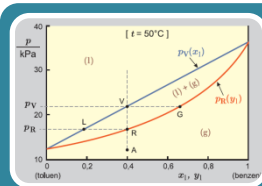


Fázové rovnováhy v dvousložkových systémech:

kapalina–pára (VLE – Vapor–Liquid Equilibrium)

kapalina–kapalina (LLE – Liquid–Liquid Equilibrium)

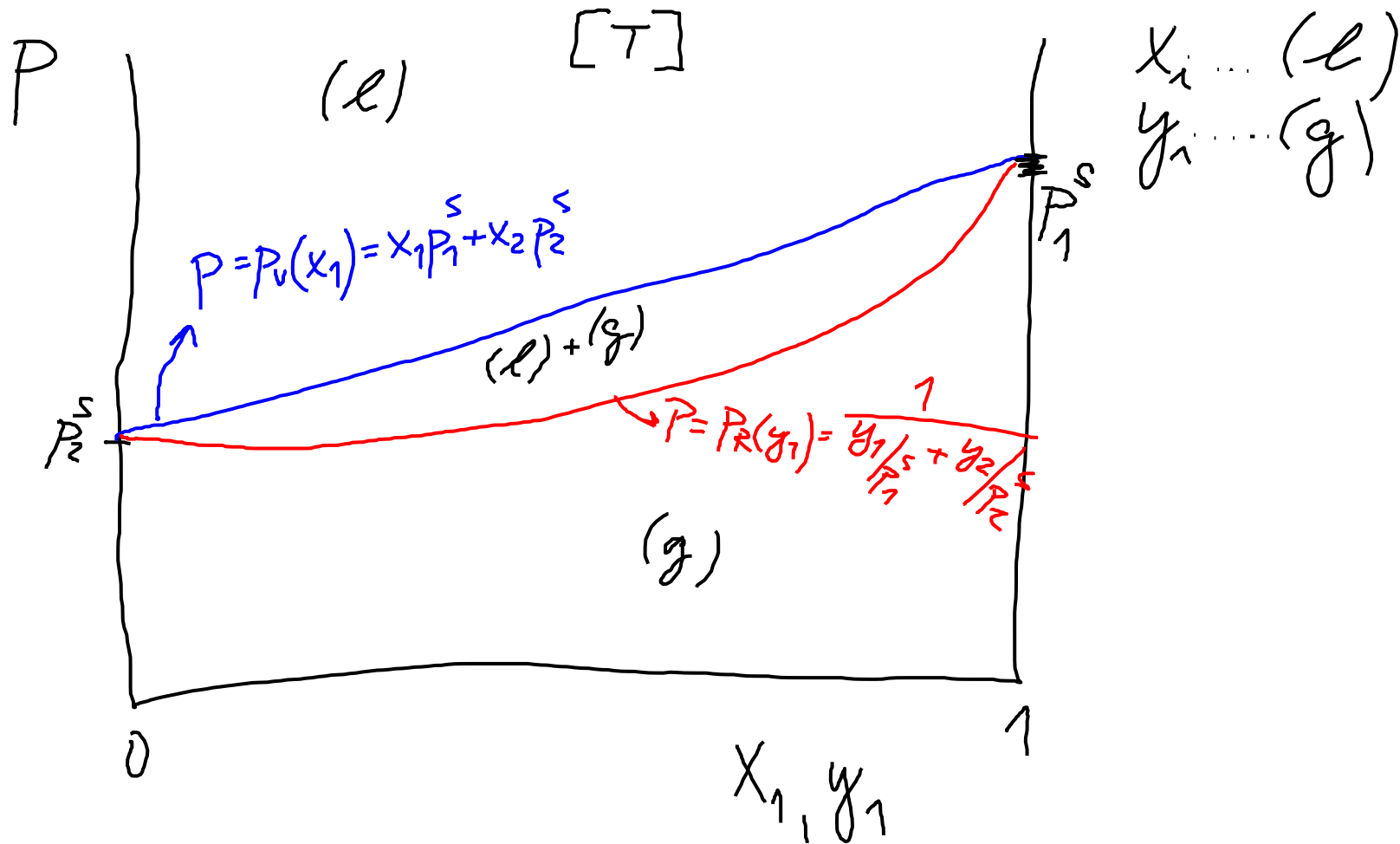
kapalina–plyn (GLE – Gas–Liquid Equilibrium)

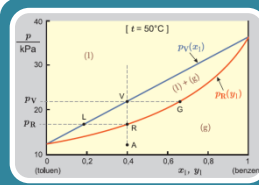


Rovnováha kapalina-pára (VLE)

- Smícháme dvě kapaliny a zjišťujeme složení plynné fáze vzniklé jejich částečným odpařením
- Praxe: destilace

Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-pára v diagramu:





Rovnováha kapalina-pára (VLE)

- Smícháme dvě kapaliny a zjišťujeme složení plynné fáze vzniklé jejich částečným odpařením
- Praxe: destilace

Raoultův zákon:

$$P_i = y_i P = x_i P_i^s$$

Daltonův zákon:

$$P = \sum_i P_i$$

Jejich kombinace (základní vztah pro výpočet rovnováhy kapalina-pára):

$$P = \sum_i P_i = \sum_{i=1}^2 x_i P_i^s = x_1 P_1^s + x_2 P_2^s$$

(pozn.: je to lineární vztah)

Nejběžnější typy výpočtů - ze 4 proměnných (T, p, x_1, y_1) známe 2 a zbylé 2 počítáme:

T, x_1	$\leftrightarrow$	p, y_1
T, y_1	$\leftrightarrow$	p, x_1
T, p	$\leftrightarrow$	x_1, y_1

12. Rovnováha kapalina-pára, výpočet celkového tlaku a složení páry

U směsi hexan(1) + heptan(2) při 70°C vypočítejte tlak a složení parní fáze, která je v rovnováze s kapalnou fází obsahující 50 mol.% hexanu. Předpokládejte platnost Raoultova pro kapalnou fázi a Daltonova zákona pro plynnou fázi. Tlaky nasycených par čistých složek při 70°C jsou:

$$p_1^s = 105,4 \text{ kPa}, p_2^s = 40,5 \text{ kPa}.$$

$$T, x_1 \rightarrow P, y_1$$

$$P = ?$$

$$y_1 = ?$$

$$P = P_v(x_1) = \sum x_i p_i^s = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s = 72,95 \text{ kPa}$$

$$x_1 = x_2 = 0,5$$

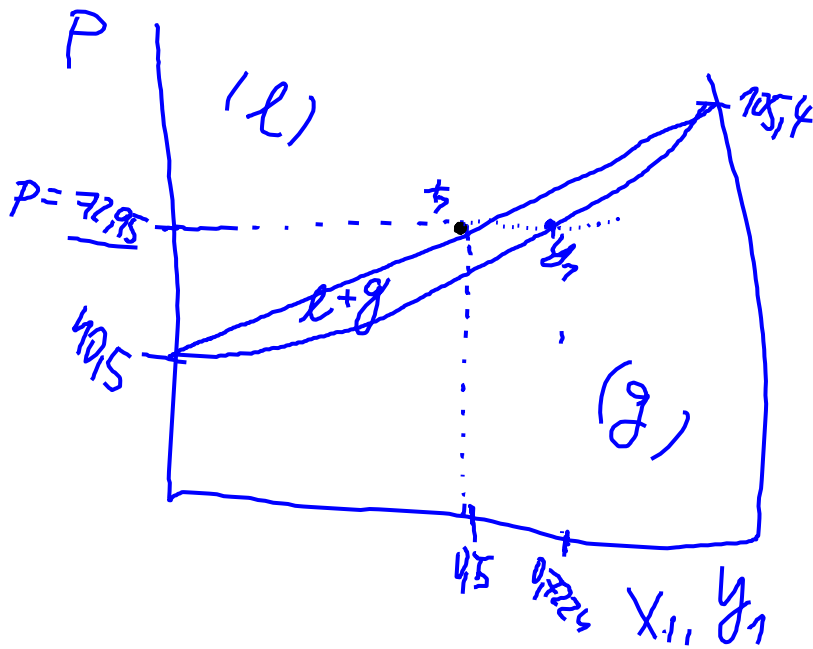
$$\left. \begin{array}{l} p_1^s = 105,4 \\ p_2^s = 40,5 \end{array} \right\} \text{ kPa}$$

Raoult:

$$p_i = y_i P = x_i p_i^s$$

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{P} = \frac{0,5 \cdot 105,4}{72,95} = 0,7229$$

$$y_2 = \frac{x_2 p_2^s}{P} = 1 - y_1 = 0,2776 \Rightarrow 72,29 \text{ mol. \%}$$



Určete rosný tlak a složení kapalně fáze systému benzen(1) + toluen(2) při teplotě 338 K, jestliže parní fáze obsahuje 44 mol.% benzenu. Předpokládejte ideální chování kapalně fáze i parní fáze.

Konstanty Antoineovy rovnice
 $\log_{10} p_i^s = A_i - B_i / (C_i + t)$ [kPa, °C]

Látka i	A_i	B_i	C_i
Benzen	6,019070	1204,68	220,078
Toluen	6,086270	1349,12	219,996

$$T, y_1 \rightarrow P, x_1$$

$$P = P^s(y_1) = ?$$

$$x_1 = ?$$

$$y_1 = 0,44$$

$$y_2 = 0,56$$

$$P_1^s = 10^{\left(A_1 - \frac{B_1}{C_1 + t}\right)} =$$

$$= 10^{\left(6,01907 - \frac{1204,68}{220,078 + 64,85}\right)} = 61,8 \text{ kPa}$$

$$P_2^s = 22,4 \text{ kPa}$$

$$P = P^s(y_1) = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^s} + \frac{y_2}{P_2^s}} = 31,156 \text{ kPa}$$

Raoult: $y_1 P = x_1 P_1^s \Rightarrow x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^s} = \frac{0,44 \cdot 31,156}{61,8} = 0,22 \Rightarrow 22 \text{ mol. \%}$

$$x_2 = \frac{y_2 P}{P_2^s} = 1 - x_1 = 0,78$$

16. Rovnováha kapalina-pára, výpočet složení kapaliny a složení páry

Propan má při teplotě 25°C tlak nasycené páry 941 kPa a butan 242,8 kPa. Kolik propanu musí být v kapalné směsi, aby systém propan(1) + butan(2) při 25°C vykazoval tlak 500 kPa? Jaké složení bude mít parní fáze? Předpokládejte ideální chování kapalné fáze i parní fáze.

$$T, P \rightarrow x_1, y_1$$

prop(1) + but(2)

$$X_1 = 2$$

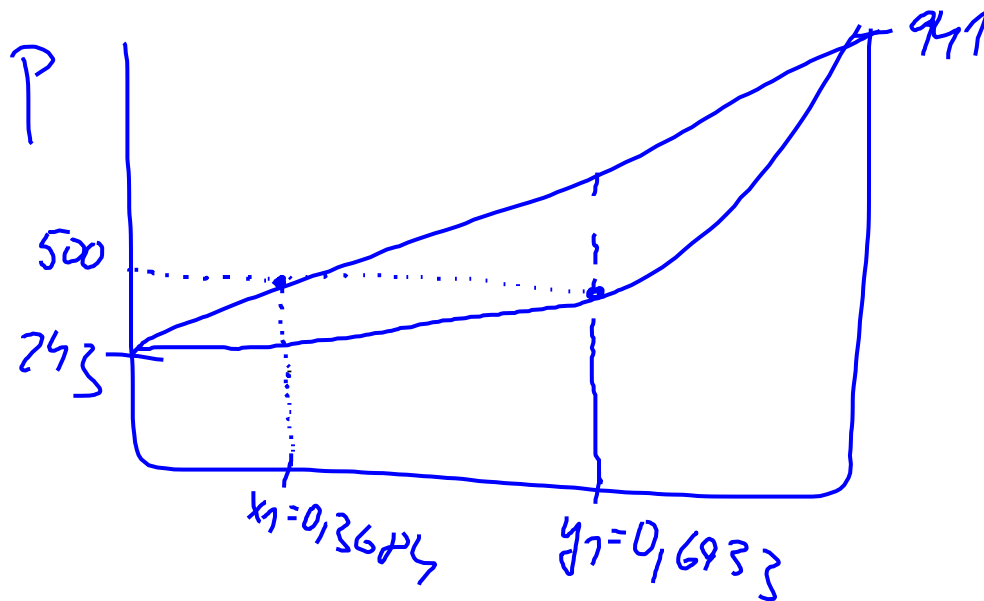
$$P = P_v(x_1) = P_v(y_1) = 500 \text{ kPa}$$

$$P = P_v(x_1) = x_1 P_1^s + x_2 P_2^s = x_1 P_1^s + (1 - x_1) P_2^s = P \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^s}{P_1^s - P_2^s} = 0,3684$$

$$y_1 P = x_1 P_1^s \Rightarrow y_1 = \frac{x_1 P_1^s}{P} = \frac{0,3684 \cdot 941}{500} = 0,6933$$

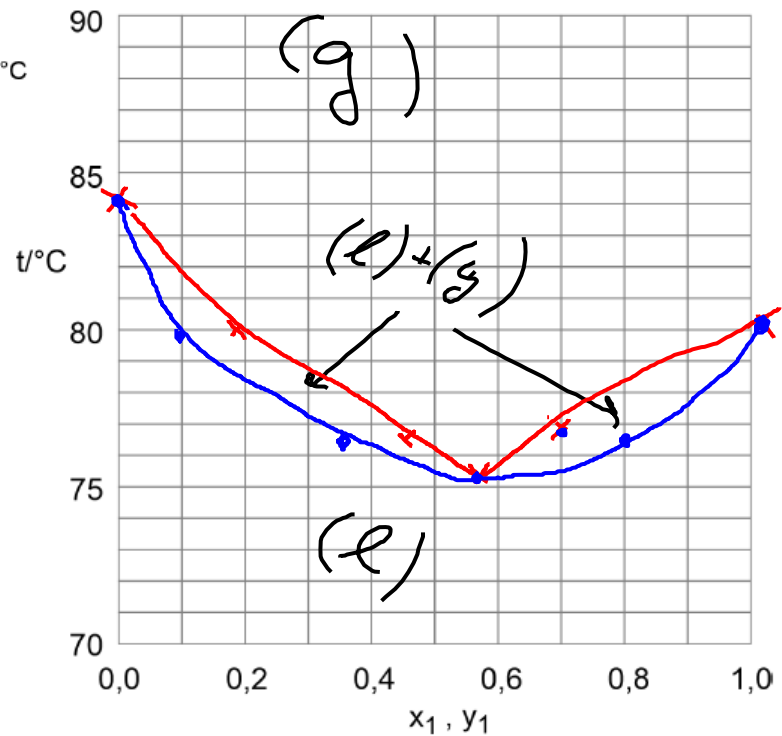
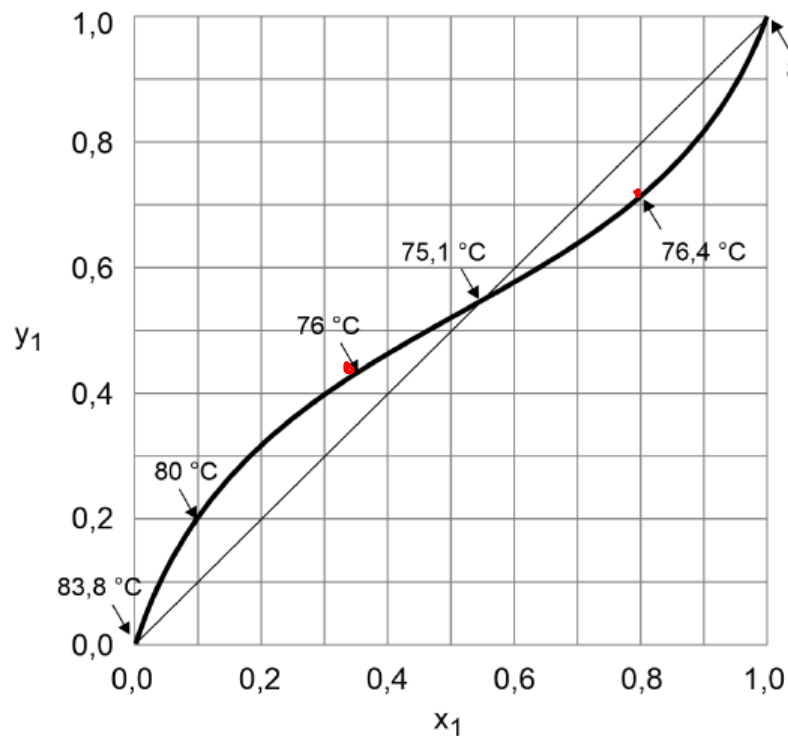
$$y_2 = 0,3067$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0,6316$$

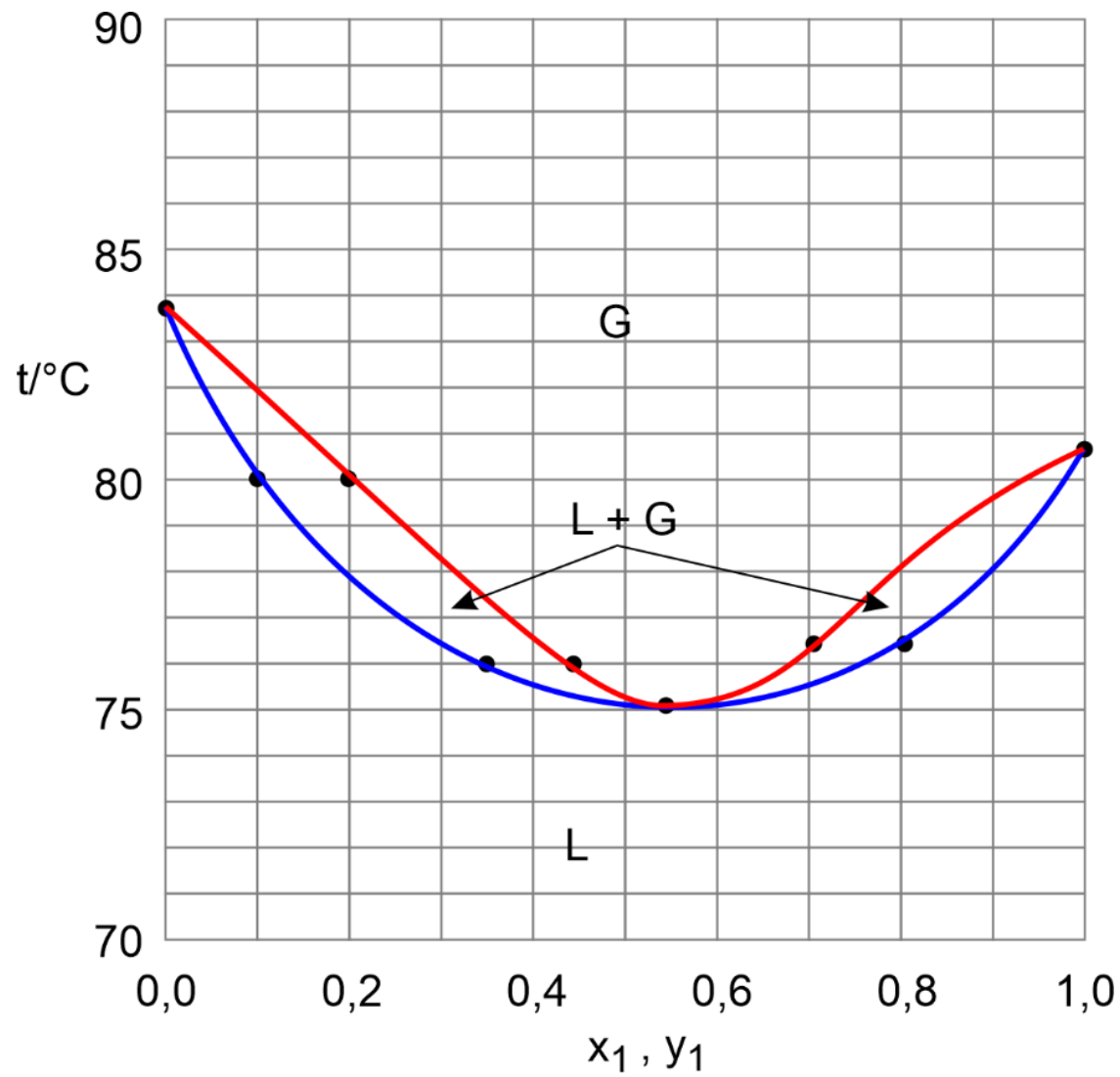


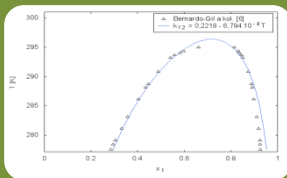
Příklad 7-4

Na obrázku vlevo je uveden y_1 – x_1 diagram rovnováhy kapalina–pára v systému **cyklohexan (1) + 1,2-dichlorethan (2)** za konstantního tlaku $p = 101,3$ kPa. Pro několik bodů je uvedena i rovnovážná teplota varu. Pomocí těchto údajů načrtněte příslušný t – x_1, y_1 diagram. Do jednotlivých oblastí uveďte označení fází. V diagramech také označte azeotropický bod.



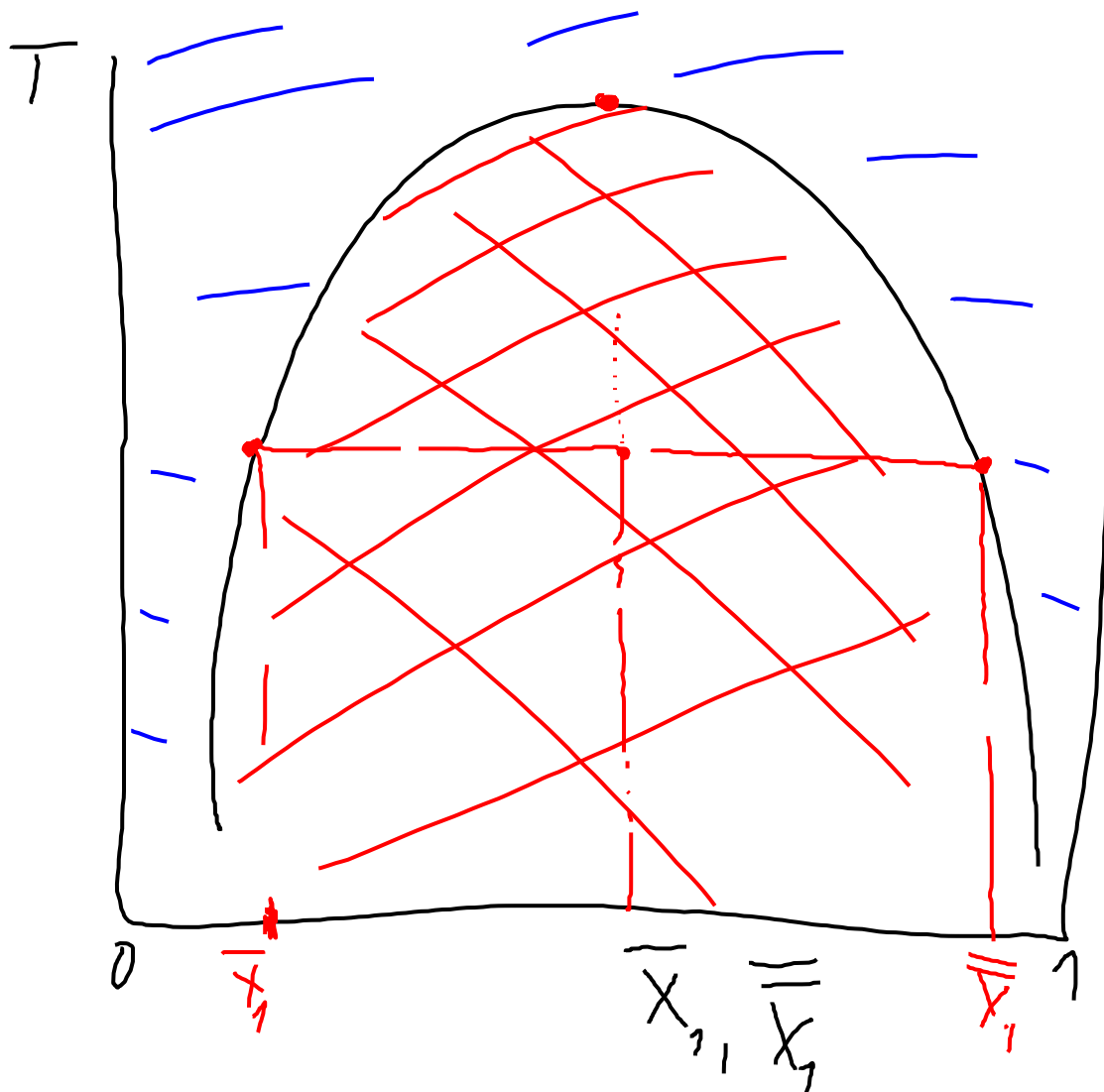
Řešení:



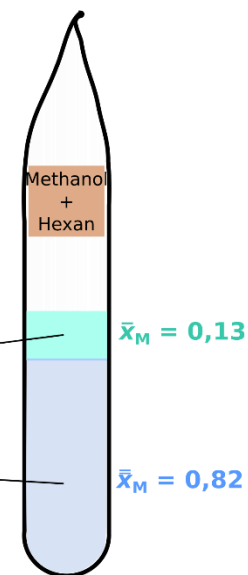
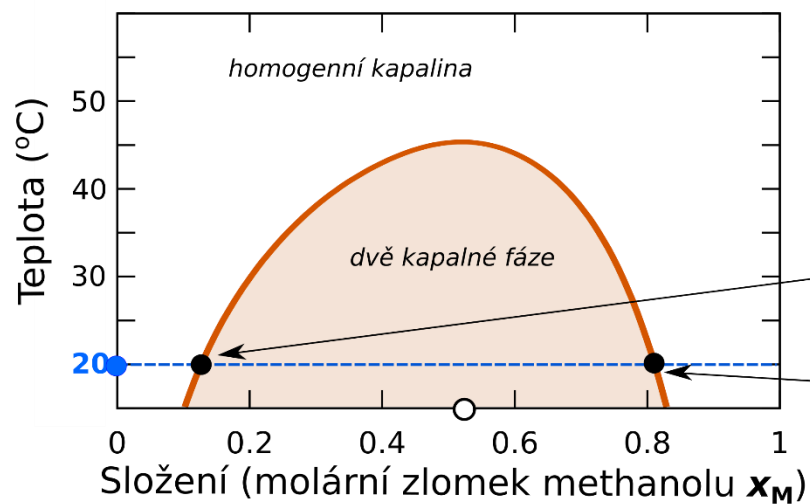


Rovnováha kapalina-kapalina (LLE)

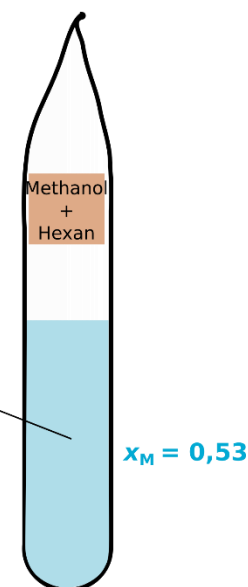
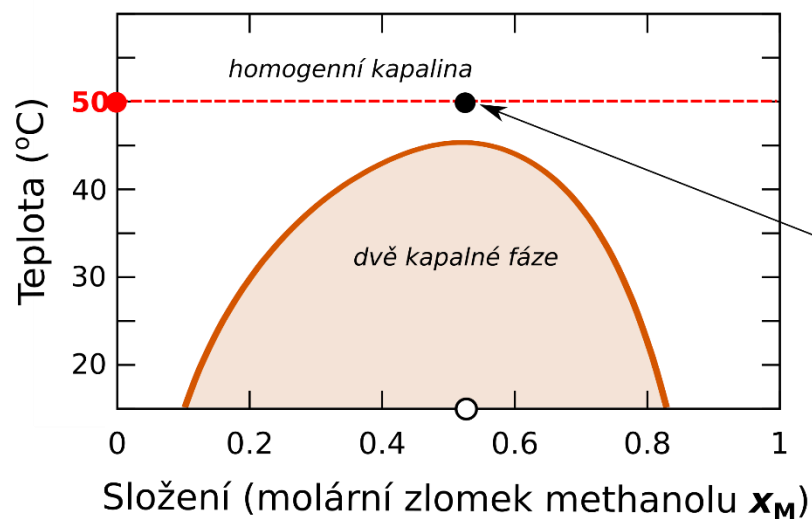
- Kapalné složky se po smíšení rozdělí na dvě (nebo více) kapalných fází různého složení
- Praxe: extrakce



Teplota je nižší než kritická



Teplota je vyšší než kritická



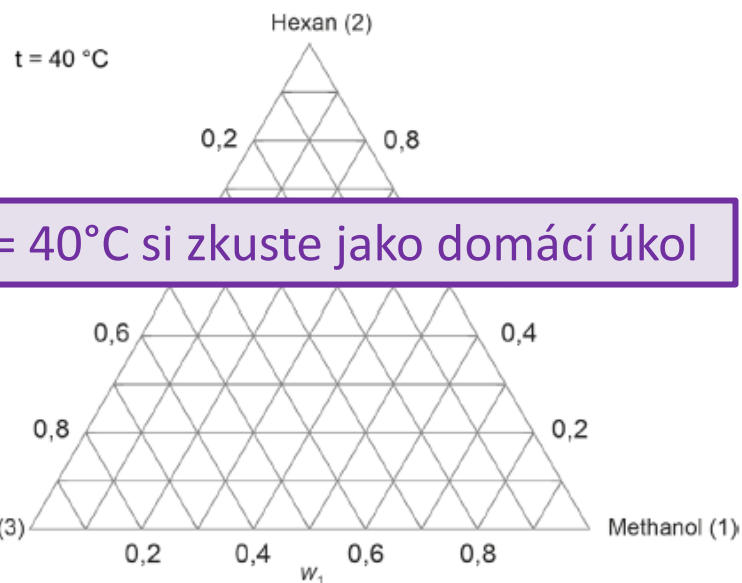
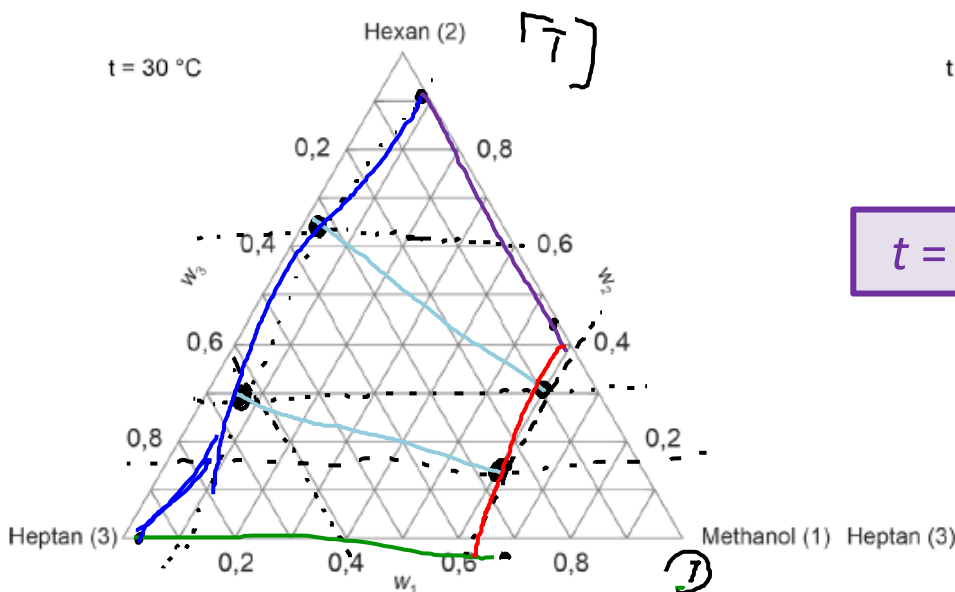
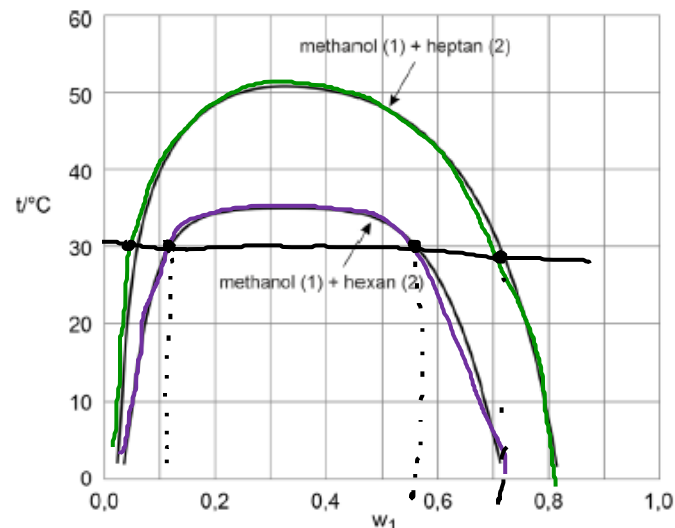
Příklad 7-8

Na obrázku vpravo jsou uvedeny binodální křivky rovnováhy kapalina–kapalina pro systémy **methanol (1) + hexan (2)** a **methanol (1) + heptan (2)**.

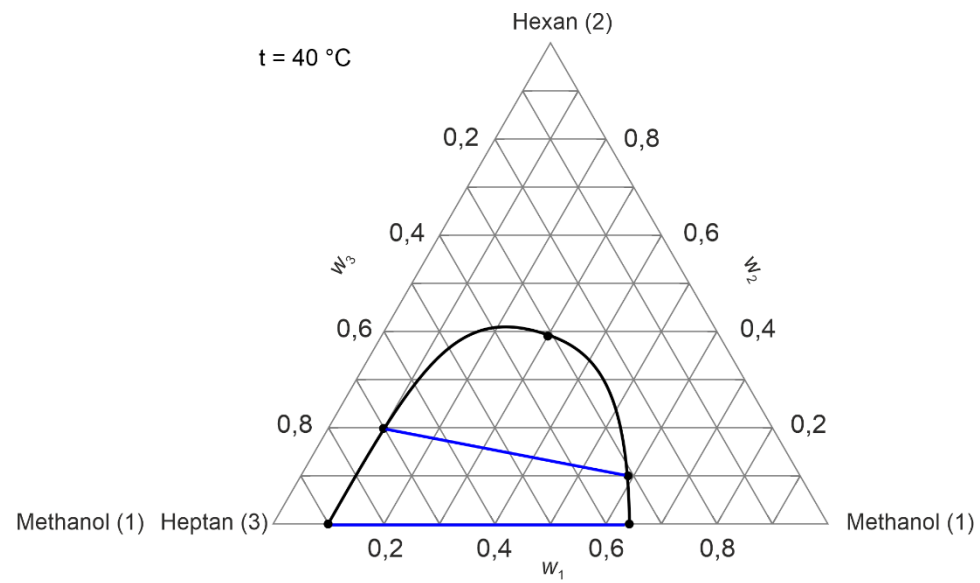
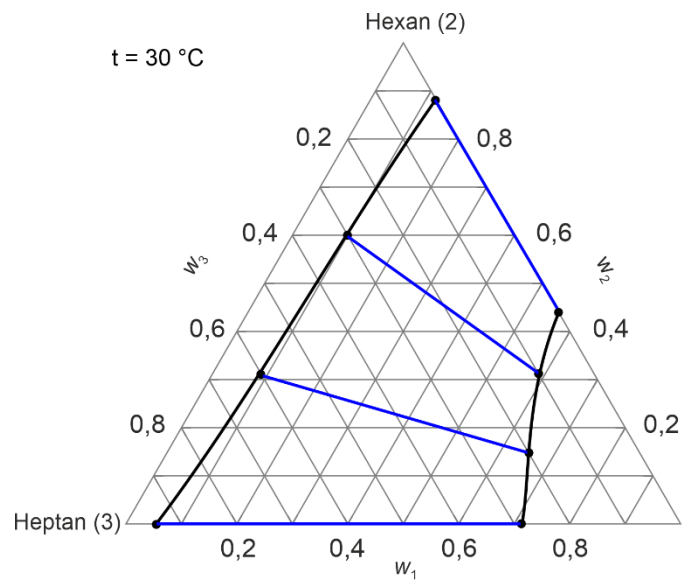
Do trojúhelníkových diagramů znázorňujících systém **methanol (1) + hexan (2) + heptan (3)** při teplotách 30 a 40 °C nakreslete konody z uvedené tabulky a průběh binodálních křivek rovnováhy kapalina–kapalina. (Využijte také data odečtená z obrázku vpravo.)

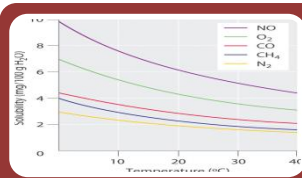
Tabulka: Konody v ternárním systému (hm. zlomky)

t/°C	w ₁ (l ₁)	w ₂ (l ₁)	w ₃ (l ₁)	w ₁ (l ₂)	w ₂ (l ₂)	w ₃ (l ₂)
30	0,09	0,31	0,60	0,65	0,15	0,20
	0,10	0,60	0,30	0,59	0,31	0,10
40	0,10	0,20	0,70	0,59	0,10	0,31
	0,30	0,39	0,31	kritický	bod	



Řešení:





Rovnováha kapalina-plyn (GLE)

- Rozpustnost plynů v kapalinách
- Obvykle nižší hodnoty rozpustností
- Praxe: separace složek ze směsi plynů

Kapalina-*pára* vs. kapalina-*plyn*: některé ze složek (*plyny*) jsou nad svou kritickou teplotou

Příklad: rozpustnost vzdušných složek (O₂, N₂, CO₂) ve vodě

Henryho zákon :

$$P_i = y_i P = x_i K_{H,i}$$

$$[K_H] = [P] = P_a$$

$$K_H = f(T)$$

19. Výpočet Henryho konstanty

Při 25°C se při parciálním tlaku chloru 0,1 MPa v 1 dm³ ethylbenzenu rozpustí 1,66 mol Cl₂. Určete (a) Henryho konstantu Cl₂ a (b) jeho rozpustnost v ethylbenzenu (x_1) při téže teplotě za parciálního tlaku chloru 0,037 MPa. Hustota ethylbenzenu je 0,8626 g cm⁻³, $M_{\text{ethylbenzen}} = 106,17$ g mol⁻¹, $M_{\text{Cl}} = 35,5$ g mol⁻¹,

Cl₂(g) v E.B.

Zkuste si jako domácí úkol

$$(1) P_{\text{Cl}_2}^{(1)} = 0,1 \text{ MPa}$$

$$n_{\text{Cl}_2}^{(1)} = 1,66 \text{ mol}$$

$$V_{\text{EB}} = 1 \text{ dm}^3$$

$$x_{\text{Cl}_2}^{(1)}$$

$$K_{\text{H,Cl}_2}$$

$$(2)$$

$$P_{\text{Cl}_2}^{(2)} = 0,037 \text{ MPa}$$

$$x_{\text{Cl}_2}^{(2)} = ?$$

$$\text{H.z.} \Rightarrow P_{\text{Cl}_2}^{(1)}$$

$$P_{\text{Cl}_2}^{(1)} = x_{\text{Cl}_2}^{(1)} \cdot K_{\text{H,Cl}_2}$$

$$\Rightarrow K_{\text{H,Cl}_2}$$

$$K_{\text{H,Cl}_2} = \frac{P_{\text{Cl}_2}^{(1)}}{x_{\text{Cl}_2}^{(1)}}$$

$$= \frac{0,1}{0,1697}$$

$$= 0,5893 \text{ MPa}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$$

$$x_{\text{Cl}_2}^{(1)} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{EB}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2} + \frac{\rho V}{M}} = \frac{1,66}{1,66 + \frac{0,8626 \cdot 1000}{106,17}} = 0,1697$$

19. Výpočet Henryho konstanty

Při 25°C se při parciálním tlaku chloru 0,1 MPa v 1 dm³ ethylbenzenu rozpustí 1,66 mol Cl₂. Určete (a) Henryho konstantu Cl₂ a (b) jeho rozpustnost v ethylbenzenu (x_1) při téže teplotě za parciálního tlaku chloru 0,037 MPa. Hustota ethylbenzenu je 0,8626 g cm⁻³, $M_{\text{ethylbenzen}} = 106,17$ g mol⁻¹, $M_{\text{Cl}} = 35,5$ g mol⁻¹,

$$(2) \quad P_{\text{Cl}_2}^{(2)} = x_{\text{Cl}_2}^{(2)} \cdot K_{\text{H,Cl}_2}$$

$$x_{\text{Cl}_2}^{(2)} = \frac{P_{\text{Cl}_2}^{(2)}}{K_{\text{H,Cl}_2}} = \frac{0,037}{0,15893} = 0,0628$$

$P_{\text{Cl}_2} \text{ (MPa)}$	0,037	0,1
x_{Cl_2}	0,0628	0,1697

Shrnutí

Rovnováha kapalina-pára:

Raoultův zákon:

$$P_i = y_i P = x_i P_i^s$$

$$P = P_v(x_i) = x_1 P_1^s + x_2 P_2^s$$

$$P = P_R(y_i) = \frac{1}{\frac{y_1}{P_1^s} + \frac{y_2}{P_2^s}}$$

Rovnováha kapalina-plyn:

Henryho zákon: $P_i = y_i P = x_i K_{H,i}$