

ROVNICE PRE VYJADRENIE FÁZOVÝCH ROVNOVÁH

JAROSLAV DYKYJ

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Úvod

Pre analytické vyjadrenie fázových rovnováh, najmä rovnováh kvapalina—para navrhli rozliční autori také veľké množstvo rovníc, že príslušná literatúra sa stáva neprehľadnou. Preto v poslednom čase sa objavujú pokusy priviesť aspoň časť týchto rovníc na spoločnú základňu. Prvý takýto pokus urobil K. Wohl [16]. Na základe určitých predstáv o dodatkovej mólovej voľnej zmiešavacej entalpii odvodil rovnicu, ktorá udáva vzťah medzi aktívnym koeficientom zložky a zložením roztoku. Pritom ukázal, že doteraz používané rovnice, napríklad rovnica Margulesova [9], van Laarova [7], Scatchard—Hamerova [13] sú osobitným prípadom novej, všeobecnejšej rovnice. Najnovšie navrhol E. Hála [4] čiste empirický rozvoj pre vzťah medzi relatívnou prchavosťou a zložením roztoku. Dokázal, že napríklad rovnica Prahlova [11], Clarkova [1], Mayova a Lewisova [8], Wallova [15], ďalej rovnice C. B. Kretschnera a Wiebého [6], J. H. Spinera, B. C. Y. Lu a W. F. Graydona [14] sa dajú odvodiť z jeho rovnice. Napriek tomu ostáva ešte dosť početná skupina rovníc, ktoré sa doteraz nepodarilo zahrnúť ani do Wohlovej alebo Hálovej rovnice a vytvoriť z nich samotnú skupinu rovníc.

V tejto práci sa pokúsime ukázať, že okrem rovníc, ktoré zhrnul Wohl, možno do tej istej skupiny zaradiť niektoré ďalšie rovnice. Ďalej ukážeme, v čom sa líši Hálova rovnica od Wohlovej rovnice.

Úprava Wohlovho rozvoja

Základom Wohlovej rovnice je určitá predstava o dodatkovej mólovej voľnej zmiešavacej entalpii [16], ktorú autor vyjadruje ako funkciu zloženia zmesi. Wohlov rozvoj pre dodatkovú entalpiu binárnej zmesi môžeme napísať v tvare

$$\frac{\Delta G^E}{2,303 RT (q_1 x_2 + q_2 x_1)} = \binom{2}{1} a_{12} z_1 z_2 + \binom{3}{1} a_{112} z_1^2 z_2 + \binom{3}{2} a_{122} z_1 z_2^2 + \dots +$$

000 456
16. 1962

$$+ \binom{m}{1} \frac{a_{11} \dots a_{12} z_1^{m-1} z_2}{m-1} + \binom{m}{m-1} \frac{a_{122} \dots a_{22} z_1 z_2^{m-1}}{m-1} \quad (1)$$

V rovnici (1) z_1 a z_2 sú tzv. efektívne objemové zlomky zložiek 1 a 2:

$$z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{a} \quad z_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2},$$

kde q_1 a q_2 sú tzv. efektívne mólové objemy zložiek. Na rozdiel od parciálnych mólových objemov považuje Wohl efektívne mólové objemy za konštantné, t. j. nezávislé od koncentrácie. Veličiny q_1 a q_2 sú preto empirickými konštantami rovnice (1).

a_{12} , a_{112} , a_{122} atď. sú konštanty, ktoré majú vyjadrovať mieru interakcie v jednotlivých skupinách molekúl. Koeficient a_{12} je mierou interakcie medzi dvojicami molekúl, koeficienty a_{112} a a_{122} medzi trojicami atď. Čísla, priradené jednotlivým koeficientom, súvisia s počtom kombinácií, ktoré môže vytvoriť každá skupina molekúl. V prípade binárnych sústav možno napríklad vytvoriť dve rozličné trojice: 2 molekuly prvého druhu + 1 molekula druhého druhu a 1 molekula prvého druhu + 2 molekuly druhého druhu. Prvá trojica môže dať tieto kombinácie: 112, 121 a 211. Všetky tieto kombinácie považuje

Wohl za rovnocenné, preto pred koeficientom a_{112} stojí číslo $\binom{3}{1} = 3$

Ak v rovnici (1) volíme dostatočne veľké m , zahrnuje rovnica nielen interakciu medzi susednými molekulami, ale aj silové pôsobenie určitej molekuly na vzdialenejšie molekuly. Z röntgenových spektier kvapalných roztokov vyplýva, že štruktúra roztokov, najmä ak jednou zložkou je polárna látka, je veľmi zložitá a že nestačí uvažovať silové pôsobenie napríklad len dvoch susedných molekúl. Pri roztokoch, kde možno očakávať väčšie odchýlky od Raoultovho zákona, bolo by potrebné uvažovať aj členy, ktoré vyjadrujú interakciu početnejších skupín molekúl.

Z výrazu pre úhrnnú, resp. mólovú dodatkovú zmiešavaciu voľnú entalpiu možno derivovaním podľa n_1 , resp. podľa n_2 vypočítať aktivitné koeficienty zložiek:

$$\log \gamma_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\Delta G^E}{2,303 RT} \right)_{T,P,n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left[(n_1 + n_2) \frac{\Delta G^E}{2,303 RT} \right]_{T,P,n_2} \quad (2)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{\partial}{\partial n_2} \left[(n_1 + n_2) \frac{\Delta G^E}{2,303 RT} \right]_{T,P,n_1} \quad (2a)$$

Ak do rovnice (2), resp. (2a) dosadíme namiesto mólovej dodatkovej zmiešavacej voľnej entalpie Wohlov rozvoj [1], dostaneme rovnicu, ktorá udáva závislosť logaritmu aktivitného koeficienta zložky od zloženia roztoku.

Aby bolo možné rovnicu (1) derivovať podľa n_1 , resp. n_2 , nahradíme na ľavej strane rovnice x_1 a x_2 výrazmi:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{a} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

a na pravej strane rovnice dosadíme:

$$z_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{n_1 q_1}{n_1 q_1 + n_2 q_2} \quad z_2 = \frac{n_2 q_2}{n_1 q_1 + n_2 q_2}$$

Dosadením a ďalšou úpravou napokon dostaneme:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta G^E}{2,303 RT} (n_1 + n_2) &= \frac{\Delta G^E}{2,303 RT} = \binom{2}{1} a_{12} \frac{n_1 q_1 \cdot n_2 q_2}{n_1 q_1 + n_2 q_2} + \binom{3}{1} a_{112} \frac{(n_1 q_1)^2 n_2 q_2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2} + \\ &+ \binom{3}{2} a_{122} \frac{n_1 q_1 \cdot (n_2 q_2)^2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2} + \quad + \binom{m}{m-1} a_{122 \dots 2} \frac{n_1 q_1 \cdot (n_2 q_2)^{m-1}}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^{m-1}} \end{aligned}$$

Odtiaľ

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 &= \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \binom{2}{1} a_{12} q_1 \frac{(n_2 q_2)^2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2} + \\ &+ \binom{3}{1} a_{112} q_1 \frac{2 n_1 q_1 \cdot (n_2 q_2)^2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^3} + \binom{3}{2} a_{122} q_1 \frac{(n_2 q_2)^2 (n_1 q_1 + n_2 q_2)}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^3} + \quad + \\ &+ \binom{m}{m-1} a_{122 \dots 2} \frac{(n_2 q_2)^{m-1} [n_2 q_2 - (m-2)n_1 q_1]}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^m} \end{aligned} \quad (4)$$

Analogicky

$$\begin{aligned} \log \gamma_2 &= \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \binom{2}{1} a_{12} q_2 \frac{(n_1 q_1)^2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^2} + \\ &+ \binom{3}{1} a_{112} q_2 \frac{(n_1 q_1)^2 \cdot (n_1 q_1 - n_2 q_2)}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^3} + \binom{3}{2} a_{122} q_2 \frac{(n_1 q_1)^2 \cdot n_2 q_2}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^3} + \quad + \\ &+ \binom{m}{m-1} a_{122 \dots 2} q_2 \frac{(m-1)(n_1 q_1)^2 (n_2 q_2)^{m-2}}{(n_1 q_1 + n_2 q_2)^m} \end{aligned} \quad (4a)$$

Vo všetkých členoch rovnice (4) a (4a) sa vyskytujú činitelia:

$$\frac{n_1 q_1}{n_1 q_1 + n_2 q_2} \quad \text{resp.} \quad \frac{n_2 q_2}{n_1 q_1 + n_2 q_2}$$

ktorých môžeme nahradiť výrazmi:

$$\frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}, \quad \text{resp.} \quad \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

Dostaneme tak vzťah medzi logaritmom aktívneho koeficienta zložky a mólovým zlomkom:

$$\log \gamma_1 = \binom{2}{1} a_{12} q_1 \frac{(x_2 q_2)^2}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^2} + \quad (5)$$

$$\log \gamma_2 = \binom{2}{1} a_{12} q_2 \frac{(x_1 q_1)^2}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^2} + \quad (5a)$$

Ak pravú stranu rovnice (5), resp. (5a) uvedieme na spoločného menovateľa, ak nahradíme $x_2 = 1 - x_1$ a zlúčime v čitateli členy, ktoré obsahujú premennú x_1 s rovnakým exponentom, dostaneme výraz, ktorý môžeme skrátene napísať:

$$\log \gamma_1 = \frac{q_1}{[q_2 + (q_1 - q_2)x_1]^m} \{ \alpha'_0 + \alpha'_1 x_1 + \quad + \alpha'_m x_1^m \} \quad (6)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{q_2}{[q_2 + (q_1 - q_2)x_1]^m} \{ \beta'_2 x_1^2 + \beta'_3 x_1^3 + \dots + \beta'_m x_1^m \} \quad (6a)$$

Koeficienty $\alpha'_0, \alpha'_1, \dots, \beta'_2, \beta'_3$ atď. sú funkciami veličn q_1, q_2 a koeficientov medzi-molekulovej interakcie a_{12}, a_{112} atď., napríklad:

$$\alpha'_0 = q_2^m \left[\binom{2}{1} a_{12} + \binom{3}{2} a_{112} + \binom{4}{3} a_{1122} + \dots + \binom{m}{m-1} a_{\underbrace{122 \dots 2}_m} \right]$$

Rovnice (6), resp. (6a) sú všeobecným tvarom Wohlovej rovnice. Zavedením rozličných zjednodušujúcich predpokladov možno z nich odvodiť napríklad Margulesovu, van Laarovu alebo Scatchard—Hammerovu rovnicu [5]. Všetky tieto rovnice udávajú vzťah medzi aktivitnými koeficientami zložiek a zložením roztoku.

V praxi sú často výhodnejšie rovnice, ktoré neudávajú závislosť aktivitných koeficientov, ale závislosť relatívnej prchavosti α od zloženia.

Ak plynná fáza je ideálna, môžeme písať:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{x_2}{x_1}, \quad (7)$$

kde P_1 a P_2 je parciálny tlak príslušnej zložky. Pre neideálne roztoky platí:

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^\circ \quad (8)$$

(P_i° — tlak čistej zložky i). Preto

$$\alpha = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (9)$$

Logaritmovaním (9) dostaneme:

$$\log \alpha = \log \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} + \log \gamma_1 - \log \gamma_2 \quad (10)$$

Ak do rovnice (10) dosadíme výrazy pre logaritmy aktivitných koeficientov (6) a (6a), ktoré vyplývajú z Wohlovho rozvoja, dostaneme:

$$\log \alpha = \log \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} + \frac{q_1(\alpha'_0 + \alpha'_1 x_1 + \dots + \alpha'_m x_1^m) - q_2(\beta'_2 x_1^2 + \beta'_3 x_1^3 + \dots + \beta'_m x_1^m)}{q_2 + (q_1 - q_2)x_1^m} \quad (11)$$

alebo

$$\log \alpha = \log \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} + \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_m x_1^m}{b_0' + b_1' x_1 + \dots + b_m' x_1^m} \quad (12)$$

kde

$$\alpha_k = \alpha_k q_1 - \beta'_k q_2$$

$$b_k = \binom{m}{k} q_2^{m-k} (q_1 - q_2)^k$$

Pri izotermických rovnováhach je pomer tlakov čistých zložiek takmer konštantný

$$\log \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = K$$

Novú konštantu K môžeme zlúčiť s výrazom pre pomer aktivitných koeficientov a dostaneme:

$$\begin{aligned} \log \alpha &= \frac{K(b'_0 + b'_1 x_1 + \dots + b'_m x_1^m) + \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_m x_1^m}{b'_0 + b'_1 x_1 + \dots + b'_m x_1^m} = \\ &= \frac{\alpha'_0 + \alpha'_1 x_1 + \dots + \alpha'_m x_1^m}{b'_0 + b'_1 x_1 + \dots + b'_m x_1^m} \end{aligned} \quad (13)$$

kde

$$\alpha'_k = \alpha_k + K b'_k$$

Ak čitateľa aj menovateľa rovnice (13) vydelíme koeficientom α'_0 , dostaneme rozvoj pre relatívnu prechovosť v konečnej forme:

$$\log \alpha = \frac{1 + a_1 x_1 + \dots + a_m x_1^m}{b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_m x_1^m}, \quad (14)$$

kde

$$a_k = \frac{\alpha'_k}{\alpha'_0}, \quad b_k = \frac{b'_k}{\alpha'_0}$$

Diskusia o rovnici (14)

Koeficienty čitateľa rovnice (14) sú funkciami konštant, ktoré vyjadrujú interakciu v jednotlivých skupinách molekúl a efektívnych mólových objemov q_1 a q_2 . Počet týchto konštant prevyšuje počet koeficientov v čitateli, preto koeficienty a_k od seba nezávisia. V menovateli sú koeficienty funkciami Wohlových efektívnych mólových objemov, ktoré Wohl považuje za konštantné. Preto pri binárnych zmesiach od seba nezávisia len koeficienty

$$b_0 = \frac{q_2^m}{\alpha'_0} \quad \text{a} \quad b_1 = m \frac{q_2^{m-1}(q_1 - q_2)}{\alpha'_0}$$

Všetky ďalšie koeficienty b_k súvisia s koeficientami b_0 a b_1 vzťahom

$$b_k = \binom{m}{k} \frac{q_2^{m-k}(q_1 - q_2)^k}{\alpha'_0} = \binom{m}{k} \frac{b_1^k}{m^k} b_0$$

Keby sme však v rovnici (14) nahradili efektívne mólové objemy parciálnymi, ktoré sú funkciami koncentrácie, môžu sa stať nezávislými aj všetky koeficienty menovateľa.

Delením čitateľa rovnice (14) menovateľom dostaneme nekonečný rad:

$$\log \alpha = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 + \dots \quad \text{in inf.}, \quad (15)$$

kde napríklad:

$$A_0 = \frac{1}{b_0} \quad A_1 = \frac{a_1 b_0 - b_1}{b_0^2} \quad A_2 = \frac{b_0(a_2 b_0 - b_2) - b_1(a_1 b_0 - b_1)}{b_0^3} \quad \text{atď.}$$

Rovnica (15) je totožná s rozvojom, ktorý navrhol B. F. Dodge [2]:

$$\alpha = \exp(b + 2cx_1 + 3dx_1^3 + \dots) \quad (16)$$

Je zrejmé, že

$$A_0 = \mu b, \quad A_1 = 2\mu c, \quad A_2 = 3\mu d \quad \text{atd.},$$

kde μ je modul pre prevod dekadických logaritmov na prirodzené.

Veľmi blízko k Wohlovmu rozvoju je aj Redlich—Kisterova rovnica [12]. Redlich a Kister navrhli pre logaritmus pomeru aktivitných koeficientov rozvoj

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left\{ x_1(1 - x_1) [b + c(2x_1 - 1) + d(2x_1 - 1)^2 + \dots] \right\}, \quad (17)$$

kde $b, c, d,$ sú empirické konštanty. Po derivácii môžeme pravú stranu rovnice (17) upraviť na tvar polynómu v x_1 ; napríklad Redlich—Kisterovu rovnicu s tromi konštantami môžeme upraviť takto:

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = (b - c + d) + (-2b + 6c - 10d)x_1 + (-6c + 24d)x_1^2 - 16dx_1^3 \quad (18)$$

Analogický výraz možno odvodiť z Wohlovho rozvoja. Z rovnice (12) vyplýva:

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_m x_1^m}{b'_0 + b'_1 x_1 + \dots + b'_n x_1^n} \quad (19)$$

Ak delíme čitateľa menovateľom, prejde pravá strana rovnice (19) v polynóm

$$\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = A'_0 + A'_1 x_1 + A'_2 x_1^2 + \dots \quad (20)$$

čo je analogon Redlich—Kisterovej rovnice. Rozdiel medzi rovnicou (20) a Redlich—Kisterovou rovnicou (18) je len v tom, že polynóm (20) má všetky koeficienty $A'_0, A'_1,$ od seba nezávislé, zatiaľ čo n -členná Redlich—Kisterova rovnica má len $(n - 1)$ nezávislých empirických koeficientov. V rovnici (18) možno napríklad koeficient pri x_1^3 vypočítať z prvých troch koeficientov.

Pre vyjadrenie fázových rovnováh dvojzložkových sústav navrhol E. Hála [4] empirický rozvoj:

$$\alpha = \frac{1 + a_{11}x_1 + a_{12}x_1^2 + \dots + a_{1m}x_1^m}{a_{21} + a_{22}x_2 + a_{23}x_2^2 + \dots + a_{2n}x_2^n} \quad (21)$$

Ak dosadíme do menovateľa $x_2 = 1 - x_1$, môžeme rozvoj napísať aj takto:

$$\alpha = \frac{1 + a_1 x_1 + \dots + a_m x_1^m}{b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_n x_1^n} \quad (22)$$

kde

$$b_0 = \sum_{k=0}^n a_{2k}, \quad b_1 = - \sum_{k=1}^n \binom{k}{1} a_{2k}, \quad b_{n-1} = (-1)^{n-1} \sum_{k=n-1}^n \binom{k}{n-1} a_{2k},$$

$$b_n = (-1)^n a_{2n}$$

Ako vidieť, Hálov rozvoj (22) má mnoho spoločného s rovnicou (14). Formálny rozdiel medzi obidvoma rovnicami je najmä v tom, že na ľavej strane Hálovho rozvoja je α a nie $\log \alpha$, ako je to v prípade rovnice (14). Okrem toho volil Hála v čitateli a v menovateli polynómy rôzneho stupňa, keďže v rovnici (14) sú polynómy rovnakého stupňa. Pri praktických výpočtoch je tento rozdiel bezpodstatný, koeficienty obidvoch rovníc sú empirickými koeficientami, ktoré sa počítajú z experimentálnych údajov. Keďže experimentálne údaje sú približné čísla, voľba počtu členov v čitateli a v menovateli je ľubovoľná a závisí od presnosti, s akou chceme reprodukovať experimentálne hodnoty. Pre praktické účely môžeme preto považovať pravú stranu obidvoch rovníc za rovnakú. Na rozdiel od Hálovho rozvoja je rovnica (14) odvodená z určitej fyzikálnej predstavy o dodatkovej voľnej zmiešavacej entalpii.

Záver

Hálov rozvoj a rovnice, ktoré sa dajú odvodiť z Wohlovho rozvoja pre dodatkovú voľnú zmiešavaciu entalpiu, zhrnújú prakticky všetky rovnice, ktoré sa používajú na analytické vyjadrenie fázových rovnováh, najmä rovnováh kvapalina—para. Existujú, pravda, rovnice, ktoré sa nedajú zahrnúť do niektorej z diskutovaných skupín. Príkladom môže byť Norrish—Twiggova rovnica [10], ktorá však nemá všeobecnú platnosť: podľa údajov samotných autorov nehodí sa pre sústavy, kde jednou zložkou je voda. Okrem toho sa na niekoľkých príkladoch ukázalo [3], že Norrish—Twiggova rovnica nemá nijaké prednosti pred Hálovou rovnicou.

Rovnica (22) a rovnica (14) zhrnújú teda prakticky všetky rovnice. Z praktického hľadiska by bolo veľmi zaujímavé zistiť, ktorá z obidvoch rovníc lepšie reprodukuje experimentálne údaje, pretože presnosť reprodukcie pokusných údajov závisí nielen od počtu konštánt v rovnici, ale aj od tvaru funkcie.

Symbols

ΔG^E — úhrnná dodatková voľná zmiešavacia entalpia

ΔG^E — mólová dodatková voľná zmiešavacia entalpia

n_1, n_2 — počet mólov zložky 1, 2

- P_1, P_2 — parciálny tlak zložiek 1, 2 nad roztokom
 P_1^*, P_2^* — tlak pár čistých zložiek 1, 2
 q_1, q_2 — efektívne mólové objemy zložiek 1, 2
 R — plynová konštanta
 T — absolútna teplota
 x_1, x_2 — mólové zlomky zložiek 1, 2
 z_1, z_2 — efektívne objemové zlomky zložiek 1, 2
 α — relatívna prchavosť
 γ_1, γ_2 — aktivitné koeficienty zložiek 1, 2

Súhrn

Z Wohlovho rozvoja pre dodatkovú voľnú zmiešavaciu entalpiu sa odvodila rovnica, ktorá udáva vzťah medzi relatívnou prchavosťou a zložením binárneho systému. Dokázalo sa, že z Wohlovho rozvoja možno odvodiť nielen Margulesovu, van Laarovu a Scatchard—Hammerovu rovnicu, ale aj rovnicu Dodgeovu a s určitým obmedzením i Redlich—Kisterovu.

Rovnica pre relatívnu prchavosť, odvodená z Wohlovho rozvoja, je formálne blízka Hálovej rovnici. Prave strany obidvoch rovníc sú prakticky rovnaké a predstavujú zlomok, kde v čitateli a v menovateli sú polynómy v x_1 . Na ľavej strane Hálovej rovnice je relatívna prchavosť α , kým v rovnici, odvodenej z Wohlovho rozvoja, je $\log \alpha$.

Prakticky všetky rovnice pre vyjadrenie fázových rovnováh, najmä rovnováhy kvapalina—para sa dajú alebo odvodiť z Wohlovho rozvoja pre dodatkovú voľnú zmiešavaciu entalpiu, alebo sú osobitným prípadom Hálovej rovnice. Preto tieto rovnice môžeme rozdeliť do dvoch veľkých skupín.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВЫРАЖЕНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

ЯРОСЛАВ ДИКИЙ

Исследовательский институт для петрохимии в Новаках

Из ряда Воля для дополнительной свободной энтальпии смешения было выведено уравнение, которое определяет соотношение между относительной летучестью и составом бинарного система. Было показано, что из ряда Воля можно вывести не только уравнения Маргулеса, Ван-Лаара и Скэтчард—Гамера, но тоже уравнение Доджа а с определенным ограничением тоже уравнение Редлих—Кистера.

Уравнение для относительной летучести, выведенное из ряда Воля формально близкое уравнению Галя. Правые стороны обоих уравнений практически равны и представляют собой дробь, где в числителе и в знаменателе находятся полиномы в x_1 . На левой стороне уравнения Галя относительная летучесть α , пока что в уравнении, отведенном из ряда Воля находится $\log \alpha$.

Практически, все уравнения для выражения фазовых равновесий, особенно равновесия жидкость—пар, можно вывести из ряда Воля для дополнительной свободной энтальпии смешивания или же они являются особым случаем уравнения Галя. Эти уравнения возможно потому разделить на две великие группы.

Поступило в редакцию 2. 11. 1960 г.

GLEICHUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG
DER PHASENGLEICHGEWICHTE

JAROSLAV DYKYJ

Forschungsinstitut für Petrochemie

Aus der Wohlschen Entwicklung für die zusätzliche freie Mischungsenthalpie wurde eine Gleichung abgeleitet, welche die Beziehung zwischen der relativen Flüchtigkeit und der Zusammensetzung des binären Systems angibt. Es wurde gezeigt, dass sich aus der Wohlschen Entwicklung nicht nur die Margulesche, die van Laarsche und die Scatchard—Hamersche Gleichung ableiten lassen, sondern auch die Dodgesche, und — mit einer gewissen Einschränkung — auch die Redlich—Kistersche Gleichung.

Die Gleichung für die relative Flüchtigkeit, abgeleitet aus der Wohlschen Entwicklung, ist formal nahe zur Hålschen Gleichung. Die rechten Seiten beider Gleichungen sind praktisch gleich und stellen einen Bruch dar, in welchem im Zähler und im Nenner Polynome in x_1 stehen. Auf der linken Seite der Hålschen Gleichung steht die relative Flüchtigkeit α , während in der von der Wohlschen Entwicklung abgeleiteten Gleichung der Ausdruck $\log \alpha$ steht.

Praktisch lassen sich alle Gleichungen für die Darstellung der Phasengleichgewichte, namentlich die Gleichgewichte Flüssigkeit—Dampf, entweder von der Wohlschen Entwicklung für die zusätzliche freie Mischungsenthalpie ableiten, oder sie stellen einen besonderen Fall der Hålschen Gleichung dar. Man kann deshalb diese Gleichungen in zwei grosse Gruppen einteilen.

In die Redaktion eingelangt den 2. 11. 1960

LITERATÚRA

1. Clark A. M., Trans. Faraday Soc. *41*, 718, 738 (1945). — 2. Dodge B. F., *Chemical Engineering Thermodynamics*, New York 1944, 554. — 3. Dykyj J., Paulech J., Klúčovský P., Chem. zvesti *12*, 543 (1958). — 4. Hála E., Chem. listy *51*, 406 (1957). — 5. Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O., *Rovnováha kvapalina—pára*, Praha 1955, 46 n. — 6. Kretschner C. B., Wiebe R., J. Am. Chem. Soc. *71*, 1793, 3176 (1949). — 7. Van Laar J. J., Z. physik. Chem. *185*, 35 (1929). — 8. Mayo F. R., Lewis F. H., J. Am. Chem. Soc. *66*, 1594 (1944). — 9. Margules M., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturwiss. Kl. II, *104*, 1243 (1895). — 10. Norrish R. S., Twigg G. H., Ind. Eng. Chem. *46*, 201 (1954).
11. Prahl W. H., Ind. Eng. Chem. *43*, 1767 (1951). — 12. Redlich O., Kister A. T., Ind. Eng. Chem. *40*, 345 (1948). — 13. Scatchard G., Hamer W. J., J. Am. Chem. Soc. *57*, 1805 (1935). — 14. Spinner J. H., Lu B. C. Y., Graydon W. F., Ind. Eng. Chem. *48*, 147 (1956). — 15. Wall F. T., J. Am. Chem. Soc. *66*, 2050 (1944). — 16. Wohl K., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. *42*, 215 (1946).

Do redakcie došlo 2. 11. 1960

Adresa autora:

Dr. inž. Jaroslav Dykyj, Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.