

Fázová rovnováha kvapalina-para

Podmienka rovnováhy je daná rovnosťou fugacít zložiek v rovnovážnych fázach

$$f_i^g = f_i^l$$

f_i^g, f_i^l – fugacita zložky v kvapalnej resp. plynnej fáze

Matematicky možno túto podmienku zapísať nasledovne:

$$P y_i \varphi_i^g = \gamma_i x_i P_i^\circ \varphi_{i3}^\circ \exp \left[\frac{v_i^{ol}}{RT} (P - P_i^\circ) \right]$$

kde

x_i, y_i – mólové zlomky v kvapalnej resp. plynnej fáze

φ_i^g – fugacitný koeficient i – tej zložky v parnej fáze
pri teplote a tlaku sústavy

γ_i – aktivitný koeficient i – tej zložky v kvapalnom roztoku

P_i° – tlak nasýtenej pary čistej zložky i pri teplote sústavy T

φ_{i3}° – fugacitný koeficient zložky i pri tlaku P_i° a teplote T

v_i^{ol} – mólový objem čistej kvapalnej i – tej zložky pri teplote sústavy T

P – tlak v sústave

R – plynová konštanta

T – teplota sústavy

Spolu s predchádzajúcou rovnicou musia byť splnené aj nasledujúce sumačné podmienky pre zloženia kvapalnej, resp. plynnej fázy:

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

My budeme predpokladať, že v našom prípade rovnovážny systém tvorí reálna kvapalná a ideálna plyná zmes.

Teda môžeme podmienku rovnosti fugacít upraviť do nasledovného tvaru:

$$P y_i = P_i^\circ x_i \gamma_i$$

Úpravou predchádzajúcej rovnice:

$$y_i = K_i x_i$$

kde K_i je rovnovážny koeficient, daný vzťahom

$$K_i = \frac{P_i^\circ y_i}{P}$$

Na výpočet aktivných koeficientov v kvapalnej fáze použijeme Margulesove rovnice

$$\ln y_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})]$$

$$\ln y_2 = x_1^2 [A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21})]$$

parciálne tlaky čistých zložiek môžeme vyjadriť pomocou Antoineových rovníc

$$\log P_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{t + C_i}$$

A_i, B_i, C_i – koeficienty Antoineovej rovnice pre i – tu zložku

t – teplota v °C

Zadanie

Vypočítajte a znázornite rovnovážnu závislosť t - x , y zmesi hexán-toluén pri tlaku 760 Torrov. Zistite teplotu varu pre zmes obsahujúcu 0,2 % hexánu a taktiež teplotu rosného bodu ak obsah hexánu v parách je 0,7 %.

Hodnoty Antoineových konštánt sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

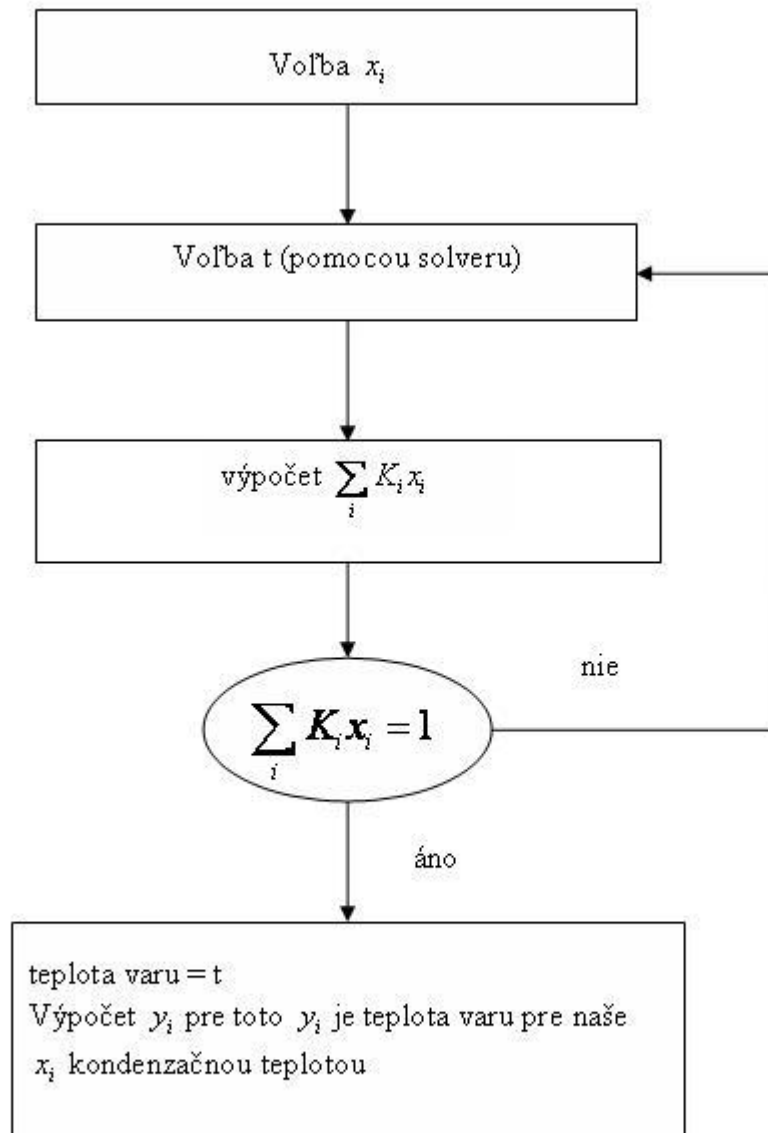
	A	B	C
Hexán	6,87776	1171,53	224,366
Toluen	6,95087	1342,31	219,187

Hodnoty Margulesových konštánt pre systém heptán-toluén sú:

$$A_{12}=0,3397$$

$$A_{21}=0,3443$$

Schéma výpočtu:



Výpočet v Matlabe:

Hlavný program:

```
clear all
close all
clc
global A B C A12 A21 P x_kvapalina
%hexan=1 toulen=2
%
%antoinone konstanty; 1. hodnoty koeficientov su pre hexan .. pre toulen
```

```

A=[6.87776 6.95087];
B=[1171.53 1342.31];
C=[224.366 219.187];
%Margulesove konstanty
A12=0.3397;
A21=0.3443;

%Vypocet teploty varu pri tlaku
P=760;
%nasrel teploty
t_nastrel=100;

%vypocet
presnost=0.05;
%vektor opisujuci ako sa moze menit zlozenie kvapaliny, konkretne molovy
%zlomok hexanu v kvapaline moze byt od 0 po 1 = x_kvap
x_kvap=(0:presnost:1);
%pre kazde zlozenie kvapaliny vypocitame teplotu varu, resp. zodpovedajuce
%zlozenie parnej fazy
for i=1:length(x_kvap)
    %priradenie premennych x_kvapalina(1)=molovy zlomok hexanu v kvapaline
    %x_kvapalina(2)=molovy zlomok toulenu v kvapaline
    x_kvapalina(1)=x_kvap(i);
    x_kvapalina(2)=1-x_kvapalina(1);
    %vypocet teploty varu
    t_graf(i)=fsolve('vedlajsi_teplota_varu',t_nastrel);
    %naloadovanie zlozenia plynu, ktore sme ulozili vo vedlajsom programe
    %vedlajsi_teplota_varu
    load y_plynu
    %priradenie premennej pre sucastnu hodnotu x_kvap(i)
    y_plyn(i)=y_plynu(1);
end

%
%teplota varu pre zlozenie kvapaliny
x_hexan=0.5;
%najdenie teploty varu pre nami pozadovane zlozenie kvapaliny
pol=polyfit(x_kvap,t_graf,4);
%vypis teploty varu
t_varu=polyval(pol,x_hexan)

%
%teplota rosneho bodu pre zlozenie pary
y_hexan=0.5;`
%najdenie teploty rosneho bodu pre nami pozadovane zlozenie plynnje fazy
pol=polyfit(y_plyn,t_graf,4);
%vypis teploty rosneho bodu
t_rosneho_bodu=polyval(pol,y_hexan)

%
%nase vyhratie z grafikou aby nam presne ukazalo, kde je ta teplota (bud
%varu alebo rosneho bodu) pre zvolene zlozenie kvapaliny resp. pary
%nic tazke na pochopenie skor na predstavivost :):):)
%skuste si to, nie je to nic tazke :):):)
%je to iba kreslenie priamok :):):)

```

```
X_t_varu=linspace(0,x_hexan,10);
YY_t_varu=linspace(min(t_graf),t_varu,10);
for i=1:1:length(X_t_varu)
    Y_t_varu(i)=t_varu;
    XX_t_varu(i)=x_hexan;
end

figure
plot(x_kvap,t_graf,y_plyn,t_graf)
title('teplota varu')
xlabel('x(hexan),y(hexan)')
ylabel('teplota')
legend('teplota varu','teplota rosneho bodu')
axis tight
hold on
plot(X_t_varu,
```