

9. Fázová rovnováha jednozložkových sústav

Stav jednozložkovej sústavy je určený len dvoma stavovými veličinami (napr. teplotou a tlakom). Zloženie sústavy je nemenné, pretože mólový zlomok c_i^n sa vždy rovná jednej.

Jednozložková sústava môže byť jedno-, dvoj- a trojfázová. Jednofázová sústava podľa Gibbsovho fázového pravidla má dva stupne voľnosti (sústava bi-variantná), to znamená, že dve stavové veličiny (teplota a tlak) možno nezávisle meniť bez toho, aby sa zmenil počet fáz sústavy. V sústave s jednou zložkou v jednej fáze neexistuje žiadny vzťah medzi stavovými veličinami. Trojfázová sústava nemá ani jeden stupeň voľnosti (sústava nonvariantná), takže v tomto prípade neexistuje nezávislá stavová veličina (stav vyjadrený trojným bodom na obr. 3.1). V dvojfázovej sústave, ktorá má jeden stupeň voľnosti (sústava monovariantná), možno jednej nezávisle premennej stavovej veličine jednoznačným spôsobom priradiť druhú stavovú veličinu.

9.1 TLAK NASÝTENEJ PARY ČISTEJ LÁTKY

Všeobecná podmienka fázovej rovnováhy pre viaczložkovú trojfázovú sústavu podľa rovnice (4.7-15) je

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}$$

Pre jednozložkovú sústavu s dvoma fázami podmienka rovnováhy je

$$g^I = g^{II} \quad (9.1-1)$$

pretože chemický potenciál zložky je totožný s jej mólovou volnou entalpiou.

Z rovnice (9.1-1) vyplýva

$$dg^I = dg^{II}$$

a po dosadení z rovnice (4.2-7) pre 1 mol látky dostaneme

$$-s^I dT^I + v^I dP^I = -s^{II} dT^{II} + v^{II} dP^{II} \quad (9.1-2)$$

Pretože v rovnováhe sú teplota a tlak v oboch fázach rovnaké, z jedného rovnovážneho stavu do druhého možno prejsť iba tak, že sa v oboch fázach zmení teplota a tlak o rovnakú hodnotu, t.j.

$$dP^I = dP^{II} \quad \text{a} \quad dT^I = dT^{II}$$

Úpravou rovnice (9.1-2) potom dostaneme

$$(v^{II} - v^I)dP = (s^{II} - s^I)dT$$

prípadne

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{II} - s^I}{v^{II} - v^I} \quad (9.1-3)$$

čo je diferenciálnym vyjadrením kritéria fázovej rovnováhy (9.1-1).

Pri rovnovážnom stave výmena látky medzi fázami je vratná. Ak sa vymení 1 mol látky medzi fázou I a II, zmení sa mólový objem sústavy o diferenciu $v^{I \rightarrow II} = v^{II} - v^I$ a mólová entalpia o rozdiel

$$s^{II} - s^I = \Delta s^{I \rightarrow II} = \frac{Q^{I \rightarrow II}}{n \cdot T} = \frac{\Delta h^{I \rightarrow II}}{T}$$

kde $\frac{Q}{n} = \Delta h$ je skupenské teplo rovnovážnej fázovej premeny I \rightarrow II (latentné teplo).

Po dosadení do rovnice (9.1-3) dostaneme Clapeyronovu rovnicu.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h^{I \rightarrow II}}{\Delta v^{I \rightarrow II} \cdot T} \quad (9.1-4)$$

Clapeyronova rovnica udáva závislosť tlaku od teploty pre sústavu v rovnováhe s 1 zložkou a 2 fázami. Možno je napísať pre sústavu

kvapalina - para
(vyparovanie)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta v_{\text{vyp}}^h}{T \Delta v^{l \rightarrow g}} \quad (\Delta v^{l \rightarrow g} = v^g - v^l) \quad (9.1-5)$$

tuhá látka - kvapalina
(topenie)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta t_{\text{top}}^h}{T \Delta v^{s \rightarrow l}} \quad (\Delta v^{s \rightarrow l} = v^l - v^s) \quad (9.1-6)$$

tuhá látka - plyn
(sublimácia)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}^h}{T \Delta v^{\text{s} \rightarrow \text{g}}} \quad (\Delta v^{\text{s} \rightarrow \text{g}} = v^{\text{g}} - v^{\text{s}}) \quad (9.1-7)$$

kde Δ_{vyp}^h je skupenské teplo vyparovania (výparné teplo),
 Δ_{top}^h - skupenské teplo topenia,
 Δ_{sub}^h - skupenské teplo sublimácie.

Diferencie Δv sú rozdiely mólových objemov látky zúčastnených fáz.

Clapeyronovu rovnicu na vyparovanie upravil ďalej Clausius tým, že zaviedol tieto zjednodušujúce predpoklady

- $\Delta v^{\text{l} \rightarrow \text{g}} = v^{\text{g}} - v^{\text{l}} \approx v^{\text{g}}$ - mólový objem látky v kvapalnej fáze je voči mólovému objemu v parnej fáze zanedbateľný;
- $v^{\text{g}} = \frac{RT}{P}$ - pre parnú fázu platí stavová rovnica ideálneho plynu (platí len pri nižších tlakoch a vysokých teplotách).

Po dosadení do Clapeyronovej rovnice (9.1-5) dostal Clausius vzťah

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vyp}}^h}{R} \cdot \frac{P}{T^2} \quad (9.1-8)$$

ktorý nazývame Clausiova-Clapeyronova rovnica.

Podobne ako rovnicu na vyparovanie, môžeme zjednodušiť aj Clapeyronovu rovnicu (9.1-7) na sublimáciu. Pretože

$$\Delta v^{\text{s} \rightarrow \text{g}} = v^{\text{g}} - v^{\text{s}} \approx v^{\text{g}} = \frac{P}{RT}$$

rovnica (9.1-7) sa zjednoduší na tvar

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}^h}{R} \cdot \frac{P}{T^2} \quad (9.1-9)$$

Takéto zjednodušenie nemožno uskutočniť v rovnici (9.1-6), pretože pri topení v^{s} v porovnaní s v^{l} nemožno zanedbať.

Na ďalší výpočet Clausiova-Clapeyronova rovnicu upravíme

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (9.1-10)$$

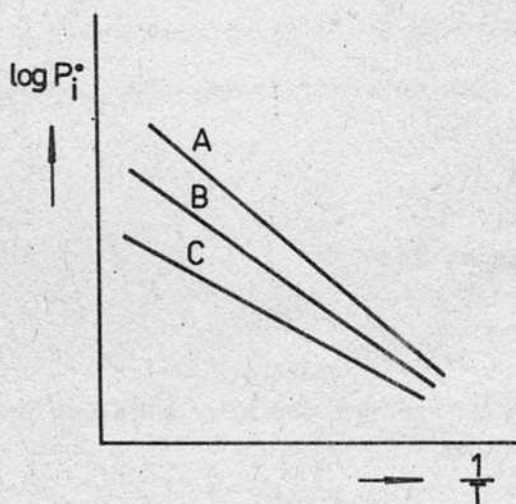
V menšom rozsahu teplôt sa výparné teplo príliš nemení, môžeme teda predpokladať, že $\Delta_{\text{výp}}^h$ je konštantné, takže rovnicu (9.1-10) možno jednoducho integrovať

$$\ln P^0 = \frac{-\Delta_{\text{výp}}^h}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konšt.} \quad (9.1-11)$$

alebo vyjadriť dekadickým logaritmom

$$\log P^0 = \frac{-\Delta_{\text{výp}}^h}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst.} \quad (9.1-12)$$

Závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty definovaná touto rovnicou sa v semilogaritmickej súradniciach ($1/T, \log P^0$) zobrazí ako priamka, tak ako je to vyznačené na obr. 9.1. Závislosť P^0 od T je exponenciálna krivka (obr. 9.2).

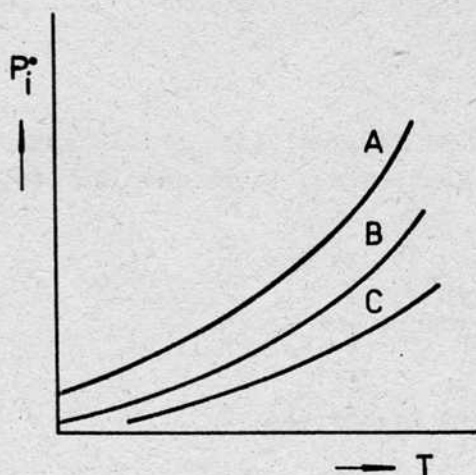


Obr. 9.1

Priebeh tlaku nasýtených pár kvapalín v súradniciach $1/T, \log P_i^0$

Integráciou rovnice (9.1-10) medzi stavmi 1 a 2 (keď v danom intervale teplôt uvažujeme so stredným výparným teplom) dostaneme

$$\int_{P_1^0}^{P_2^0} d \log P = - \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{2,303 R} \int_{T_1}^{T_2} d \frac{1}{T} \quad (9.1-13)$$



Obr. 9.2

Priebeh tlaku nasýtených pár kvapalín v lineárnych súradniciach T, P_i

$$\log \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

V širšom rozsahu teploty varu nie je výparné teplo konštantné.

V prípade, keď parná fáza netvorí ideálny plyn, môžeme pre ňu napísať vzťah

$$Pv^g = z^g RT$$

a analogicky pre kvapalnú fázu

$$Pv^l = z^l RT$$

Odpočítaním stavových rovníc pre obe fázy a ďalšou úpravou dostaneme

$$\Delta v^{l \rightarrow g} = v^g - v^l = \frac{RT \Delta z^{l \rightarrow g}}{P} \quad (9.1-14)$$

Po dosadení do pôvodnej Clapeyronovej rovnice (9.1-5) dostaneme vzťah

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{R} \cdot \frac{P}{T \Delta z^{l \rightarrow g}} \quad (9.1-15)$$

ktorý zohľadňuje reálne správanie sa parnej a kvapalnej fázy. Separáciou premenných dostaneme iný tvar rovnice (9.1-15)

$$d \ln P = - \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{R \Delta z^{l \rightarrow g}} d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9.1-16)$$

Výparné teplo ako i diferenciá súčiniteľa stlačiteľnosti $\Delta z^{l \rightarrow g}$ s rastúcou teplotou klesajú, zostáva ich podiel v užšom rozsahu teplôt približne konštantný. Integráciou rovnice (9.1-16) v najjednoduchšom prípade získame vzťah

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T} \quad (9.1-17)$$

kde A je integračná konštanta

$$B = \frac{\Delta_{\text{výp}}^h}{R \Delta z^{l \rightarrow g}}$$

Vidíme, že rovnica (9.1-17) je v skutočnosti totožná s Clausiovou-Clepeyrovou rovnicou (9.1-11), prípadne (9.1-12).

Rovnicu (9.1-17) možno dobre použiť na aproximácie tlaku nasýtenej pary (rovnovážny tlak pár, tenzia pár) v malom rozpätí teplôt, ak poznáme konštanty A , B . Možno ju ľahko generalizovať, ak poznáme tlak nasýtenej pary (P_{nv}) pri normálnej teplote varu (T_{nv}) a tlak nasýtenej pary v oblasti kritického bodu (t.j. P_k, T_k), tak ako je naznačené na obr. 9.3. Z pôvodnej rovnice (9.1-17) dostaneme potom pre normálnu teplotu varu

$$\ln P_{\text{nv}} = A - \frac{B}{T_{\text{nv}}} \quad (9.1-17a)$$

a pre kritický stav

$$\ln P_k = A - \frac{B}{T_k} \quad (9.1-17b)$$

Z týchto troch rovníc možno získať hľadanú generalizovanú rovnicu. Najprv si z rovníc (9.1-17a) a (9.1-17b) určíme konštanty A a B

$$A = \frac{T_k}{T_k - T_{\text{nv}}} \ln \frac{P_k}{P_{\text{nv}}} + \ln P_{\text{nv}} \quad B = \frac{T_{\text{nv}} T_k}{T_k - T_{\text{nv}}} \ln \frac{P_k}{P_{\text{nv}}}$$

a získané vzťahy pre A , B dosadíme do rovnice (9.1-17) a dostaneme

$$\ln P^0 = \frac{T_k}{T_k - T_{nv}} \ln \frac{P_k}{P_{nv}} + \ln P_{nv} - \left(\frac{T_{nv} T_k}{T_k - T_{nv}} \ln \frac{P_k}{P_{nv}} \right) \cdot \frac{1}{T}$$

Ak zavedieme do tejto rovnice redukované veličiny a súčasne vydělíme čitateľa a menovateľa na pravej strane rovnice s T_k , dostaneme výsledný vzťah

$$\ln \frac{P^0}{P_k} - \ln P_k = \frac{1}{1 - T_{nvr}} (\ln P_k - \ln P_{nv}) + \frac{T_{nvr}}{1 - T_{nvr}} (\ln P_k - \ln P_{nv}) \cdot \frac{1}{T_r}$$

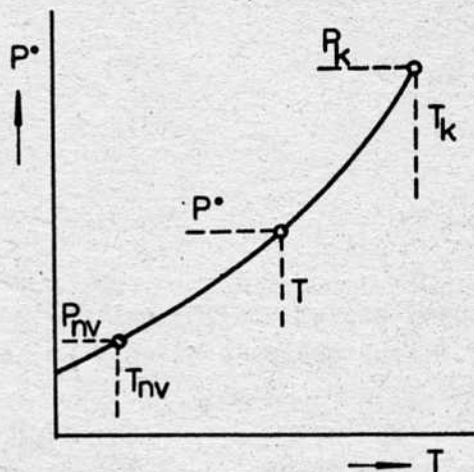
kde

$$T_{nvr} = \frac{T_{nv}}{T_r}$$

je redukovaná normálna teplota varu. Po úprave bude konečný tvar rovnice nasledujúci

$$\ln P_r^0 = \left(\frac{T_{nvr}}{1 - T_{nvr}} \ln \frac{P_k}{P_{nv}} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (9.1-18)$$

Veličiny P_r^0 , T_r sú redukované parametre sýtej pary v ľubovoľnom stave medzi normálnou teplotou varu a kritickou teplotou (pozri obr. 9.3).



Obr. 9.3

Priebeh tlaku nasýtenej pary medzi normálnym bodom varu a kritickým bodom varu

Napr. pre benzén s normálnou teplotou varu 80,1 °C pri tlaku 101,325 kPa a jeho kritickom bode 562,1 K a 4890 kPa možno získať vzťah pre tlak nasýtenej pary v závislosti od redukovanej teploty

$$\ln \frac{P^0}{4890} = 6,556926 \left(1 - \frac{562,1}{T} \right)$$

Na porovnanie uvádzame v tab. 9.1 experimentálne hodnoty tlaku nasýtenej pary benzénu pri siedmich teplotách varu podľa lit. [19] a hodnoty tlaku nasýtenej pary, ktoré boli vypočítané pomocou generalizovanej Clapeyronovej rovnice (9.1-18) a podľa Antoineovej rovnice (9.1-19). Chyby sa počítali podľa vzťahu

$$x = \frac{P_{\text{vyp}}^0 - P_{\text{exp}}^0}{P_{\text{exp}}^0} \cdot 100 \%$$

Tabuľka 9.1

t_v [°C]	P_{exp}^0 [kPa]	Podľa generalizovanej Clapeyronovej rov. (9.1-18)		Podľa Antoineovej rov. (9.1-19)	
		P_{vyp}^0 [kPa]	chyba [%]	P_{vyp}^0 [kPa]	chyba [%]
80,1	101,325	101,325	0,0	102,67	+1,23
103,8	202,60	195,3	-3,65	200,30	-1,14
142,5	506,625	485,26	-4,22	501,72	-0,97
178,8	1013,25	989,19	-2,37	1020,43	+0,71
221,5	2026,50	1999,90	-1,31	2043,81	+0,85
249,5	3039,75	2981,04	-1,93	3020,93	-0,62
272,3	4053,00	4002,95	-1,23	4025,63	-0,68

Pre širší rozsah teplôt už uvedené zjednodušenia nevyhovujú a preto sa zaviedli rôzne upravené semiempirické rovnice s dvoma alebo viacerými konštantami, ktoré zohľadňujú závislosť zmeny výparného tepla od zmeny teploty a tlaku sústavy.

Najviac sa používa trojparametrová Antoineova rovnica

$$\ln P^0 = a' - \frac{b'}{t + c'} \quad (9.1-18)$$

alebo s dekadickým logaritmom

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + c} \quad (9.1-19)$$

kde t je teplota varu v $^{\circ}\text{C}$.

Látkové konštanty a , b , c sa zisťujú pre každú látku vyrovnaním experimentálnych údajov nameraných v určitom teplotnom (prípadne tlakovom) rozpätí. Pre toto rozpätie je táto rovnica platná a dáva relatívne veľmi presné výsledky. Takto vypočítané konštanty sú publikované. Obsažný súbor Antoineových konštant pre anorganické i organické kvapaliny je v lit. [46] a pre organické kvapaliny v lit. [48]. Napr. pre benzén pre teplotný interval 80 až 250°C pre t v $^{\circ}\text{C}$ a P^0 v kPa sú tlakové konštanty nasledujúce

$$a = 6,32581 \quad b = 1\,415,80 \quad c = 248,028$$

Dosadením konštant do Antoineovej rovnice potom dostaneme tlak nasýtenej pary benzénu pri teplote varu. Takto vypočítané hodnoty tlaku nasýtenej pary v závislosti od teploty varu sú v tab. 9.1, kde vidieť chyby vypočítaných hodnôt v porovnaní s experimentálne určenými hodnotami.

Calingaert a Davis zjednodušili rovnicu (9.1-19) tým, že zaviedli univerzálnu konštantu C , ktorej strednú hodnotu vyčíslili $C = 230$ a takto získali vzťah

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + 230} \quad (9.1-20)$$

kde a , b sú látkové konštanty (rôzne od konštant v Antoineovej rovnici); ktoré sú pre jednotlivé látky publikované v literatúre.

Ďalšia metóda na výpočet tlaku nasýtenej pary je Pitzerova. Na základe svojich predchádzajúcich prác navrhol Pitzer [53] na výpočet tlaku nasýtenej pary pri teplote varu vzťah

$$\ln P_r^0 = f^0 + \omega f^1 \quad (9.1-21)$$

kde P_r^0 je redukovaný tlak nasýtenej pary pri teplote varu,
 f^0 , f^1 sú funkcie redukovanej teploty T_r ,
 ω je acentrický faktor.

Funkcie f^0 , f^1 získané z experimentálnych údajov vyjadril tabelárne. Tieto tabelárne hodnoty neskoršie spracovali Lee a Kesler [65] do dvoch analytických výrazov

$$f^0 = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (9.1-22)$$

$$f^1 = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (9.1-23)$$

Acentrický faktor je definovaný rovnicou (3.4-14). Na použitie v rovnici (9.1-21) je však lepšie jeho hodnotu najprv vypočítať z tej istej rovnice pre známe hodnoty normálnej teploty varu T_{nv} pri normálnom tlaku $P_{nv} = 101,325$ kPa.

Redukované parametre pri normálnych podmienkach varu sú

$$T_{nvr} = \frac{T_{nv}}{T_k} \quad P_{nvr} = \frac{P_{nv}}{P_k}$$

Po dosadení do rovnice (9.1-21) a po úprave získame vzťah na výpočet acen-trického faktora

$$\omega = \frac{\ln \frac{P_{nv}}{P_k} - f^0(T_{nvr})}{f^1(T_{nvr})} \quad (9.1-24)$$

Pre práce pri vysokých tlakoch sa odporúča používať Gamsonovu-Watsonovu rovnicu, ktorá má tvar

$$\log P^0 = -\frac{A}{T_r} + B - e^{20(T_r - b)} \quad (9.1-25)$$

kde A , B , b sú látkové konštanty.

Určenie tlaku nasýtenej pary porovnaním s referenčnou látkou

Napriek tomu, že tlaky nasýtenej pary rôznych látok pri rovnakej teplote varu sa značne líčia, všetky krivky $P^0 = f(T)$ majú analogický priebeh (pozri obr. 9.2). Táto podobnosť je zvlášť blízka pri látkach chemicky príbuzných. Pre dve príbuzné látky A , B platí

$$\frac{T_{B1}}{T_{A1}} = \frac{T_{B2}}{T_{A2}} = \left(\frac{T_B}{T_A} \right)_p = \text{konst.} \quad (9.1-26)$$

teda pri dvoch chemicky príbuzných látkach je pomer absolútnych teplôt varu pri rovnakom tlaku približne stály. Uvedené pravidlo sa nazýva Ramsayovo-Youngovo a je najväčším zjednodušením Clausiovej-Clapeyronovej rovnice. Platí vždy len v obmedzenom rozsahu tlakov. Vzťah medzi T_B a T_A je v lineárnych súradniciach priamka, ktorá prechádza počiatkom. Zo známeho priebehu tenzie pár referenčnej látky A možno určiť priebeh tenzie pár látky B. Presnosť výpočtu sa zvýši, keď sa použije tzv. Düringovo pravidlo

$$\frac{T_{A1} - T_A}{T_{B1} - T_B} = \text{konšt.} \quad (9.1-27)$$

V tomto prípade však treba poznať aspoň dva údaje o tlakoch pár alebo teplotách varu skúmanej látky.

Presnejšie výsledky dáva porovnanie tlakov nasýtenej pary dvoch rôznych látok pri rovnakých teplotách varu. Pre vyšetrovanú látku B a referenčnú látku A možno podľa rovnice (9.1-10) napísať nasledujúce vzťahy

$$\frac{dP_B}{P_B} = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_B}{R} \frac{dT_B}{T_B^2}$$

$$\frac{dP_A}{P_A} = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_A}{R} \frac{dT_A}{T_A^2}$$

Vzhľadom na to, že porovnanie sa robí pri $T_A = T_B$, t.j. $dT_A = dT_B$, dostaneme delením uvedených rovníc

$$\frac{d \ln P_B}{d \ln P_A} = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_B}{\Delta_{\text{výp}} h_A} = \text{konšt.} \quad (9.1-28)$$

Pri chemicky príbuzných látkach možno predpokladať, že priebehy výparných tepiel v závislosti od teploty sú podobné, takže pomer výparných tepiel látky A a B je konštantný v pomerne širokej oblasti teplôt. Za tohto predpokladu možno potom rovnicu (9.1-28) integrovať a dostaneme

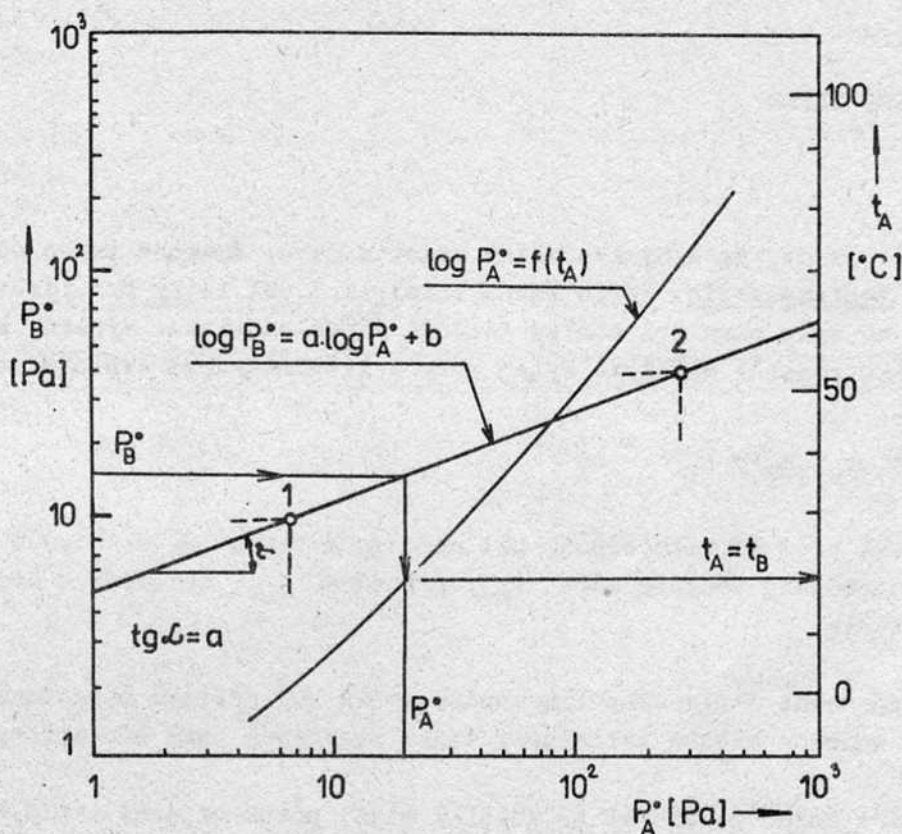
$$\ln P_B^0 = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_B}{\Delta_{\text{výp}} h_A} \ln P_A^0 + \text{konšt.}$$

alebo s dekadickým logaritmom

$$\log P_B^0 = \frac{\Delta v \gamma p^h_B}{\Delta v \gamma p^h_A} \log P_A^0 + \text{konšt.} \quad (9.1-29)$$

prípadne

$$\log P_B^0 = a \cdot \log P_A^0 + b \quad (9.1-30)$$



Obr. 9.4

Určenie tlaku nasýtenej pary zrovnávacou metódou (pri rovnakej teplote)

V logaritmických súradniciach je obrazom rovnice (9.1-30) priamka (obr.9.4). Na os úsečiek vynesieme logaritmickú stupnicu tlaku nasýtenej pary vyšetrovanej látky B.

Priamku (9.1-30) vynesieme do grafu, ktorý možno najjednoduchšie zostrojiť zo znalosti dvoch bodov, napr. ak poznáme pri teplote T_1 a T_2 tlaky nasýtenej pary látky A a B alebo ak poznáme hodnoty konštánt a , b .

Neznáma teplota varu látky B pri danom rovnovážnom tlaku P_B^0 je rovnaká ako teplota varu referenčnej látky A pri rovnovážnom tlaku P_A^0 . Teplotu varu t_A , ktorá odpovedá rovnovážnemu tlaku P_A^0 , odčítame z parných tabuliek látky A alebo priamo z grafu na lineárnej stupnici $t_A = t_B$ pomocou trans-

formačnej krivky $\log P_A^0 = f(t_A)$. Transformačnú krivku zostrojíme z údajov parných tabuliek látky A. Uvedenou metódou možno zisťovať aj tlaky nasýtenej pary nad roztokmi rôznych koncentrácií. Diagram na obr. 9.4 sa nazýva Coxov a Othmerov.

9.2 VÝPARNÉ TEPLA

Vyparovanie je dej premeny kvapaliny na sýtu paru. Reakčné teplo tohto deja sa nazýva výparné teplo. Je to zmena entalpie 1 mol látky pri fázovej zmene kvapaliny na sýtu paru pri stálej teplote a stálom tlaku. Výparné teplo možno určiť ako rozdiel entalpie sýtej pary a kvapaliny pri teplote varu

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = h_T^{(g)} - h_T^{(l)} \quad (9.2-1)$$

Ak sa fázová premena uskutočňuje pri normálnom tlaku ($P_n = 101,325 \text{ kPa}$), t.j. pri normálnej teplote varu T_{nv} , prípadne t_{nv} , hovoríme o normálnom výparnom teple.

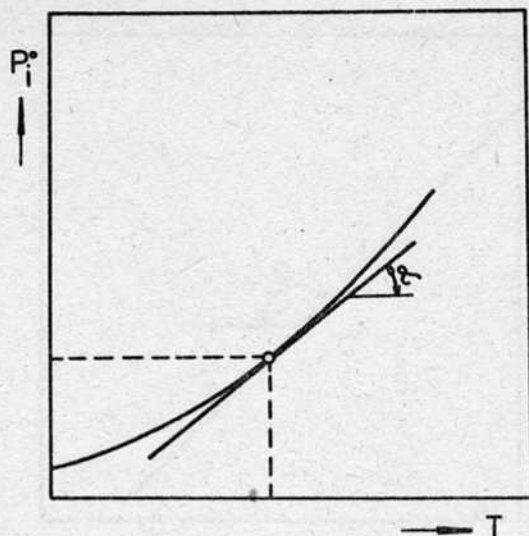
Hodnotu výparného tepla kvapaliny možno určiť buď priamym meraním alebo výpočtom zo známeho vzťahu závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty.

Ak sýtu paru možno považovať za ideálny plyn, potom výparné teplo vieme určiť z Clausiovej-Clapeyronovej rovnice (9.1-8)

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} \quad (9.2-2)$$

Na numerický výpočet výparného tepla stačí poznať závislosť zmeny tlaku nasýtenej pary od teploty. Pri teplote T a odpovedajúcom rovnovážnom tlaku P^0 treba určiť hodnotu smernice dotyčnice, t.j. $\text{tg } \alpha = dP/dT$, tak ako je to vyznačené na obr. 9.5.

Hodnotu $\text{tg } \alpha$ s menšou presnosťou možno určiť graficky. Ak krivka $P^0 = f(T)$ je daná dvojicami bodov T, P , je výhodné najprv vyjadriť závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty analyticky (matematickým vyrovnaním bodov) a potom tangentu $\text{tg } \alpha$ vypočítať deriváciou. Rovnako postupujeme pri použití semiempirických rovníc pre tlak nasýtenej pary.



Obr. 9.5

Dotyčnica ku krivke tlaku nasýtenej pary
v bode varu

Ak použijeme napr. Antoineovu rovnicu (9.1-19)

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + c}, \quad \text{resp.} \quad \ln P^0 = 2,303 \left(a - \frac{b}{t + c} \right)$$

dostaneme

$$\frac{d \ln P}{dt} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{2,303 b}{(t + c)^2} \quad (9.2-3)$$

a po dosadení do rovnice (9.2-2) dostaneme

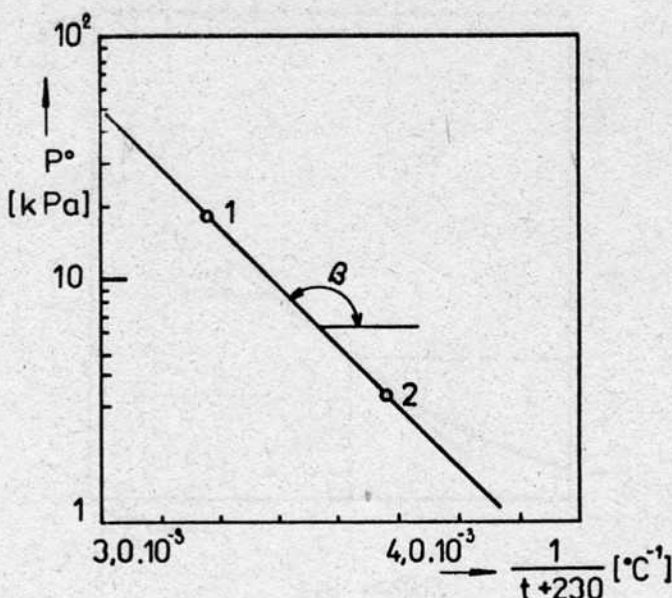
$$\Delta_{\text{výp}} h_T = RT^2 \cdot \frac{2,303 b}{(t + c)^2} \quad (9.2-4)$$

Výparné teplo možno určiť z rovnice (9.1-20)

$$\log P^0 = - \frac{\Delta_{\text{výp}} h}{2,303 R} \cdot \frac{1}{t + 230} + \text{konst.}$$

Závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty, definovaná touto rovnicou, sa v semilogaritmickej súradniciach $1/(t+230)$, $\log P^0$ zobrazí ako priamka, tak ako je to vyznačené na obr. 9.6. Zo smernice takto zobrazenej priamky, ktorej tangenta je $\lg \beta$, možno vypočítať výparné teplo

$$\Delta_{\text{výp}} h = -2,303 R \lg \beta \quad (9.2-5)$$



Obr. 9.6

Určenie smernice priamky v súradniciach
 $1/(t+230), \log P_i^0$

Normálne výparné teplo možno s dostatočnou presnosťou vypočítať podľa niektorých generalizovaných rovníc. Patrí k nim napr. pomerne jednoduchá Riedelova rovnica [70]:

$$\Delta_{\text{výp}} h_{T_{\text{nv}}} = 1,093 RT_k T_{\text{nvr}} \left(\frac{\ln P_k - 12,52609}{0,930 - T_{\text{nvr}}} \right) \quad (9.2-6)$$

Zložitejšia, ale presnejšia je rovnica Veteriho [45]

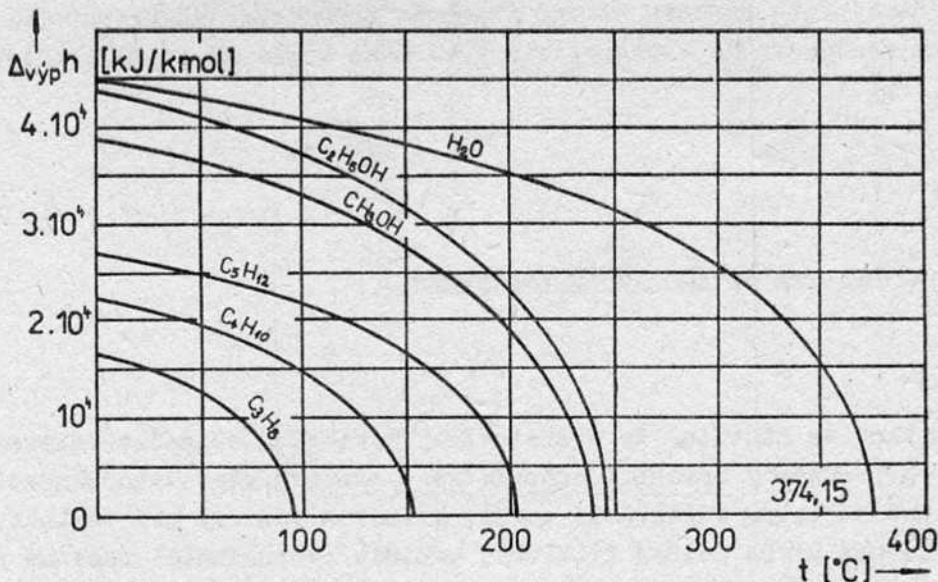
$$\Delta_{\text{výp}} h_{T_{\text{nv}}} = RT_k T_{\text{nvr}} \frac{0,4343 \ln P_k - 5,69437 + 0,89584 T_{\text{nvr}}}{0,37691 - 0,37306 T_{\text{nvr}} + 15,0751 \cdot 10^3 P_k^{-1} T_{\text{nvr}}^{-2}} \quad (9.2-7)$$

Rovnice (9.2-6) a (9.2-7) sú vyjadrené v sústave SI.

Na výpočet zmeny výparného tepla od teploty sa často používa Watsonov vzťah [71]

$$\Delta_{\text{výp}} h_{T_2} = \Delta_{\text{výp}} h_{T_1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (9.2-8)$$

Exponent n je teoreticky pre každú látku iný, avšak v oblasti medzi normálnou teplotou varu a kritickou teplotou pre väčšinu bežných látok vyhovuje hodnota $n = 0,38$.



Obr. 9.7
Výparné teploty niektorých kvapalín

Výparné teplo je dôležitá veličina pri kvantitatívnom hodnotení všetkých dejov, pri ktorých nastáva kondenzácia alebo vyparovanie. Na obr. 9.7 sú uvedené výparné teploty niekoľkých kvapalín v závislosti od teploty.

9.3 SUBLIMAČNÉ TEPLA

Pod sublimáciou rozumieme prechod látky z tuhej fázy do parnej fázy. Takáto skupenská premena nastáva pod trojným bodom (pozri obr. 3.1). Zmenu entalpie, ktorá sprevádza tento dej, možno vypočítať z rovnice (9.1-9). Pri výpočte treba poznať závislosť rovnovážneho tlaku nasýtenej pary nad tuhú fázu. Takéto experimentálne údaje sú však veľmi zriedkavé. Iný spôsob výpočtu vychádzajúci z teórie stavby kryštálov tuhej fázy je veľmi zložitý a pre praktické výpočty nemá význam.

V technickej praxi sa najčastejšie používa aproximácia

$$\Delta_{\text{sub}} h_T = \Delta_{\text{vyp}} h_T + \Delta_{\text{top}} h_T \quad (9.3-1)$$

kde $\Delta_{\text{vyp}} h_T$ je výparné teplo extrapolované na teplotu sublimácie a $\Delta_{\text{top}} h_T$ - teplota topenia extrapolovaná na teplotu sublimácie.

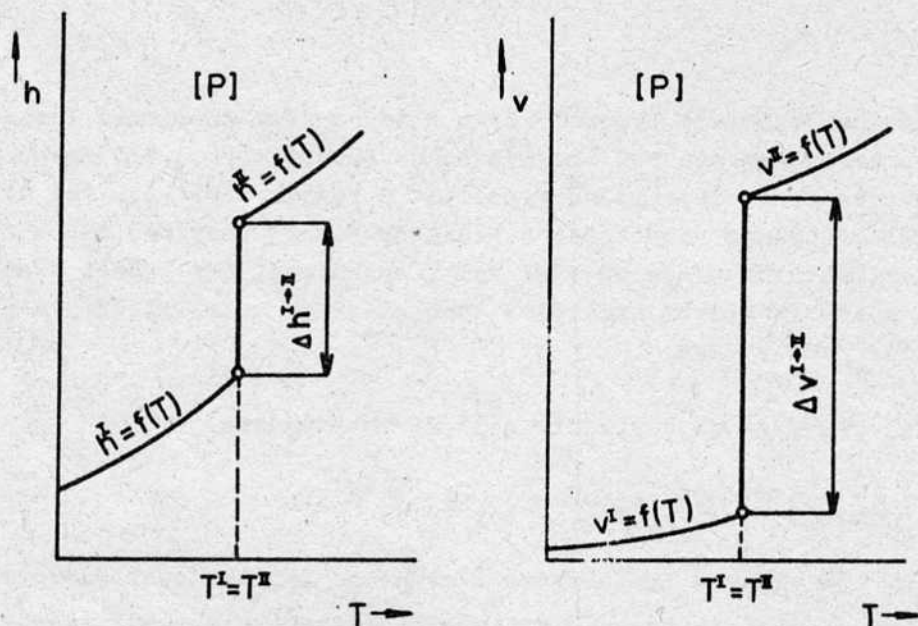
Ak je známa teplota topenia blízko trojného bodu možno závislosť $\Delta_{\text{výp}} h$ od teploty zanedbať. Na extrapoláciu výparného tepla sa použije Watsonov vzťah (9.2-8).

9.4 FÁZOVÁ PREMENA PRVÉHO A DRUHÉHO DRUHU

Experimentálne sa zistilo, že v sústavách, v ktorých sa počas fázovej premeny zloženie sústavy nemení (jednozložkové sústavy alebo viaczložkové azeotropické sústavy, eutektické zmesi, kvapalné sústavy pri teplote, ktorá sa rovná hornej alebo dolnej kritickej teplote rozpúšťania) nastáva počas fázovej premeny výmena tepla medzi sústavou a okolím (teplo fázovej premeny). Fázová premena sa uskutočňuje izotermicky a izobaricky, pričom sa v sústave súčasne mení mólový objem sústavy, t.j. mólové objemy rôznych fáz danej zložky sú rôzne.

Tieto závery pre jednozložkovú sústavu vyplývajú priamo z Clapeyronovej rovnice (9.1-4), v ktorej zmena rovnovážneho tlaku podľa teploty (dP/dT) má pri danej teplote konečnú nenulovú hodnotu. Zmena entalpie sústavy a zmena mólového objemu sú v danom prípade rôzne od nuly, t.j.

$$\Delta h^{I \rightarrow II} \neq 0; \quad \Delta v^{I \rightarrow II} \neq 0 \quad (9.4-1)$$



Obr. 9.8

Zmena entalpie a mólového objemu v závislosti od teploty sústavy pri konštantnom tlaku

Na obr. 9.8 sú znázornené zmeny entalpie a mólového objemu v závislosti od teploty pri konštantnom tlaku pre jednozložkovú sústavu, ktorá prijíma teplo z okolia. Pokiaľ je sústava jednofázová (I) alebo (II), prijaté teplo z okolia spôsobí zmenu entalpie fázy I, prípadne II (podobný priebeh vykazuje aj zmena mólového objemu). Pri teplote fázovej premeny $T^I = T^{II}$ táto závislosť vykazuje skokovú zmenu, t.j. priebeh zmeny entalpie a mólového objemu pri teplote fázovej premeny je nespojitý. V dôsledku toho má nespojitý priebeh aj zmena entrópie, takže platí

$$\Delta s^{I \rightarrow II} \neq 0 \quad (9.4-2)$$

Termodynamická podmienka fázovej rovnováhy za izotermických a izobarických podmienok je podľa vzťahu (4.7-8)

$$dg = 0$$

To znamená, že pri fázovej premene nenastáva zmena mólovej voľnej entalpie sústavy. Závislosť zmeny mólovej voľnej entalpie sústavy od teploty a tlaku je daná rovnicami (4.2-15)

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v$$

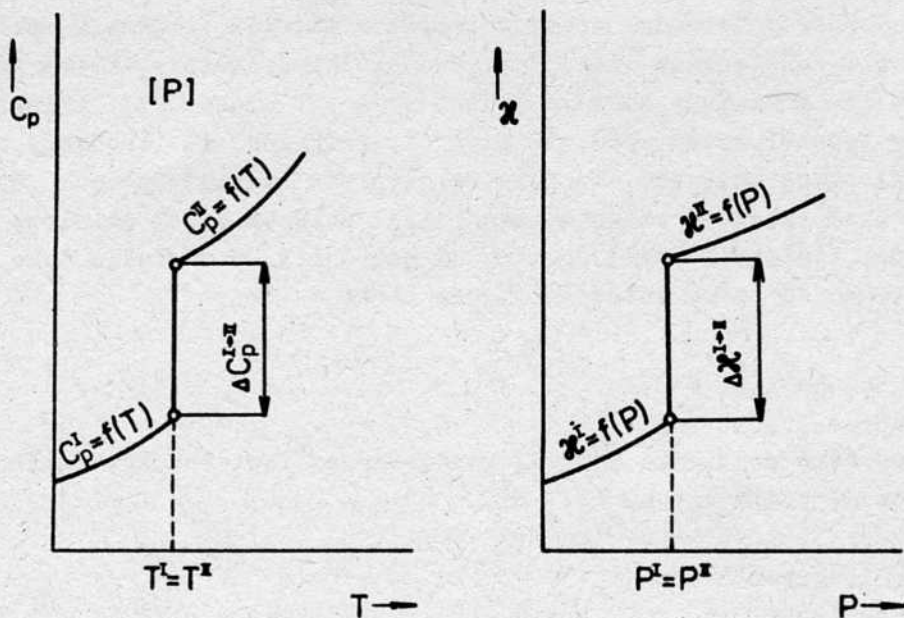
Z týchto rovníc vyplýva, že pri teplote fázovej premeny $T^I = T^{II}$ prvá diferenciálna mólovej voľnej entalpie podľa teploty alebo podľa tlaku je nespojitá funkcia teploty alebo tlaku.

Všetky fázové premeny, ktoré sa pri fázovej zmene za konštantného tlaku a teploty vyznačujú výmenou tepla medzi sústavou a okolím (sú tepelne zafarbené), zmenou objemu sústavy a entrópie sa nazývajú fázové premeny prvého druhu.

Medzi fázové premeny patria vyparovanie, kondenzácia, topenie, tuhnutie, sublimácia, rozpúšťanie, zmeny kryštalickej modifikácie a pod.

Okrem týchto fázových premien boli objavené premeny, ktoré nie sú sprevádzané výmenou tepla medzi sústavou a okolím. V priebehu týchto premien nenastáva zmena mólového objemu sústavy ani zmena entrópie sústavy.

V priebehu týchto zmien nenastáva ani zmena voľnej entalpie sústavy ($dg = 0$), ale na rozdiel od predchádzajúcich prípadov, prvá derivácia voľnej entalpie v závislosti od teploty alebo tlaku je pri teplote fázovej premeny spojitou funkciou teploty alebo tlaku.



Obr. 9.9

Zmena mólovej tepelnej kapacity (koeficientu stlačiteľnosti) v závislosti od teploty (tlaku) pri konštantnom tlaku (teplote)

Nespojitý priebeh pri teplote fázovej premeny (pozri obr. 9.9) v závislosti od teploty však vyказuje mólová tepelná kapacita pri konštantnom tlaku

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$$

a koeficient stlačiteľnosti a koeficient objemovej rozťažnosti

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad \gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

V dôsledku týchto skutočností je druhá derivácia mólovej voľnej entalpie pri fázovej premeny podľa teploty pri konštantnom tlaku, prípadne podľa tlaku pri konštantnej teplote nespojitou funkciou teploty, alebo tlaku, teda

$$\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial T^2} \right)_P - \left(\frac{\partial^2 g^{II}}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial s^{II}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial s^I}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} (c_p^{II} - c_p^I) \quad (9.4-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial P^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 g^{II}}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v^I}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial v^{II}}{\partial P} \right)_T = v (\kappa^{II} - \kappa^I) \quad (9.4-4)$$

$$\frac{\partial^2 g^I}{\partial P \partial T} - \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial v^I}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial v^{II}}{\partial T} \right)_P = v (\alpha^I - \alpha^{II}) \quad (9.4-5)$$

Fázové zmeny, ktoré nie sú sprevádzané výmenou tepla medzi sústavou a okolím, zmenou móloveho objemu a entrópie sústavy, ale sú charakterizované zmenou mólovej tepelnej kapacity za konštantného tlaku, koeficientom stlačiteľnosti a koeficientom objemovej rozťažnosti sa nazývajú fázovými premenami druhého druhu.

K týmto dejom patrí napr. prechod niektorých kovov pri určitej nízkej teplote do supravodivého stavu. Pri ortuti sa to pozorovalo pri teplote 4,12 K, pri zinku 0,79 K a pri kadmiu 0,6 K. Aj premena kvapalného hélia v supratekutý stav pri teplote 2,9 K je fázová premena druhého druhu. Pri tejto teplote kvapalné hélium vytvára novú fázu, ktorá sa vyznačuje nulovou hodnotou koeficientu kinematickej viskozity. Ďalším dejom, ktorý patrí medzi fázové premeny druhého druhu je prechod látky z feromagnetického stavu do paramagnetického stavu pri Curieho teplote.

Experimentálne sa dokázalo, že aj fázové premeny druhého druhu, ktoré sa uskutočňujú pri kritickej teplote vykazujú vlastnosti typické pre fázové premeny prvého druhu. Pri vyparovaní kvapaliny pri kritickej teplote nenastáva výmena tepla medzi sústavou a okolím. Kritické mólove objemy kvapaliny a plynu sú rovnaké, takže entrópia sústavy sa nemení. Na druhej strane sa však mení mólová tepelná kapacita pri konštantnom tlaku, koeficient stlačiteľnosti a koeficient objemovej rozťažnosti. Podobným dejom je napr. vzájomné rozpúšťanie dvoch nemiešateľných kvapalín (pozri kap. 11.1) pri hornej alebo dolnej kritickej rozpúšťacej teplote.

Matematický opis rovnovážnej krivky fázovej premeny druhého druhu nemožno odvodiť priamo z Clapeyronovej rovnice (9.1-3), pretože výraz dP/dT je neurčitý (zmeny $\Delta h^{I \rightarrow II}$, $\Delta v^{I \rightarrow II}$ a $\Delta s^{I \rightarrow II}$ sú nulové).

Na základe rovnice (9.1-3) vzhľadom na závislosť mólovej entrópie od teploty (9.4-3) možno napísať vzťah

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} = \frac{\Delta c_P^{I \rightarrow II}}{T \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} = \frac{\Delta c_P^{I \rightarrow II}}{T v \Delta \alpha^{I \rightarrow II}} \quad (9.4-6)$$

a vzhľadom na závislosť entrópie od tlaku $\left[\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$ možno napísať vzťah

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = \frac{\Delta \gamma^{I \rightarrow II}}{\Delta \alpha^{I \rightarrow II}} \quad (9.4-7)$$

Rovnice (9.4-6) a (9.4-7) matematicky opisujú fázovú rovnováhu druhého druhu. Tieto rovnice sú obdobou Clapeyronovej rovnice.