá prebieha medzi kritickými bodmi istých kvapalín K_A , K_B . Dotykový bod každej slučky so spoločnou obálkou je kritickým bodom danej zmesi.

ROVNOVÁHA KVAPALINA-PARA

Tento typ rovnováhy sa vyskytuje pri delení kvapalných roztokov destiláciou (rektifikáciou) a parných roztokov parciálnou kondenzáciou. Rovnováhou binárnych zmesí sa zaoberal Rault. Zistil, že pri rovnováhe kvapalina-para za danej teploty sa parciálny tlak zložky nad ideálnym roztokom rovná súčinu rovnovážneho tlaku nasýtených pár čistej zložky a molovému zlomku zložky v kvapalnej fáze

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (7.4)$$

Parciálny tlak zložky v parách podľa Daltonovho zákona je súčin celkového tlaku a molového zlomku danej zložky

$$p_i = p y_i \quad (7.5)$$

a súčet parciálnych tlakov sa rovná celkovému tlaku

$$\sum_i p_i = p \quad (7.6)$$

Spojením rovnice (7.4) a (7.5) dostaneme vzťah, ktorý po úprave opisuje rovnováhu pomocou molových zlomkov

$$y_i = \frac{p_i^0 x_i}{p} = K_i^0 x_i \quad (7.7)$$

Podiel molového zlomku zložky v ľahšej fáze ku molovému zlomku zložky v ťažšej fáze sa nazýva rovnovážny pomer K_i^0 (rovnovážny rozdeľovací koeficient).

$$K_i^0 = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p} \quad (7.8)$$

Delenie kvapalných roztokov destiláciou sa prakticky uskutočňuje za stáleho tlaku, a preto sa v ďalšom texte budeme zaoberať izobarickou rovnováhou kvapalina-para. Zložka, ktorá má nižšiu teplotu varu je tzv. prchavejšia zložka (zložka A), kým druhá zložka má vyššiu teplotu varu (menej prchavá, zložka B).

Parciálne tlaky zložiek A a B možno vyjadriť Raultovým zákonom

$$p_A = p_A^0(T) x_A \quad (7.9)$$

pričom pre dvojzložkovú zmes platí

$$x_A + x_B = 1 \quad (7.10)$$

takže

$$p_B = p_B^0(T) (1 - x_A) \quad (7.11)$$

Súčet parciálnych tlakov je celkový tlak sústavy

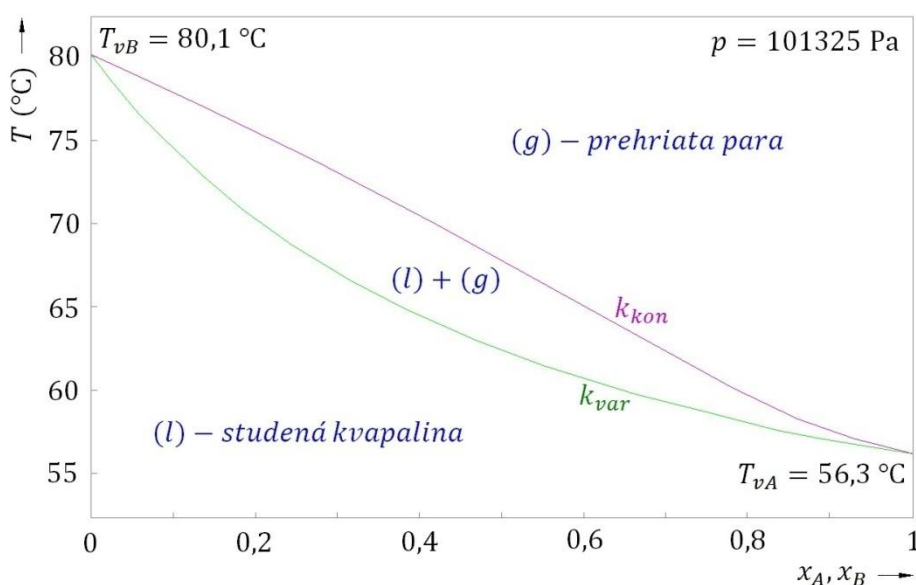
$$p = p_A^0(T)x_A + p_B^0(T) (1 - x_A) \quad (7.12)$$

Úpravou rovnice (7.12) (vyjadrením molového zlomku v kvapaline ako funkcie rovnovážnych tlakov čistých zložiek) dostaneme vzťah, ktorý udáva závislosť teploty varu kvapaliny v rovnováhe od teploty (teplota varu ako funkcia zloženia v kvapaline je v implicitnom tvare)

$$x_A = \frac{p - p_B^0(T)}{p_A^0(T) - p_B^0(T)} \quad (7.13)$$

V rovnovážnom diagrame $T = (x_A, y_A)$ táto rovnica opisuje krivku varu k_{var} (obr. 7.3). Krivku kondenzácie k_{kon} opisuje rovnica

$$y_A(T) = \frac{p_A^0(T)}{p} x_A = \frac{p_A^0(T) [p - p_B^0(T)]}{p [p_A^0(T) - p_B^0(T)]} \quad (7.14)$$



Obr. 7.3. Rovnovážny diagram kvapalina - para pre sústavu acetón - benzén [6]

Rovnovážny diagram ideálnej dvojzložkovej sústavy je uvedený na obrázku 7.3. Krivka varu a krivka kondenzácie vymedzujú v diagrame tri oblasti: plocha (l) oblasť studenej kvapaliny, plocha (g) oblasť prehriatej pary a medzi krivkou varu k_{var} a krivkou kondenzácie k_{kon} je

oblasť, kde vedľa seba existuje v rovnováhe dve fázy t. j. kvapalná fáza (*l*) (vriaca kvapalina – sýta kvapalina) a parná fáza (*g*) (nasýtená para).

Podiel rovnovážnych pomerov zložiek A, B udáva tzv. relatívnu prchavosť α_{AB} .

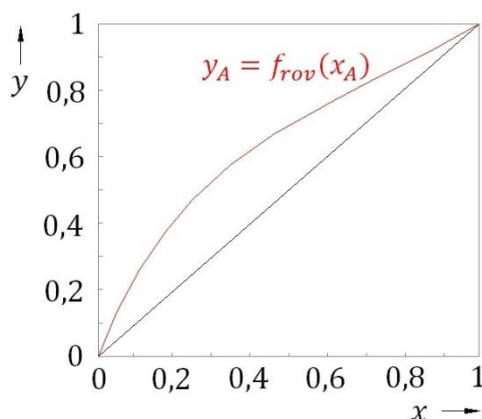
$$\alpha_{AB} = \frac{K_A^0}{K_B^0} = \frac{p_A^0(T)}{p_B^0(T)} \quad (7.15)$$

Relatívna prchavosť ideálnej sústavy závisí len od teploty. Dve látky z roztoku možno destiláciou od seba oddeliť tým lepšie, čím sú rozdielnejšie ich teploty varu, t. j. čím väčšia je ich relatívna prchavosť.

Rovnováhu kvapalina-para dvojzložkovej sústavy sa často vyjadruje v tvare

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1)x_A} \quad (7.16)$$

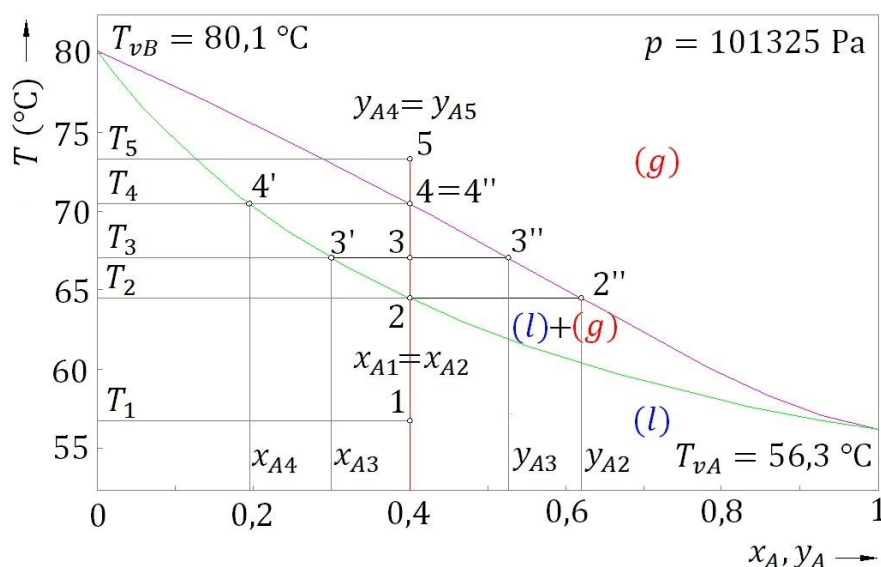
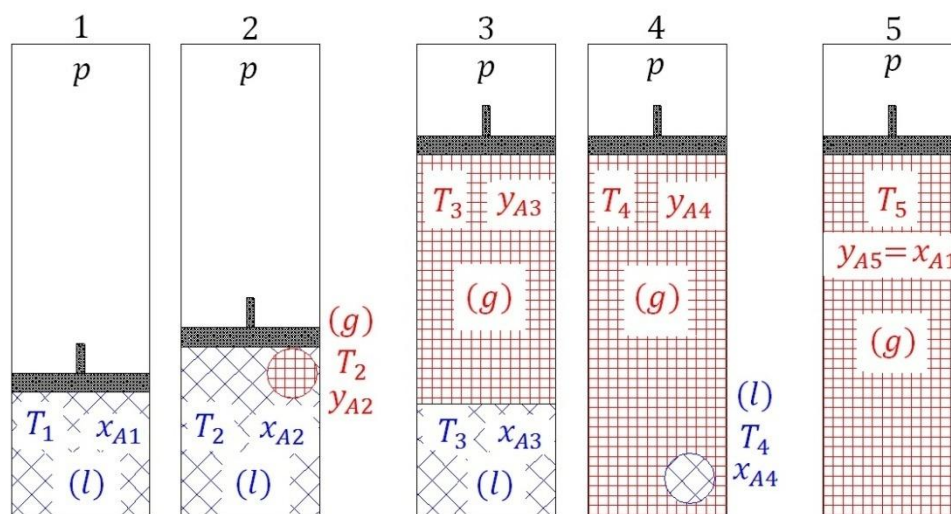
V rovnovážnom diagrame (obr. 7.4) obrazom tejto funkcie je tzv. rovnovážna čiara $y_A = f_{rov}(x_A)$.



Obr. 7.4. Rovnovážny diagram kvapalina-para pre sústavu acetón-benzén v súradniciach *x* - *y* [6]

Na obrázku 7.5 je príklad izobarického odparovania dvojzložkovej sústavy A, B s molovým zlomkom prchavejšej zložky $x_A = 0,4$. V pravej časti obrázku sú schematicky vyznačené stavy sústavy 1 až 5 pomocou valcov so stálym tlakom piestu *p* a s teplotou T_1 až T_5 . Východiskový stav kvapalného roztoku je daný bodom 1 (T_1, x_{A1}). Pri zohriatí na teplotu T_2 (do stavu 2 (T_2, x_{A1})) sa zvýši objem kvapaliny vplyvom tepelnej rozťažnosti, súčasne sa začnú uvoľňovať prvé molekuly parnej fázy (stav 2'' (T_2, y_{A2})), pretože sa dosiahol začiatok teploty varu roztoku (bod začiatku varu). Pri teplote T_3 (stav 3') sú v sústave vedľa seba v rovnováhe dve fázy: kvapalná (v stave 3' s koncentráciou x_{A3}) a parná (v stave 3'' s koncentráciou y_{A3}). Sústava ako celok má však stále koncentráciu $x_A = 0,4$. Množstvo jednotlivých fáz možno určiť pomocou pákového pravidla, t. j. látkové množstvo oboch fáz sú v pomere úsečiek $\overline{3''3}$ ku $\overline{3'3}$. Po dosiahnutí teploty T_4 zmiznú posledné stopy kvapalnej fázy, sústavu tvorí len sýta para s koncentráciou $y_{A4} = 0,4$. Teplota T_4 vyznačuje rosný bod. Pri zohriatí nad teplotu T_4 prechádza sústava do oblasti prehriatej pary o koncentracii $y_{A4} = 0,4$ a teplote napr. T_5 . Teplota varu roztoku sa počas odparovania mení od teploty T_2 až po T_4 , t. j. od začiatku varu až po teplotu kondenzácie. Tento stav je spôsobený zvyšujúcou sa koncentráciou menej prchavejšej zložky B v kvapaline (to znamená, že ak chceme udržať

kvapalinu vo vare treba stále zvyšovať teplotu sústavy (pre jednozložkovú sústavu, ako sme to už uviedli, je teplota varu totožná s teplotou kondenzácie). Koncentrácia prchavejšej zložky v kvapalnej fáze sa znižuje (kvapalina sa ochudobňuje o prchavú zložku), kým koncentrácia prchavejšej zložky v parnej fáze sa obohacuje (najvyššie obohatenie je na začiatku varu).



Obr. 7.5. Izobarické odparenie dvojjložkovej sústavy [6]

ROVNOVÁHA KVAPALINA-PLYN

Rovnováha kvapalina-plyn sa vyskytuje pri delení plynov absorpciou. Sústava pri absorpcii sa skladá z pohlcovacej zložky tzv. absorbovanej zložky, inertného nosného plynu a rozpúšťadla. Oddelovanie zložiek plynnej zmesi absorpciou je podmienené ich rôznou rozpustnosťou v kvapalnom rozpúšťadle – absorbente.

Rozpustnosť plynu v kvapalinách závisí od:

- parciálneho tlaku pohlcovacej zložky,
- teploty sústavy,
- chemickej povahy rozpúšťadla a rozpustenej látky.

Rozpustnosťou plynov v kvapalinách sa zaoberal Henry. Na základe meraní zistil, že v sústave, v ktorej zložky medzi sebou chemicky nereagujú, je za danej teploty parciálny tlak absorbovanej zložky i nad roztokom úmerný jeho molovému zlomku v kvapaline. Konštanta úmernosti je tzv. Henryho konštanta. Matematické vyjadrenie je tvare

$$p_i = H_i x_i \quad (7.17)$$

kde

$$H_i \quad - \quad \text{Henryho konštanta pre danú látku (uvádzaná v tabuľkách)} \quad (\text{Pa})$$

Parciálny tlak zložky i v plyne podľa Daltonovho zákona je súčin celkového tlaku a molového zlomku danej zložky podľa vzťahu (7.5). Spojením rovnice (7.5) a (7.17) sa získa vzťah, ktorý po úprave opisuje rovnováhu pomocou molových zlomkov

$$y_i = \left(\frac{H_i}{p} \right) x_i \quad (7.18)$$

Ak absolútne molové zlomky vyjadria pomocou relatívnych molových zlomkov, získa sa vzťah v tvare

$$Y_i = \frac{\left(\frac{H_i}{p} \right) X_i}{1 + \left(1 - \left(\frac{H_i}{p} \right) \right) X_i} \quad (7.19)$$

Hodnoty Henryho konštanty, ako aj rozsah koncentrácií, v ktorých je veličina H_i konštantná, sa zisťujú experimentálne. Pre roztoky ideálne (pri určitom tlaku a teplote) hodnoty H_i sú konštantné. Henryho zákon teda platí tým lepšie, čím je roztok zriedenejší – t. j. čím menej plynu sa rozpustí v kvapaline.

Grafické znázornenie funkcie (7.18) prípadne (7.19) sa nazýva rovnovážna priamka resp. rovnovážna krivka. Na obrázku 7.6 je vyobrazená rovnovážna čiara pre sústavu $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ pri tlaku $p = 101,325 \text{ kPa}$ a teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Henryho konštanta pri tejto teplote je $H_{\text{NH}_3} = 2,77 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Rozpustnosť plynu v kvapaline je najčastejšie exotermický dej, keď rozpúšťacie teplo (diferenciálna rozpúšťacia entalpia) je $\Delta_{\text{rozp}} h_{T,i} < 0$. V takomto prípade so stúpajúcou teplotou Henryho konštanta stúpa a rozpustnosť plynu v kvapaline klesá. Závislosť Henryho konštanty od teploty možno opísať vzťahom

$$\left(\frac{\partial \ln H_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{rozp}} h_{T,i}}{RT^2} \quad (7.20)$$

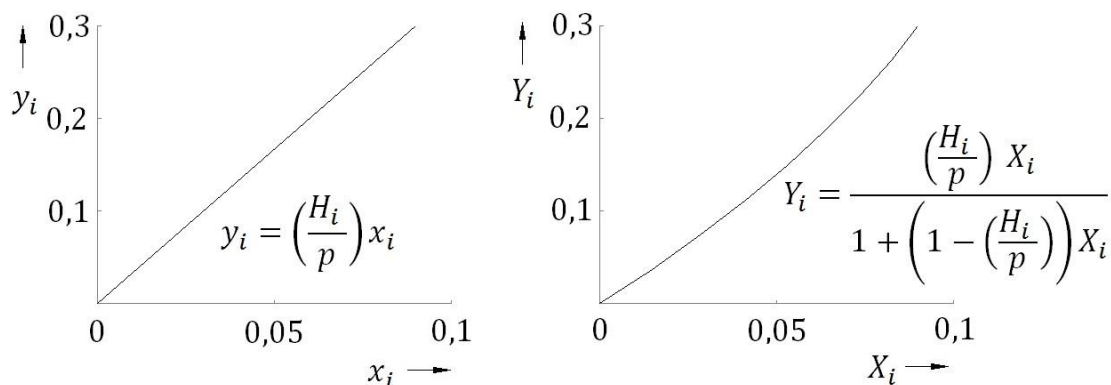
a po integrácii pre stále $\Delta_{\text{rozp}} h_{T,i}$ je

$$\ln H_i = A - \frac{B}{T} \quad (7.20)$$

kde A je integračná konštanta a

$$B = \frac{\Delta_{rozp} h_{T,i}}{R} \quad (7.21)$$

Hodnoty konštant A a B možno určiť z experimentálnych údajov.



Obr. 7.6. Rovnovážne čiary pre rovnováhu kvapalina - plyn [6]
(rozpustnosť NH₃ v H₂O pri teplote 20 °C a tlaku 101,325 kPa)

Skutočnosť, že pri danom tlaku a teplote je zloženie kvapalnej a parnej fázy rozličné, možno prakticky využiť na oddeľovanie zložiek z kvapalných roztokov. Využíva sa to pri procesoch, ktoré sa nazývajú destilácia a rektifikácia.

DIFÚZNE PROCESY

V chemickom a potravinárskom priemysle často dochádza k procesom, keď sa mení zloženie zmesi látok, ale pritom nemusí dochádzať k chemickej reakcii. Takéto procesy sú charakterizované prestupom látky a nazývajú sa difúzne procesy alebo tiež oddeľovacie procesy a pri nich difunduje jedna látka do druhej.

Spoločným znakom difúzných procesov je prestup látky cez fázové rozhranie a jej transport vo fázach smerom k fázovému rozhraniu.

Najčastejšie sa vymieňa látka medzi dvoma fázami, ktoré sú v bezprostrednom kontakte. Prestup látky však môže prebiehať aj medzi fázami, ktoré sú oddelené membránou (bunky v živých organizmoch, osmóza, dialýza).

Významnú skupinu difúzných procesov tvoria membránové procesy. Prestup látky nastáva cez membránu, ktorá od seba oddeľuje miešateľné fázy.

V zmesi plynov sa koncentrácie často udávajú pomocou parciálnych tlakov. Pre ideálny plyn platí stavová rovnica:

$$p_i V = n_i R T \quad (7.22)$$

kde

p_i	– parciálny tlak zložky i	(Pa)
V	– objem	(m ³)
n_i	– mólové množstvo zložky i	(mol)
R	– univerzálna plynová konštanta	(J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)

T – teplota (K)

Molárna koncentrácia zložky i v zmesi je definovaná ako podiel počtu molov zložky i k celkovému objemu zmesi:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT} \quad (7.23)$$

Všeobecne následne možno vyjadriť molový podiel zložky i v plynnej fáze:

$$y_i = \frac{c_i}{c} = \frac{p_i}{p} \quad (7.24)$$

kde celkový tlak p je podľa Daltonovho zákona súčet parciálnych tlakov zložiek:

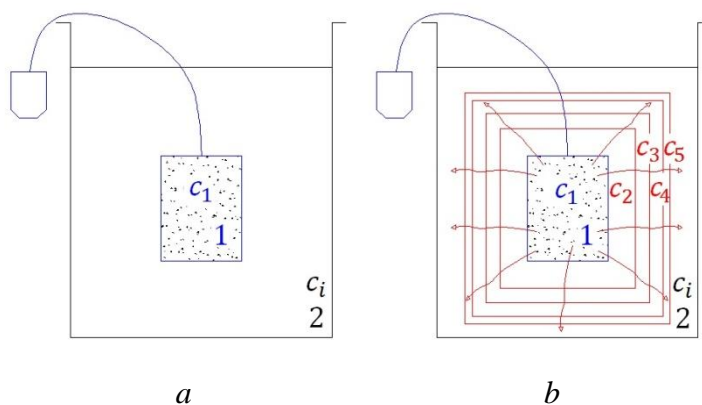
$$p = \sum_{i=1}^N p_i \quad (7.25)$$

V zmesi ideálnych plynov sa molárny podiel y_i rovná objemovému podielu, pretože každý kmol plynu zaujíma za normálnych podmienok objem 22,4 m³.

Hustota zložky A v zmesi (absolútna hmotnostná koncentrácia zložky A) je podiel hmotnosti zložky A v zmesi k celkovému objemu zmesi:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (7.26)$$

Typický prípad difúzneho procesu, s ktorým sa bežne stretávame, je príklad prípravy čaju alebo kávy.



Obr. 7.7. Difúzny proces pri lúhovaní čaju [6]:
 a – koncentrácia čaju v okamihu vloženia vrecúška do vody,
 b – rozloženie koncentračného poľa vo vode po určitej dobe,
 1 – vrecúško čaju, 2 – voda

Do horúcej vody (2) sa vloží vrecúško s čajom (1). Koncentrácia čaju (to znamená aromatických látok a farbiva) vo vrecúšku je c_1 , vo vode je v tomto okamihu koncentrácia čaju $c_i = 0$. Hneď po vložení vrecúška do vody nastane difúzia. Aromatické látky a farbivo sa postupne molekulárnym spôsobom šíria do celého objemu nádoby. Najväčšia koncentrácia je

stále vo vrecúšku a postupne smerom ku stene nádoby klesá. Je to nestacionárny proces, to znamená, že síce platí, že $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5 > c_i$, pričom $c_i = 0$, ale postupne sa hodnota koncentrácie čaju vo vrecúšku znižuje a zvyšujú sa ostatné koncentrácie, včítane koncentrácie c_i , ktorá po určitej dobe bude tiež väčšia ako nula. Potom existuje doba, po ktorej príde k vyrovnaniu všetkých koncentrácií, teda $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_i = c$. Obdĺžniky na obrázku 7.7 označujú myslené oblasti s rovnakou koncentráciou. Tu treba poznamenať, že sú to naozaj len myslené plochy, pretože proces difúzie je spojitý a neexistujú v ňom (pokial' ide o difúzie jednej fázy do druhej, pričom obe sú homogénne) žiadne skokové zmeny.

Difúzia je tiež základ všetkého živého, čo sa nachádza na planéte Zem. Všetky bunky živých organizmov obsahujú membrány a procesy v nich, spojené s prenosom látky.

Ďalším typickým prípadom difúzie je odparovanie kvapalín do inertného plynu. Je to napríklad voda v jazere, ktorá je v kontakte so vzduchom. Molekuly vody sa postupne odparujú a prenikajú do vzduchu, ktorý sa nachádza nad hladinou.

Difúzne procesy sa vyskytujú aj v technickej praxi veľmi často, pretože každá chemická výroba obsahuje aj procesy čistenia surovín, rozdeľovanie zmesí a pod., ktoré využívajú princípy prestupu látok medzi fázami. Difúzne pochody sú špecifické pre chemické inžinierstvo. Majú základný význam:

- pri separácii žiadaných látok homogénnych a heterogénnych sústav; látkové sústavy sú vtedy produktom látkovej premeny dosiahnuteľnej chemickou či biochemickou reakciou v aparáte,
- pri čistení homogénnych a heterogénnych sústav; ako príklad možno uviesť odsírovanie spalín alebo čistenie vody,
- k difúznym procesom patrí tiež destilácia, rektifikácia, absorpcia, exsorpcia, extrakcia, adsorpcia a pod.; tieto procesy budú spomenuté v ďalších kapitolách.

Fyzikálny charakter odporu aj jeho intenzita závisia od hydrodynamického stavu fázy. Na základe tohto sú základné mechanizmy prenosu hmoty nasledujúce:

- **molekulárne mechanizmy** (molekulová difúzia alebo konduktívna difúzia),
- **mechanizmy prenosu hmoty prúdením** (konvektívna difúzia),
- **konvektívny prenos hmoty v blízkosti fázového rozhrania - filmová teória.**

MOLEKULÁRNE MECHANIZMY

Konduktívna (molekulová) difúzia sa uskutočňuje v tuhých látkach, nepohybujúcich sa kvapalinách, nepohybujúcich sa plynch a pod. Je to transport látky podmienený koncentračným spádom, uskutočnený ako dôsledok pohyblivého stavu molekúl.

Rýchlosť molekulovej difúzie pri danom koncentračnom spáde závisí teda od molekulového stavu fázy, t. j. od vlastností transportovanej zložky a prostredia, v ktorom sa uskutočňuje jej premiestňovanie a od teploty a tlaku.

Molekulová difúzia sa môže uskutočňovať v plynnej fáze, kde je tento dej pomerne dobre preskúmaný a dá sa opísať na základe kinetickej teórie plynov. Molekulová difúzia v kvapalinách nie je až tak podrobne preskúmaná.

Molekula látky je priamočiara sa pohybujúca častica, ktorá sa na svojej dráhe zráža s inými časticami, čím sa stále mení rýchlosť a smer jej pohybu. Tento zložitý pohyb molekuly sa

potom odráža v rýchlosti transportu látky, ktorá má malú hodnotu a závisí od tlaku a teploty. Kvantitatívnu stránku molekulovej difúzie pomerne dobre opisuje Maxwelllova – Stefanova teória, podľa ktorej zníženie parciálneho tlaku difundujúcej látky v smere difúzie na úseku jednotkovej dĺžky je v nepohybujúcej sa fáze úmerné relatívnej rýchlosti pohybu molekuly v smere difúzie a súčinu molových koncentrácií látok difundujúcich proti sebe

$$-\frac{\partial p_A}{\partial z} = \beta c_A c_B (u_A - u_B) \quad (7.27)$$

kde

$-\partial p_A$	– zníženie parciálneho tlaku zložky A, difundujúcej v smere osi z	(Pa)
∂z	– vzdialenosť, ktorej odpovedá pokles parciálneho tlaku ($-\partial p_A$)	(m)
β	– koeficient úmernosti	(1)
c_A	– mólovo-objemová koncentrácia zložky A	(mol. m ⁻³)
c_B	– mólovo-objemová koncentrácia zložky B	(mol. m ⁻³)
u_A	– stredná rýchlosť pohybu molekúl zložky A	(m. s ⁻¹)
u_B	– stredná rýchlosť pohybu molekúl zložky B	(m. s ⁻¹)

Ďalšia úprava tejto rovnice závisí od toho, či je výmena látky medzi fázami jednosmerná alebo dvojsmerná.

• **jednosmerná difúzia**

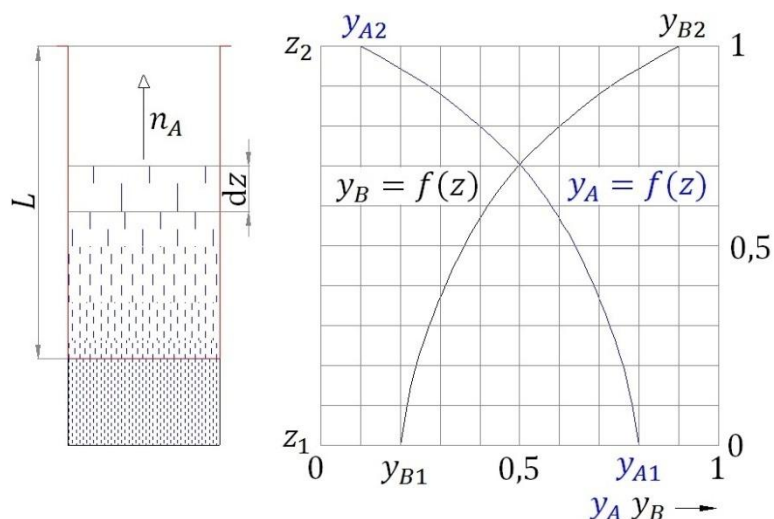
Jednosmerná difúzia je charakteristická napr. pre absorpciu a pre väčšinu difúzných procesov. Uskutočňuje sa vtedy, keď určitá zložka jednej fázy prechádza do druhej fázy, a z tejto do prvej ekvivalentne neprechádza nič. Zložky, ktoré sa nezúčastňujú na výmene medzi fázami sa označujú ako indiferentné.

Jednosmerná difúzia zložky A v nepohyblivej zložke B nastáva v prírode a technickej praxi veľmi často typickým prípadom je odparovanie kvapalín do inertného plynu. Zložka B, ktorá sa na difúzii nezúčastní sa nazýva inert.

$$n_B = 0 \quad (7.28)$$

Pre difúziu vrstvou konečnej hrúbky, pre difúziu napr. v kruhovom potrubí, kde na oboch koncoch má zložka rôzne parciálne tlaky, platí rovnica

$$n_A = \frac{D_{AB} p}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (7.29)$$



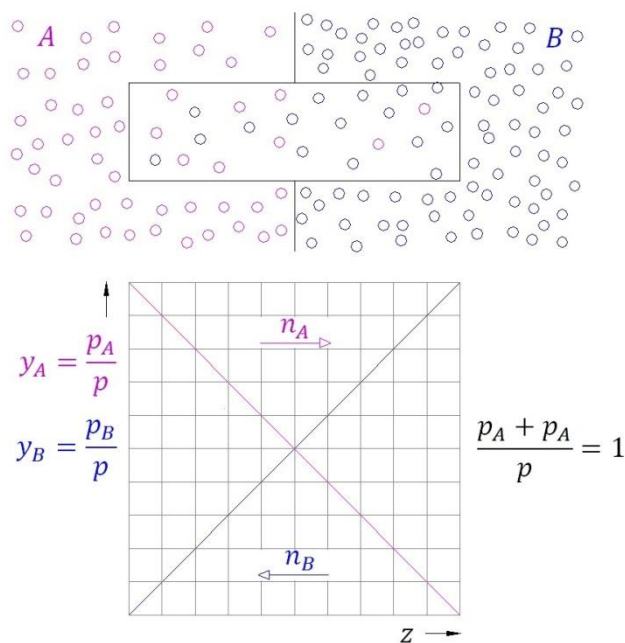
Obr. 7.8. Jednosmerná difúzia [6]

• **dvojsmerná difúzia**

Pri dvojsmernej difúzii (charakteristickej napr. pre rektifikáciu), jedna zložka prechádza z prvej fázy (kvapalnej) do druhej (plynnej) a druhá zložka z druhej fázy do prvej. Difúzia pri dvojsmernej výmene látky býva spravidla ekvimolekulová, lebo množstvo zložky A odvedené z určitého miesta je v tomto mieste nahradené molekulovo ekvivalentným množstvom látky B, difundujúcej v opačnom smere.

V nádobe má priehradkou umiestnenú tak, aby objemy po oboch stranách boli rovnaké. V priehradke je trubica a na oboch koncoch je uzavretá. V priestoroch nádoby sú dva čisté plyny oddelené od seba prepážkou. Celkový tlak i teplota v nádobe je rovnaká, teda v súlade s Avogadrovým zákonom je aj počet molekúl rovnaký.

Ak sa otvorí naraz oba uzávery, nastane jav, ktorý sa nazýva dvojsmerná alebo aj ekvimolekulová difúzia. Množstvo látky A difundujúce z jednej látky do druhej je rovnaké s množstvom látky, ktorá prechádza opačným smerom.



Obr. 7.9. Dvojsmerná difúzia [6]

Pre ekvimolekulovú difúziu platí:

$$n_A + n_B = 0 \quad (7.30)$$

Pre ekvimolekulovú difúziu v plynnej fáze platí:

$$n_B = \frac{D_{AB}}{RT(z_2 - z_1)} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7.31)$$

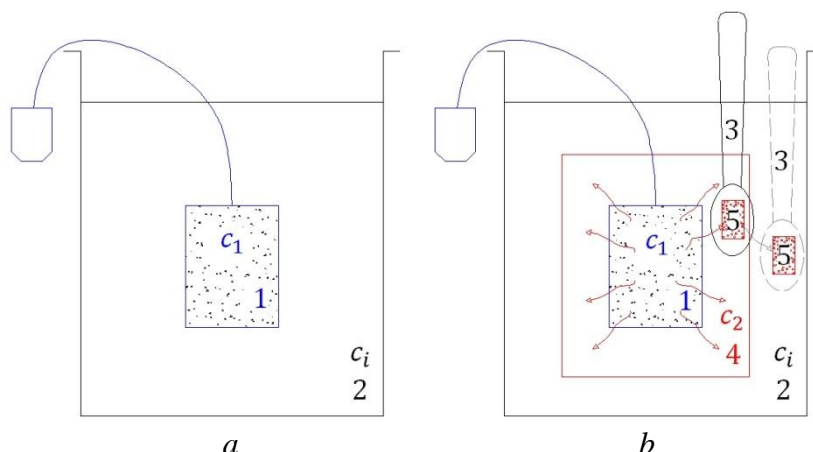
V nepohybujúcej sa fáze je transport látky dejom molekulových rozmerov a uskutočňuje sa ako dôsledok pohybového stavu molekúl.

Prenos látky molekulovou difúziou je možné rozdeliť na:

- **koncentračnú difúziu** – hnacou silou procesu je gradient koncentrácie, alebo všeobecnejšie, gradient chemického potenciálu. Tento mechanizmus prenosu hmoty je najrozšírenejší. Hustota toku sa vyjadruje 1. Fickovým zákonom;
- **termickú difúziu** – hnacou silou termickej difúzie je tepelný gradient. V neizotermnom poli binárnych zmesí sa termická difúzia prejaví tak, že molekuly jednej zložky budú putovať do oblasti s vyššou teplotnou hladinou, molekuly druhej zložky naopak do oblasti s nižšou teplotnou hladinou. Na princípe tohto, tzv. Soretovho javu, pracujú niektoré zariadenia pre separáciu izotopov;
- **tlakovú difúziu** – hnacou silou tlakovej difúzie je tlakový gradient. Efekty tlakovej difúzie sa využívajú pre separáciu zložiek zo zmesí, napr. v niektorých typoch rýchlobežných odstrediviek. Z hľadiska priemyselného využitia nemá výrazný význam;
- **difúziu účinkom vonkajšieho silového pola** inej povahy ako je gravitačné. Toto pole môže byť vytvorené napr. elektricky alebo elektromagneticky. Tento princíp sa uplatňuje v prípadoch, kedy vonkajšie silové pole pôsobí na jednotlivé zložky s rôznym účinkom. Obecným prípadom je difúzia iónov v elektrolytoch.

MECHANIZMY PRENOSU HMOTY PRÚDENÍM

Difúzia prúdením (konvektívna difúzia) sa uskutočňuje v turbulentne prúdiacich plynch a kvapalinách. Je podmienená pohybom tekutiny ako celku, teda objemovým tokom. Riešenie úloh prenosu hmoty predstavuje simultánne riešenie rovníc prenosy hybnosti a hmoty.



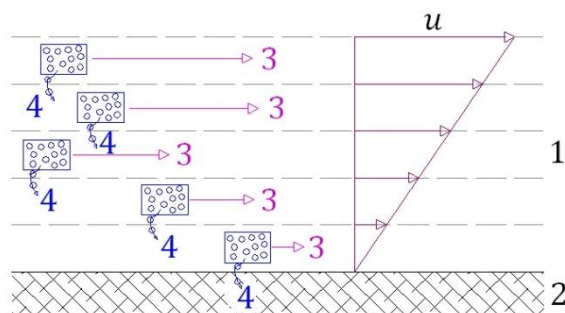
Obr. 7.10. Difúzny proces pri luhovaní čaju s miešaním je typickým prípadom molekulovej difúzie s uplatnením konvektívneho a konduktívneho mechanizmu [6]:
a – koncentrácia čaju v okamihu vloženia vrecúška do vody,
b – rozloženie koncentračného poľa vo vode po určitej dobe,
 1 – vrecúško s čajom o koncentrácii c_1 , 2 – voda, 3 – lyžica

Transport látky v pohybujúcej sa fáze závisí od charakteru toku fázy a aj odpor proti nemu je rôzny, podľa toho, o aký typ toku ide.

- **laminárny tok**

Takáto difúzia nastáva, ak sú hodnoty Reynoldsovoho čísla malé. Pri laminárnom toku sú prúdnice tekutiny navzájom rovnobežné s fázovým rozhraním. Keďže transport látky je kolmý na fázové rozhranie, je potom kolmý aj na prúdnice. Za takýchto podmienok tok fázy nijako nepomáha premiestňovať látku smerom k fázovému rozhraniu a neurýchľuje teda výmenu látok medzi fázami. Transport látky sa uskutočňuje od prúdnice ku prúdnici ako dej molekulových rozmerov. Jeho rýchlosť závisí od koncentračného spádu a veľkosti odporu definovaného rovnako, ako je odpor pri molekulovej difúzii v nepohybujúcej sa fáze. Platia tu tie isté vzťahy ako pri molekulovej difúzii.

Obrázok 7.11 zobrazuje takúto situáciu. Dve fázy (1) a (2) sú vo vzájomnom kontakte. Fáza (2) je nepohyblivá a fáza (1) po nej prúdi v horizontálnom smere. V mieste kontaktu fáz je rýchlosť prúdenia fázy (1) nulová, smerom od fázového rozhrania sa zväčšuje až na hodnotu u . Nech fáza (1) prúdi tak rýchlo, že charakter prúdenia je laminárny. Potom je možné si túto fázu rozdeliť na myslené vrstvy a v nich vybrať myslené kontrolné objemy, v ktorých sa nachádzajú molekuly tejto fázy. Ak je teda režim prúdenia laminárny, potom kontrolné objemy sa posúvajú rýchlosťou (3) odpovedajúcou príslušnej vrstve v horizontálnom smere. Prestup látky z vrstvy do vrstvy, v smere gradientu koncentračného spádu je len molekulový (4).



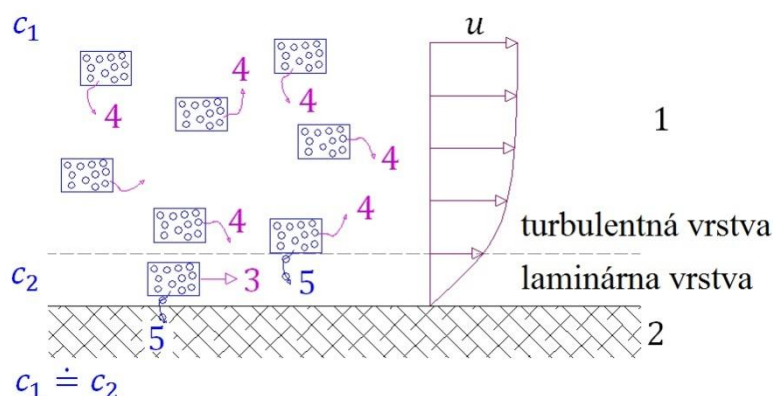
Obr. 7.11. Difúzia v laminárne prúdiacej tekutine [6]:

- 1 – vrstva laminárne prúdiacej tekutiny, 2 – vrstva nepohyblivej tekutiny,
- 3 – smer prúdenia tekutiny v jednotlivých myšlených vrstvách – prúdniciach,
- 4 – molekuly difundujúce k medzifázovému rozhraniu z fiktívnych kontrolných objemov

• **turbulentný tok**

Tu je transport látky a vyrovnávanie koncentračných rozdielov prevažne výsledkom mechanického premiešavania elemntárnych objemov fázy. Podiel molekulevej difúzie na celkovom transporte je nepatrný. Rýchlosť vyrovnávania rozdielov koncentrácií závisí pri turbulentnom toku od intenzity premiešavania fázy, a teda od veľkosti Reynoldsovho čísla. Odpor proti transportu je tým menší, čím je turbulencia toku fázy väčšia. Rýchlosť prestupu látky vo fázach pohybujúcich sa turbulentným tokom je niekoľkonásobne väčšia, ako rýchlosť prestupu látky v nepohybujúcich sa fázach, alebo vo fázach pohybujúcich sa laminárne pozdĺž fázového rozhrania.

Obrázok 7.12 zobrazuje takúto situáciu. Dve fázy (1) a (2) sú vo vzájomnom kontakte. Fáza (2) je nepohyblivá a fáza (1) po nej prúdi v horizontálnom smere. V mieste kontaktu fáz je rýchlosť prúdenia fázy (1) nulová, smerom od fázového rozhrania sa zväčšuje až na hodnotu u . V tesnej blízkosti fázového rozhrania sa vytvorí vrstva laminárne prúdiacej tekutiny. V nej sa kontrolný objem opäť pohybuje len v horizontálnom smere (3) a prestup látky smerom k fázovému rozhraniu sa uskutočňuje na molekulevej úrovni (5). Nad ňou sa nachádza vrstva turbulentne prúdiacej tekutiny. V nej sa kontrolné objemy pohybujú po krivočiarych dráhach (4) – nastáva tu teda intenzívne premiešavanie. Kontrolný objem, ktorý sa dostane až k povrchu laminárnej vrstvy umožní prestup látky na molekulevej úrovni (5) do laminárnej vrstvy.



Obr. 7.12. Difúzia v turbulentne prúdiacej tekutine [6]:

- 1 – vrstva prúdiacej tekutiny, 2 – vrstva nepohyblivej tekutiny
- 3 – smer prúdenia tekutiny v laminárnej vrstve, 4 – smer prúdenia tekutiny s kontrolným objemom v turbulentnej vrstve,
- 5 – molekuly difundujúce k medzifázovému rozhraniu z fiktívnych kontrolných objemov

Transport látky vo fáze sa uskutočňuje nielen vytvorením koncentračného spádu uvedením dvoch fáz do styku, ale napríklad aj účinkom tlakových alebo teplotných gradientov a pod.

- **Nútená konvekcia** – zložka alebo zmes je transportovaná konvektívnym (objemovým) tokom, ktorý je vyvolaný napr. čerpadlom alebo ventilátorom.
- **Prírodná konvekcia** – prenos hmoty sa v tomto prípade uskutočňuje opäť objemovým tokom, ale hnacou silou je gradient hustôt v tekutine.

Prestup látky v turbulentne prúdiacich fázach je oveľa rýchlejší, ako prestup látky molekulovou difúziou, lebo v dôsledku turbulencie sa premiestňuje smerom k fázovému rozhraniu tekutina ako celok a s ňou konvektívne sa aj látka vymieňa cez fázové rozhranie.

Pri prenose hmoty cez fázové rozhranie sa okrem difúzných a konvektívnych mechanizmov vždy uplatňuje fázová rovnováha. Vyjadrenie fázovej rovnováhy vychádza z druhého zákona termodynamiky.

Podľa druhu fáz, medzi ktorými sa uskutočňuje prechod látky, ich delíme na:

- **plyn - kvapalina** (rektifikácia, absorpcia, vlhčenie vzduchu a pod.),
- **kvapalina - kvapalina** (kvapalinová extrakcia),
- **plyn - tuhá fáza** (adsorpcia z plynov, sušenie tuhých materiálov),
- **kvapalina - tuhá fáza** (vylúhovanie, adsorpcia z kvapalín a pod.).

Podľa priebehu a usporiadania sa difúzne pochody delia na:

- **stacionárne** - kontinuálne deje (napr. rektifikácia, absorpcia),
- **nestacionárne** - diskontinuálne deje, látky sa uvedú do styku jednorázovo. Ak sa diskontinuálny proces použije viacnásobne vtedy sú to stupňovité procesy (napr. stupňovitá kvapalná extrakcia).

Pri stacionárnych dejoch môže byť usporiadanie fáz:

- **súprúdne**,
- **protiprúdne**,
- **s krížovým tokom fáz**.

Pri skúmaní týchto procesov sa uvažuje s konduktívnym (molekulárnym) alebo konvektívnym (prúdenie) spôsobom prenosu látky.

KONVEKTÍVNY PRENOS HMOTY V BLÍZKOSTI FÁZOVÉHO ROZHRAŇIA – FILMOVÁ TEÓRIA

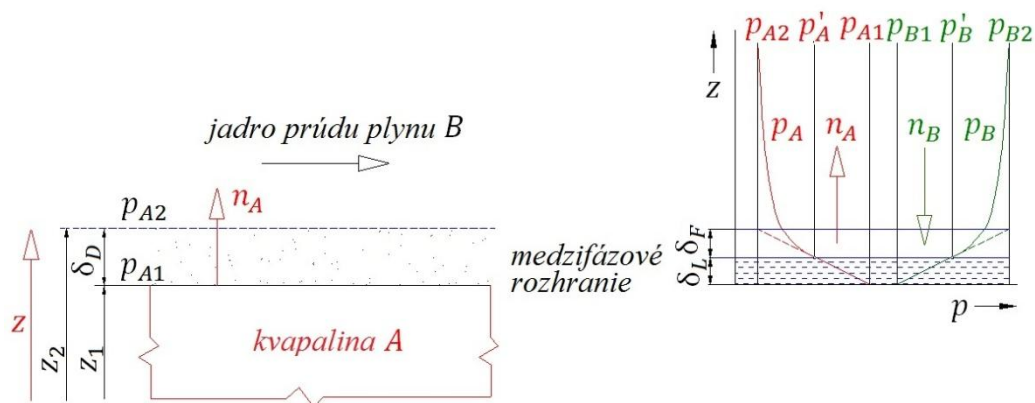
Podľa filmovej teórie difúzných procesov sa predpokladá, že prestup látky cez fázové rozhranie je taký rýchly, že v bezprostrednej blízkosti fázového rozhrania koncentrácia látky dosiahne takmer okamžite rovnovážnu hodnotu. Tento predpoklad sa zakladá na predstave, že fázové rozhranie nekladie prestupu látky nijaký, alebo nepatrný odpor.

Skutočnosť, že na fázovom rozhraní je koncentrácia zložky vymieňanej medzi fázami rovnovážna, a teda závisí len od termodynamického stavu systému, je príčinou vzniku koncentračných rozdielov tejto zložky vo fázach. Rozdiely koncentrácie vo fázach systém vyrovnáva transportom látky v smere klesajúcej koncentrácie, t. j. jej premiestňovaním z miest v ktorých je koncentrácia zložky vyššia, na miesta s nižšou koncentráciou. Výsledkom snáh systému vyrovnáť koncentračné spády je transport látky v jednej fáze smerom k fázovému rozhraniu. Transportom látky vo fázach sa rovnovážne zloženie na fázovom rozhraní ustavične porušuje, súčasne sa však neprestajne obnovuje prestupom látky cez

fázové rozhranie. Výsledkom týchto dejov je výmena látky medzi fázami, pri ktorej za ustáleného stavu množstvo látky privedené v jednej fáze k fázovému rozhraniu sa rovná množstvu tejto látky prevedenému cez fázové rozhranie a množstvu látky odvedenému v druhej fáze od fázového rozhrania.

Filmová teória spočíva na predpoklade, že existuje nemenná vrstvička o hrúbke δ_D na fázovom rozhraní, v ktorej prichádza k transportu hmoty molekulovou difúziou. Hrúbka vrstvy je taká, že presne vyjadruje celkový odpor proti prenosu hmoty medzi fázovým rozhraním a prúdiacou tekutinou. Hrúbka tejto vrstvy závisí od intenzity turbulencie vo fázach, teda závisí od Reynoldsovho čísla. V ustálenom stave musí cez laminárny film molekulárnym spôsobom prestúpiť rovnaké množstvo látky, aké sa privedie konvektívnym spôsobom z jadra prúdu na rozhranie filmu.

Na obrázku 7.13 je uvedený príklad jednosmernej difúzie látky A z kvapaliny do prúdiaceho plynu, ktorý prúdi rovnobežne s hladinou. Podľa filmovej teórie, celý difúzny odpor, ktorý musí prekonať zložka A kým sa dostane z hladiny kvapaliny do jadra prúdu je sústredený vo filme hrúbky δ tesne nad medzifázovým rozhraním. Je to teda myslená dĺžka, ktorá reprezentuje hrúbku stagnantnej vrstvy B takého difúzneho odporu molekulárnym spôsobom, aký je skutočný difúzny odpor konvektívneho a molekulárneho prenosu látky.



Obr. 7.13. Filmová teória – konvektívny prenos hmoty v blízkosti fázového rozhrania [6]

Pre ekvimolekulovú výmenu látky platí vzťah:

$$n_A = \frac{D_{AB}}{RT\delta_D} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7.32)$$

kde

- D_{AB} – difúzny koeficient (difuzivita) zložky A v binárnej zmesi A+B (látkový parameter, ktorý závisí od obidvoch zložiek, je funkciou teploty a tlaku v systéme, vo väčšine získaný empiricky) (m².s⁻¹)
- p_{A1} – parciálny tlak zložky A na medzifázovom rozhraní (Pa)
- p_{A2} – parciálny tlak zložky A v hlavnom prúde fázy (Pa)
- δ_D – hrúbka difúzneho filmu (m)

Hrúbka difúzneho filmu

$$\delta_D = \delta_L + \delta_F \quad (7.33)$$

kde

δ_L – hrúbka laminárneho filmu (m)

δ_F – hrúbka tenkého fiktívneho filmu, ktorý by kládol prestupu látky rovnaký odpor, ako mu kladie turbulentné jadro (m)

V rovnici (7.32) sú známe všetky veličiny. Najzložitejšie je určiť hrúbku difúzneho filmu. Na to sa používajú kritériálne vzťahy získané experimentom.

HNACIA SILA DIFÚZNYCH PROCESOV

Na základe uvedených predstáv možno konštatovať, že rýchlosť difúznych procesov, meraná množstvom látky prevedenej z jednej fázy do druhej cez jednotkovú plochu fázového rozhrania a jednotku času je tým väčšia, čím je rýchlejší jej transport v stykajúcich sa fázach.

Rýchlosť transportu látky závisí od hnacej sily a od odporu proti jej premiestňovaniu z miest s vyššou koncentráciou na miesto s nižšou koncentráciou.

Vo všeobecnosti je hnacou silou transportu látky z jedného miesta na iné miesto vo fáze rozdiel koncentrácií v týchto miestach. Výmena látky medzi fázami bude tým rýchlejšia, čím bude rozdiel v koncentracii látky vo fáze a na fázovom rozhraní väčší, čiže čím bude systém od rovnovážneho stavu vzdialenejší.

Najčastejším prípadom molekulárneho prenosu je koncentračná difúzia, kde hnacou silou prenosu hmoty je koncentračný gradient.

Hustota toku sa vyjadruje 1. Fickovým zákonom:

$$\bar{J}_A = -D_{AB} \nabla x_A \rho \quad (7.34)$$

kde

\bar{J}_A – hustota toku zložky A molekulovou difúziou (vektorová veličina, je kolineárna s gradientom jej koncentracie, plochy konštantnej koncentracie sú kolmé na smer intenzity toku) (kg_A · m⁻² · s⁻¹)

ρ – hustota zmesi v danom mieste súradnicového systému (kg · m⁻³ · s⁻¹)

Vektorový diferenciálny operátor ∇ sa nazýva Hamiltonov operátor a v pravouhlých súradniciach má tvar:

$$\nabla = \vec{\delta}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \vec{\delta}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \vec{\delta}_3 \frac{\partial}{\partial z} \quad (7.35)$$

Ak sa použije pre skalárnu veličinu, tak sa nazýva gradient.

Vzťah (7.34) bol najprv získaný experimentálne a neskôr odvodený aj teoreticky.

ZOZNAM SYMBOLOV

c	– mólovo-objemová koncentrácia	(mol. m ⁻³)
c_i	– mólovo-objemová koncentrácia zložky i	(mol. m ⁻³)
$c_{i,e}$	– koncentrácia zložky i	(1)
i	– zložka	(1)
\bar{J}_A	– hustota toku zložky A molekulovou difúziou (vektorová veličina, je kolineárna s gradientom jej koncentrácie, plochy konštantnej koncentrácie sú kolmé na smer intenzity toku)	(kg _A . m ⁻² . s ⁻¹)
m_i	– hmotnosť zložky i	(kg)
n_i	– mólové množstvo zložky i	(mol)
p	– tlak	(Pa)
p_i	– parciálny tlak zložky i	(Pa)
p_i^0	– tlak nasýtených pár čistej zložky i	(Pa)
p_{ok}	– tlak okolia	(Pa)
u	– rýchlosť	(m. s ⁻¹)
u_i	– stredná rýchlosť pohybu molekúl zložky i	(m. s ⁻¹)
v	– špecifický objem	(m ³ . kg ⁻¹)
x_i	– relatívny mólový zlomok zložky i v kvapalnom stave	(1)
y_i	– relatívny mólový zlomok zložky i v plynnom stave	(1)
z	– dĺžka	(m)
A	– integračná konštanta	(1)
B	– integračná konštanta	(K)
C_i	– koncentrácia zložky i	(1)
D_{AB}	– difúzny koeficient (difuzivita) zložky A v binárnej zmesi A+B	(m ² . s ⁻¹)
H_i	– Henryho konštanta zložky i	(Pa)
K_c	– rovnovážna konštanta	(1)
K_i^0	– rovnovážny rozdeľovací koeficient	(1)
R	– univerzálna plynová konštanta	(J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
T	– teplota	(K)
T_{ok}	– teplota okolia	(K)
T_v	– teplota varu	(K)
V	– objem	(m ³)
X_i	– absolútny mólový zlomok zložky i v kvapalnom stave	(1)
Y_i	– absolútny mólový zlomok zložky i v plynnom stave	(1)
α_{AB}	– relatívna prchavosť zložiek A a B	(1)
β	– koeficient úmernosti	(1)
δ_D	– hrúbka difúzneho filmu	(m)
δ_F	– hrúbka tenkého fiktívneho filmu, ktorý by kládol prestupu látky rovnaký odpor ako mu kladie turbulentné jadro	(m)
δ_L	– hrúbka laminárneho filmu	(m)
$\mu_i^{(g)}$	– chemický potenciál i -tej zložky v plynnej fáze	(J. mol ⁻¹)
$\mu_i^{(l)}$	– chemický potenciál i -tej zložky v kvapalnej fáze	(J. mol ⁻¹)
ρ	– hustota zmesi v danom mieste súradnicového systému	(kg. m ⁻² . s ⁻¹)
ρ_i	– hustota zložky i	(kg. m ⁻³)
$\Delta_{rozp} h_{T,i}$	– diferenciálna rozpúšťacia entalpia zložky i	(J. mol ⁻¹)