

9. Fázová rovnováha jednozložkových sústav

Stav jednozložkovej sústavy je určený len dvoma stavovými veličinami (napr. teplotou a tlakom). Jednozložková sústava môže byť jednofázová, dvojfázová a trojfázová. Všeobecné podmienky fázovej rovnováhy pre jednozložkovú trojfázovú sústavu (tuhá látka, kvapalina a para) je rovnosť chemického potenciálu zložky v každej fáze, t.j.

$$\mu^{(s)} = \mu^{(l)} = \mu^{(g)} \quad (9.1)$$

prípadne rovnosť molovej voľnej entalpie zložky v každej fáze

$$g^{(s)} = g^{(l)} = g^{(g)} \quad (9.2)$$

Trojfázová sústava s jednou zložkou podľa Gibbsovho fázového pravidla nemá ani jeden stupeň voľnosti, teda

$$v = 2 + n - f = 2 + 1 - 3 = 0 \quad (9.3)$$

kde v je stupeň voľnosti,

n - počet zložiek,

f - počet prítomných fáz.

V danom prípade neexistuje nezávislá stavová veličina v rovnováhe, takže stav fázovej rovnováhy sústavy s jednou zložkou a tromi fázami (s) - (l) - (g) je daný trojitým bodom.

Dvojfázová sústava pri fázovej rovnováhe má jeden stupeň voľnosti (v rovnici 9.3 $n=2$, $f=2$), teda jednej nezávislej stavovej veličine možno priradiť druhú stavovú veličinu.

Závislosť rovnovážneho tlaku P od teploty T v sústave s jednou zložkou a dvoma fázami určuje Clapeyronova rovnica

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \text{ fáz prem } h_T}{T \Delta v} \quad (9.4)$$

kde $\Delta \text{ fáz prem } h_T$ je skupenské teplo (výparné - kondenzačné, topenia - tuhnutia, sublimačné - kondenzačné) rovnovážnej fázovej premeny,

Δv - rozdiel molových objemov zúčastnených fáz.

Pre vyparovanie a sublimáciu Clausius zaviedol v rov. (9.4) zjednodušenia a získal vzťah

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \text{ výp } h_T}{RT^2} \quad (9.5)$$

prípadne

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} h_T}{RT^2} \quad (9.6)$$

Rovnice (9.5) a (9.6) sú diferenciálnym tvarom Clausiusovej - Clapeyronovej rovnice.

V užšom rozsahu teplôt sa výparné (sublimačné) teplo príliš nemení. Môžeme teda predpokladať, že $\Delta_{\text{vyp}} h_T$ je konštantné, takže rovnicu (9.5) možno jednoducho integrovať a dostaneme Augustovu rovnicu

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T} \quad (9.7)$$

kde A je integračná konštanta

$$B = \frac{\Delta_{\text{vyp}} h_T}{R} \quad (9.8)$$

Určenie tlaku pár

Rovnicu (9.7) možno dobre použiť na aproximáciu tlaku nasýtenej pary (rovnovážny tlak, tenzia pár) v úzkom rozpätí teplôt, ak poznáme konštanty A , B . Ak poznáme tlak nasýtenej pary P_{nv} pri normálnej teplote varu T_{nv} a kritický stav (T_k , P_k), možno odvodiť generalizovanú rovnicu pre výpočet tlaku nasýtených pár v závislosti od teploty

$$\ln P_r^0 = \left(\frac{T_{\text{nvr}}}{1 - T_{\text{nvr}}} \ln \frac{P_k}{P_{\text{nv}}^0} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (9.9)$$

kde $P_r^0 = P^0/P_k$ je redukovaný tlak nasýtenej pary,

$T_r = T/T_k$ - redukovaná teplota,

$T_{\text{nvr}} = T_{\text{nv}}/T_k$ - redukovaná normálna teplota varu.

Pre širší rozsah teplôt 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.

Najpoužívanejšia je trojparametrová Antoineova rovnica

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (9.10)$$

ktorú možno použiť aj v tvare

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + c} \quad (9.11)$$

kde T [K], t [°C] je teplota varu (sublimácia),

A, B, C , prípadne a, b, c sú látkové konštanty pre určité teplotné rozmedzie.

Jednoduchšia je rovnica Calingaertova-Davisova s jednou univerzálnou konštantou $c = 230$

$$\log P^0 = a - \frac{b}{t + 230} \quad (9.12)$$

Pre výpočet tlaku nasýtených pár (tenzie) nad normálnou teplotou varu možno použiť Pitzerovu rovnicu

$$\ln P_r^0 = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (9.13)$$

kde P_r^0 je redukovaná tenzia pár pri teplote varu, $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ sú funkcie závislé od redukovanej teploty, ω je acentrický faktor.

Funkciu $f^{(0)}$ a $f^{(1)}$ vyjadrili Lee a Kesler takto:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (9.14)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (9.15)$$

Acentrický faktor ω určíme z tabuliek, alebo vypočítame z rovnice

$$\omega = \frac{\ln \frac{P_{nv}}{P_k} - f^{(0)}(T_{nvr})}{f^{(1)}(T_{nvr})} \quad (9.16)$$

Pre sústavy pri vysokých tlakoch sa odporúča použiť Gamsonovu-Watsonovu rovnicu

$$\log P^0 = -\frac{A}{T_r} + B - e^{20(T_r-b)} \quad (9.17)$$

Pre určenie tlaku nasýtenej pary porovnaní s referenčnou látkou môžeme použiť Ramsayovo-Youngovo pravidlo alebo Coxov-Othmerov diagram.

a) Ramsayovo-Youngovo pravidlo

Pre látky chemicky príbuzné má funkcia $P^0 = f(T)$ analogický priebeh, a preto platí:

$$\frac{T_{B1}}{T_{A1}} = \frac{T_{B2}}{T_{A2}} = \left(\frac{T_B}{T_A} \right)_P = \text{const} \quad (9.18)$$

Zo známeho priebehu tlaku nasýtenej pary referenčnej látky A určíme priebeh tenzie látky B.

b) Coxov-Othmerov diagram (porovnávací metóda)

Presnejšie výsledky ako pri Ramsayovom-Youngovom pravidle sa získajú porovnávaním tlakov nasýtenej pary dvoch rôznych látok pri rovnakých teplotách varu

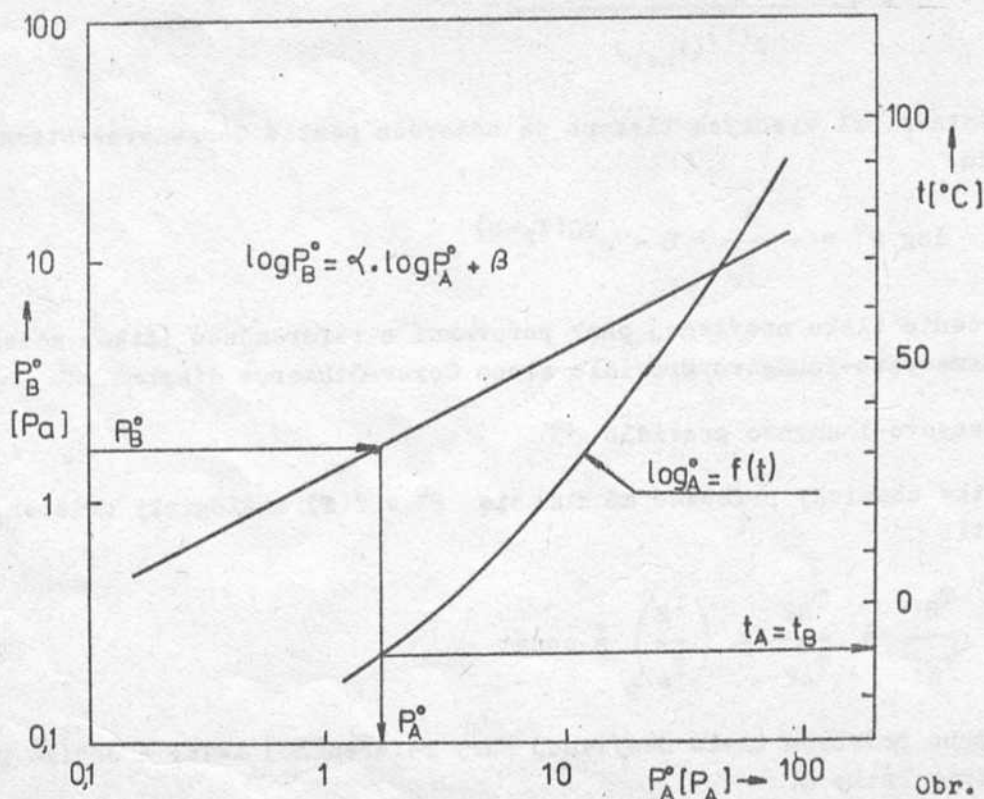
$$\left[\frac{d \ln P_B^o}{d \ln P_A^o} \right]_T = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_{T,B}}{\Delta_{\text{výp}} h_{T,A}} = \text{const} \quad (9.19)$$

alebo po integrácii

$$\ln P_A^o = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_{T,B}}{\Delta_{\text{výp}} h_{T,A}} \cdot \ln P_B^o + \text{const} \quad (9.20)$$

Závislosť $\log P_B^o = f(\log P_A^o)$ v rovnici (9.20) v logaritmických súradniciach predstavuje priamku, kde smernica priamky je pomer výparných tepeí látky B a A a úsek na osi poradníc je konštanta, ktorú určíme zo známej tenzie pary hľadanej látky B a porovnávačkej látky A pri teplote varu T_1 , t.j. P_{B1}^o, P_{A1}^o . Do takto získaného grafu (pozri obr. 9.1) sa zakreslí aj priebeh zmeny logaritmu rovnovážneho tlaku pár porovnávačkej látky A v závislosti od teploty t (prípadne T), napr. použitím Antoinovej rovnice

$$\log P_A^o = a - \frac{b}{c + t}$$



Obr. 9.1

Neznámu teplotu varu látky B odčítame v grafe. Pri danom rovnovážnom tlaku P_B^0 je rovnaká ako teplota varu porovnávacej látky A pri rovnovážnom tlaku P_A^0 .

Výpočet výparného a sublimačného tepla

Výparné teplo možno určiť ako rozdiel entalpie sýtej pary a kvapaliny pri teplote varu, t.j.

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = h_T^{(g)} - h_T^{(l)} \quad (9.21)$$

Ak vyparovanie prebieha pri normálnom tlaku $P_n = 101,325 \text{ kPa}$, t.j. pri normálnej teplote varu T_{nv} , hovoríme o normálnom výparnom teple.

Hodnotu výparného tepla kvapaliny určíme buď meraním, alebo výpočtom zo známeho vzťahu závislosti tlaku nasýtenej pary od teploty alebo z rôznych generalizovaných rovníc.

Ak sa sýta para správa ako ideálny plyn, potom na výpočet výparného tepla možno použiť Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu (9.6)

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} \quad (9.22)$$

Pri teplote T pri zodpovedajúcej tenzii pár P^0 treba určiť hodnotu dotyčnice (graficky alebo analyticky), t.j.

$$\text{tg } \alpha = dP/dT \text{ funkcie } P^0 = f(T)$$

Ak použijeme napr. Antoineovu rovnicu (9.11), dostaneme vzťah

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = R T^2 \frac{2,303 b}{(t+c)^2} \quad (9.23)$$

Výparné teplo možno určiť aj z Calingaertovej-Davisovej rovnice (9.12). Zo semilogaritmického zobrazenia danej funkcie získame priamku a zo smernice priamky určíme $\Delta_{\text{výp}} \cdot h_T$

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = - \frac{2,303 R T^2 \text{tg } \beta}{(t+230)^2} \quad (9.24)$$

$$\text{kde } \text{tg } \beta = \frac{\Delta \log P_j^0}{\Delta \frac{1}{t_j + 230}} \quad (9.25)$$

Výpočet výparného a sublimačného tepla z generalizovaných rovníc

Normálne výparné teplo môžeme určiť z Riedelovej rovnice

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = 1,093 R \cdot T_k \cdot T_{\text{nvr}} \left(\frac{\ln P_k - 12,52809}{0,93 - T_{\text{nvr}}} \right) \quad (9.26)$$

alebo zo zložitejšej, ale presnejšej Vetereovej rovnice

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = R \cdot T_k \cdot T_{\text{nvr}} \frac{0,43431 n P_k - 5,69437 + 0,89584 T_{\text{nvr}}}{0,37691 - 0,37306 T_{\text{nvr}} + 15,0751 \cdot 10^3 P_k^{-1} \cdot T_{\text{nvr}}^{-2}} \quad (9.27)$$

Na výpočet zmeny výparného tepla v závislosti od teploty možno použiť Watsonovu rovnicu

$$\Delta_{\text{výp}} h_{T_2} = \Delta_{\text{výp}} h_{T_1} \cdot \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0,38} \quad (9.28)$$

Ak poznáme závislosť rovnovážneho tlaku pár nad tuhú látku, vieme vypočítať sublimačné teplo (postup je rovnaký ako pri určení $\Delta_{\text{výp}} h_T$).

Žiaľ, experimentálne údaje, a teda aj závislosť $P^0 = f(t)$ nad tuhú fázu sú však veľmi zriedkavé, a preto v technickej praxi sa na odhad sublimačného tepla používa aproximácia

$$\Delta_{\text{sub}} h_T = \Delta_{\text{výp}} h_T + \Delta_{\text{top}} h_T \quad (9.29)$$

kde $\Delta_{\text{výp}} h_T$ je výparné teplo extrapolované na teplotu sublimácie,

$\Delta_{\text{top}} h_T$ - teplo topenia extrapolované na teplotu sublimácie.

Na extrapoláciu $\Delta_{\text{výp}} h_T$ sa používa vzťah (9.28).

Príklad 9.1

Pri akom tlaku bude teplota topenia ľadu -5°C ? Rovnovážny tlak pri 273,15 K je 0,611 kPa, teplo topenia 6010 J/mol, molový objem vody 18,019 m³/kmol a hustota ľadu 917 kg/m³.

• 10⁻³ ari

Riešenie

Závislosť rovnovážneho tlaku od teploty opisuje Clapeyronova rovnica (9.4)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{tp}} h_T}{T \Delta v^{s \rightarrow l}} \quad (a)$$

kde $\Delta v^{s \rightarrow l} = v(l) - v(s) \quad (b)$

Diferenciálnu rovnicu (a) separujeme a riešime:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{top}} h_T}{\Delta v_{s \rightarrow l}} d \ln T \quad (c)$$

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta_{\text{top}} h_T}{\Delta v_{s \rightarrow l}} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (d)$$

Vyčíslenie:

Z hustoty ľadu ρ_s vypočítame molový objem ľadu

$$v(s) = \frac{M_{H_2O}}{\rho_s} = \frac{18,015 \cdot 10^{-3}}{917} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 1,965 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Zmena objemu pri topení ľadu je

$$\begin{aligned} \Delta v_{s \rightarrow l} &= v(l) - v(s) = (18,019 \cdot 10^{-6} - 1,965 \cdot 10^{-5}) \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = \\ &= -1,631 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Rovnovážny tlak pri topení ľadu pri $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ bude

$$P_2 = \left[0,611 \cdot 10^3 + \frac{6010}{(-1,631 \cdot 10^{-6})} \ln \frac{(273,15 - 5)}{273,15} \right] \text{Pa} = 68,077 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

t.j. $P_2 = 68,077 \text{ MPa}$

Z riešenia úlohy vidieť, že na relatívne malé zníženie teploty topenia ľadu je potrebný vysoký tlak.

Príklad 9.2

Vypočítajte zmenu rovnovážneho tlaku pár metanolu pri zmene teploty o 1 K, t.j. $\frac{dP}{dT}$, pomocou Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice:

- pri normálnej teplote varu,
- pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Molové výparné entalpie metanolu $\Delta_{\text{výp}} h_{337,75} = 35280 \text{ J/mol}$ a

$\Delta_{\text{výp}} h_{293,15} = 38477 \text{ J/mol}$. Rovnovážny tlak pár metanolu pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ je

$P^0 = 12,44 \text{ kPa}$. Normálna teplota varu metanolu je $64,6 \text{ }^\circ\text{C}$ pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$.

Riešenie

Závislosť zmeny tlaku od teploty opisuje Clausiusova-Clapeyronova rovnica

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_T \cdot P}{R \cdot T^2} \quad (\text{a})$$

a) Zmena rovnovážneho tlaku pár metanolu pri normálnej teplote varu bude

$$\frac{dP}{dT} = \frac{35280 \cdot 101,325 \cdot 10^3}{8,314 \cdot (273,15 + 64,6)^2} \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = \underline{\underline{3769,2 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}}}$$

b) a pri 20 °C bude táto zmena

$$\frac{dP}{dT} = \frac{38477 \cdot 12,44 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 293,15^2} \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = \underline{\underline{669,9 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}}}$$

Príklad 9.3

Pri akom tlaku bude metanol vriieť pri 69 °C? Výparná entalpia metanolu pri normálnej teplote je 35280 J/mol.

Riešenie

Na výpočet použijeme Clausiusovu-Clapeyronovu rovnicu

$$d \ln P = \frac{\Delta_{\text{výp}} h_T}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (\text{a})$$

Pri normálnej teplote varu 64,6 °C rovnovážny tlak pár metanolu je 101,325 kPa. (Okrajová podmienka pre riešenie diferenciálnej rovnice (a).) Pri malej zmene teploty výparnú entalpiu možno považovať za konštantnú, takže riešenie rovnice (a) bude

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta_{\text{výp}} h_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{e})$$

Vyčíslenie:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{35280}{8,314} \left(\frac{1}{8,314} - \frac{1}{337,75} \right) = 0,16157$$

$$P_2 = P_1 \cdot e^{0,16157} = 101,325 \cdot e^{0,16157} = \underline{\underline{119,09 \text{ kPa}}}$$

Príklad 9.4

Tenzia pár etanolu pri 48,4 °C je 26,664 kPa a pri 100,6 °C je 202,664 kPa. Vypočítajte:

- závislosť rovnovážneho tlaku pár od teploty pre daný teplotný interval
 - pomocou Augustovej rovnice,
 - pomocou Calingaertovej-Davisovej rovnice,
- normálnu teplotu veru etanolu a výsledok porovnajete s tabuľkovou hodnotou,
- molové výparné teplo etanolu
 - z Augustovej rovnice,
 - z Calingaertovej-Davisovej rovnice.

Riešenie:

- Závislosť rovnovážneho tlaku pár od teploty možno vyjadriť

- pomocou Augustovej rovnice

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

$$\text{kde } B = \frac{\Delta \text{ výp}^{\text{h}}_{\text{T}}}{R} \quad (b)$$

- prípadne pomocou Calingaertovej-Davisovej rovnice

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

Z dvoch bodov $1(P_1^0, T_1)$; $2(P_2^0, T_2)$ určíme hodnoty konštánt A, B, prípadne a, b.

Vyčíslenie:

$$a) \ln 26,664 \cdot 10^3 = A - \frac{B}{321,55} \quad (1)$$

$$\ln 202,664 \cdot 10^3 = A - \frac{B}{373,75} \quad (2)$$

Riešením rovníc (1) a (2) získame hodnoty konštánt A, B

$$B = \frac{\ln \frac{P_1^0}{P_2^0}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{26,664 \cdot 10^3}{202,664 \cdot 10^3}}{\frac{1}{373,75} - \frac{1}{321,55}} = 4669,58 \text{ K}$$

$$A = \ln P_1^0 + \frac{B}{T_1} = \ln 26,664 \cdot 10^3 + \frac{4669,58}{321,55} = 24,71316$$

Závislosť tenzie pár etanolu od teploty (pre daný interval teplôt) vyjadrená pomocou Augustovej rovnice bude

$$\ln P^0 = 24,71316 - \frac{4669,58}{T}$$

$$b) \log P_1^0 = a - \frac{b}{230 + t_1}$$

$$\log P_2^0 = a - \frac{b}{230 + t_2}$$

Konštanty a, b sú:

$$b = \frac{\log \frac{P_1^0}{P_2^0}}{\frac{1}{230 + t_2} - \frac{1}{230 + t_1}} = \frac{\log \frac{26,664 \cdot 10^3}{202,664 \cdot 10^3}}{\frac{1}{230 + 100,6} - \frac{1}{230 + 48,4}} = 1553,12 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$a = \log P_1^0 + \frac{b}{230 + t_1} = \log 26,664 \cdot 10^3 + \frac{1553,12}{230 + 48,4} = 10,00464$$

Závislosť tenzie pár etanolu od teploty vyjadrená pomocou Calingaertovej-Davisovej rovnice bude

$$\log P^0 = 10,0046 - \frac{1553,12}{230 + t}$$

2. Normálna teplota varu etanolu pri $P = 101,325 \text{ kPa}$ je

$$T_{nv} = 351,55 \text{ K}$$

a) Výpočet pomocou Augustovej rovnice

$$T_{nv} = \frac{B}{A - \ln P_{nv}} = \frac{4669,58}{24,71316 - \ln 101,325 \cdot 10^3} = 354,10 \text{ K}$$

Odchýlka od experimentálnej hodnoty

$$\text{ODCH. \%} = \frac{T_{vyp} - T_{exp}}{T_{exp}} \cdot 100 = 0,73 \%$$

b) Výpočet pomocou Calingaertovej-Davisovej rovnice

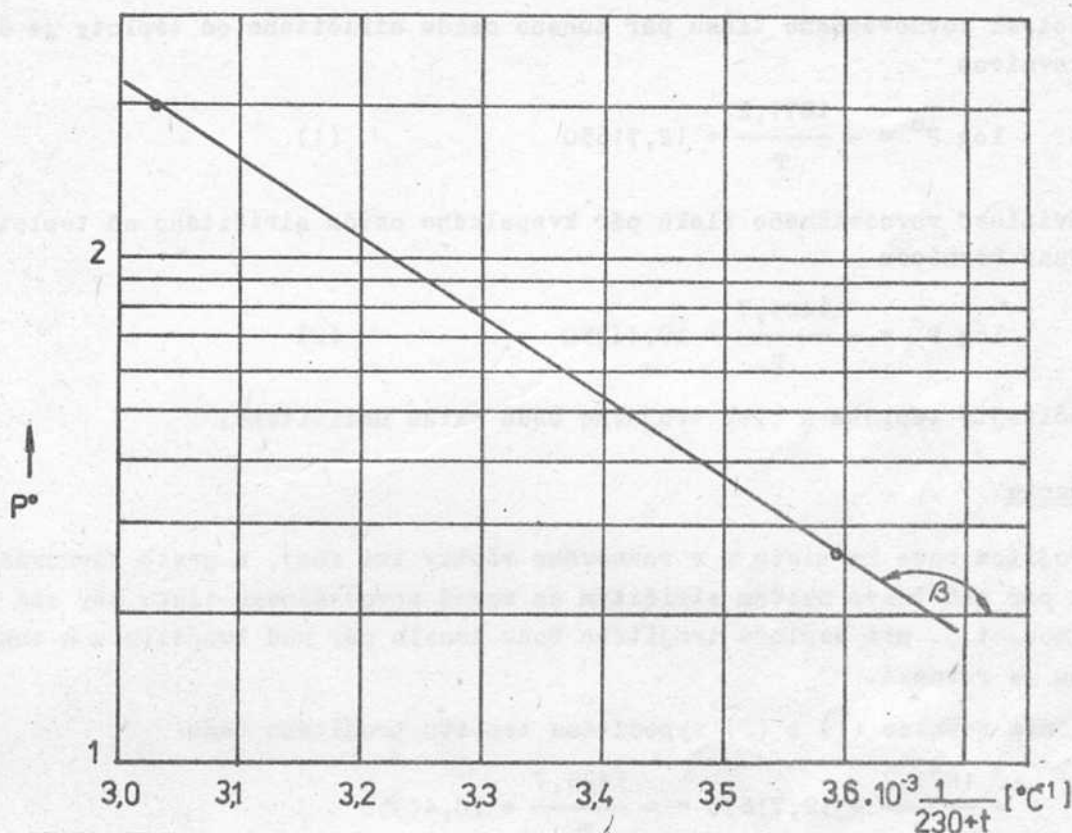
$$t_{nv} = \frac{b}{a - \log P_{nv}} - 230 = \frac{1553,12}{10,00465 - \log 101,325 \cdot 10^3} - 230 = 80,69 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{ODCH. \%} = 0,65 \%$$

3. Výpočet molového výparného tepla:

a) Konštanta B v Augustovej rovnici obsahuje molové výparné teplo

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = R \cdot B = 8,314 \cdot 4669,58 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 38822,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

b) Na obr. 9.2 je nakreslená závislosť $\log P^0 = f\left(\frac{1}{230+t}\right)$.

Obr. 9.2

Výparné teplo určíme zo smernice priamky

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = \frac{-2,303 R T^2 \operatorname{tg} \beta}{(230 + t)^2}$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\log \frac{P_1^0}{P_2^0}}{\frac{1}{230 + t_1} - \frac{1}{230 + t_2}}$$

$$\text{kde } \operatorname{tg} \beta = \frac{\log \frac{P_1^0}{P_2^0}}{\frac{1}{230 + t_1} - \frac{1}{230 + t_2}} = -b$$

$$\Delta_{\text{výp}} h_{373,15} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 373,15^2 \cdot 1,553,12}{(230 + 100)^2} \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 38023,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{výp}} h_{321,55} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 321,55^2 \cdot 1553,12}{(230 + 48,4)^2} = 39670,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Pre daný tepelný interval $\Delta_{\text{výp}} h_T = 38846,8 \text{ J/mol}$.

Príklad 9.5

Závislosť rovnovážneho tlaku pár tuhého oxidu siričitého od teploty je daná rovnicou

$$\log P^{\circ} = - \frac{1871,2}{T} + 12,71650 \quad (1)$$

a závislosť rovnovážneho tlaku pár kvapalného oxidu siričitého od teploty je daná rovnicou

$$\log P^{\circ} = - \frac{1425,7}{T} + 10,44350 \quad (2)$$

Vypočítajte teplotu a tlak trojného bodu oxidu uhličitého.

Riešenie

V trojitom bode koexistujú v rovnováhe všetky tri fázy, a preto rovnovážny tlak pár nad tuhým oxidom siričitým sa rovná rovnovážnemu tlaku pár nad kvapalinou, t.j. pri teplote trojitého bodu tenzia pár nad kvapalinou a tuhú fázou je rovnaká.

Riešením rovnice (1) a (2) vypočítame teplotu trojitého bodu

$$- \frac{1871,2}{T} + 12,71650 = - \frac{1425,7}{T} + 10,44350$$

$$T = \frac{445,5}{2,273} = 196 \text{ K}$$

a tlak

$$\log P^{\circ} = - \frac{1871,2}{196} + 12,7165$$

$$P^{\circ} = 1477 \text{ Pa}$$

Príklad 9.6

Odvoďte vzťah pre výpočet tenzie pár toluénu pomocou generalizovanej Clapeyronovej rovnice. Pri teplote $215,8^{\circ}\text{C}$ rovnovážny tlak pár toluénu je $1,01325 \text{ MPa}$. Určte rovnovážny tlak pár toluénu pri tejto teplote výpočtom:

a) pomocou generalizovanej Clapeyronovej rovnice,

b) pomocou Antoinovej rovnice

a stanovte odchýlky.

Riešenie

Generalizovaná Clapeyronova rovnica je daná vzťahom (9.9)

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

Z tabuliek odčítame kritické veličiny pri normálnej teplote varu toluénu

$$T_k = 591,7 \text{ K}; \quad P_k = 4110 \text{ kPa}; \quad T_{nv} = 383,75 \text{ K}$$

$$\text{Redukovaná normálna teplota varu } T_{nvr} = \frac{T_{nv}}{T_r} = \frac{383,75}{591,7} = 0,6486$$

Dosadíme do rovnice (a)

$$\ln \frac{P^0}{4110 \cdot 10^3} = \left(\frac{0,6486}{1 - 0,6486} \ln \frac{4110}{101,325} \right) \left(1 - \frac{591,7}{T} \right)$$

$$\ln P^0 = \ln 4110 \cdot 10^3 + (6,83456) \left(1 - \frac{591,7}{T} \right) =$$

$$\ln P^0 = 22,06350 - \frac{4044,01}{T}$$

a) Výpočet rovnovážneho tlaku pár pomocou generalizovanej Clapeyronovej rovnice

Do odvodenej rovnice dosadíme za $T = 499,95 \text{ K}$

$$\ln P^0 = 22,06350 - \frac{4044,01}{488,95} = 13,79273$$

$$P^0 = 0,9774 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{ODCH. \%} = \frac{0,9774 \cdot 10^6 - 1,01325 \cdot 10^6}{1,01325 \cdot 10^6} : 100 = -3,54 \%$$

b) Výpočet pomocou Antoineovej rovnice

Konštanty Antoineovej rovnice pre toluén odčítame z tabuliek

$$\text{pre } P > P_{nv} \quad a = 6,11542 \quad P^0 \text{ [kPa]}$$

$$b = 1346,86 \quad t \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$c = 217,101$$

$$\log P^0 = 6,11543 - \frac{1346,86}{217,101 + 215,8} = 3,00419$$

$$P^0 = 1009,69 \text{ kPa}$$

$$\text{ODCH. \%} = \frac{1,00969 \cdot 10^6 - 1,01325 \cdot 10^6}{1,01325 \cdot 10^6} \cdot 100 = -0,35 \%$$

Z výsledku vidieť veľmi dobrú zhodu hodnoty tenzie pár určenej podľa Antoinovej rovnice. Použitie generalizovanej Clapeyronovej rovnice vykazuje väčšiu odchýlku -3,54 %.

Príklad 9.7

Podľa zadania z príkladu 9.6 vypočítajte tenziu pár toluénu pomocou Pitzerovej rovnice.

Riešenie

$$\ln \frac{P^0}{P_k} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (\text{a})$$

kde $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ a ω sú dané rovnicami (9.14), (9.15) a (9.16).

Vyčíslenie:

$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{215,8 + 273,15}{291,7} = 0,8263$$

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 = -1,15114$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 = -1,01429$$

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

$$\text{kde } f^{(0)}(T_{nvr}) = -2,90180$$

$$f^{(1)}(T_{nvr}) = -3,06987$$

$$\omega = \frac{\ln \frac{101,325}{4110} + 2,9018}{-3,06986} = \frac{-3,702845 + 2,9018}{-3,06986} = 0,2609$$

$$\ln P_r^0 = -2,9018 + 0,2609 \cdot (-3,06987) = -3,70273$$

$$P_r^0 = 0,024656$$

$$P^0 = 0,024656 \cdot P_k = 0,024656 \cdot 4110 \cdot 10^3 = 1,01337 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{ODCH. \%} = \frac{1,01337 - 1,01325}{1,01325} \cdot 10^2 = \underline{\underline{0,01 \%}}$$

Príkled 9.8

Závislosť rovnovážneho tlaku pár vody od teploty je uvedená v tab. 9.1.

Tabuľka 9.1

t [°C]	97	98	99	99,9	100	100,1
P ⁰ [kPa]	90,943	94,301	97,760	100,964	101,325	101,688
v ^(l) · 10 ³ [m ³ /kg]	1,0414	1,0421	1,0429		1,0437	
v ^(g) [m ³ /kg]	1,8520	1,7902	1,7309		1,6738	

101	102	103
104,996	108,776	112,668
1,0445	1,0453	1,0461
1,6190	1,5664	1,5157

Antoinova rovnica pre určenie závislosti tenzie pár od teploty má tvar

$$\ln P^0 = 23,1964 - \frac{3816,44}{T - 46,13}$$

Vypočítajte molovú výparnú entalpiu vody pri 100 °C a porovnajte s tabuľkovou hodnotou. $\Delta v_{\text{yp}} h_{373} = 40680 \text{ J/mol}$.

Riešenie

Výpočet uskutočníme pomocou a) Clausiusovej a b) Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta v_{\text{yp}} h_T}{T v^{l \rightarrow g}} \quad (\text{a})$$

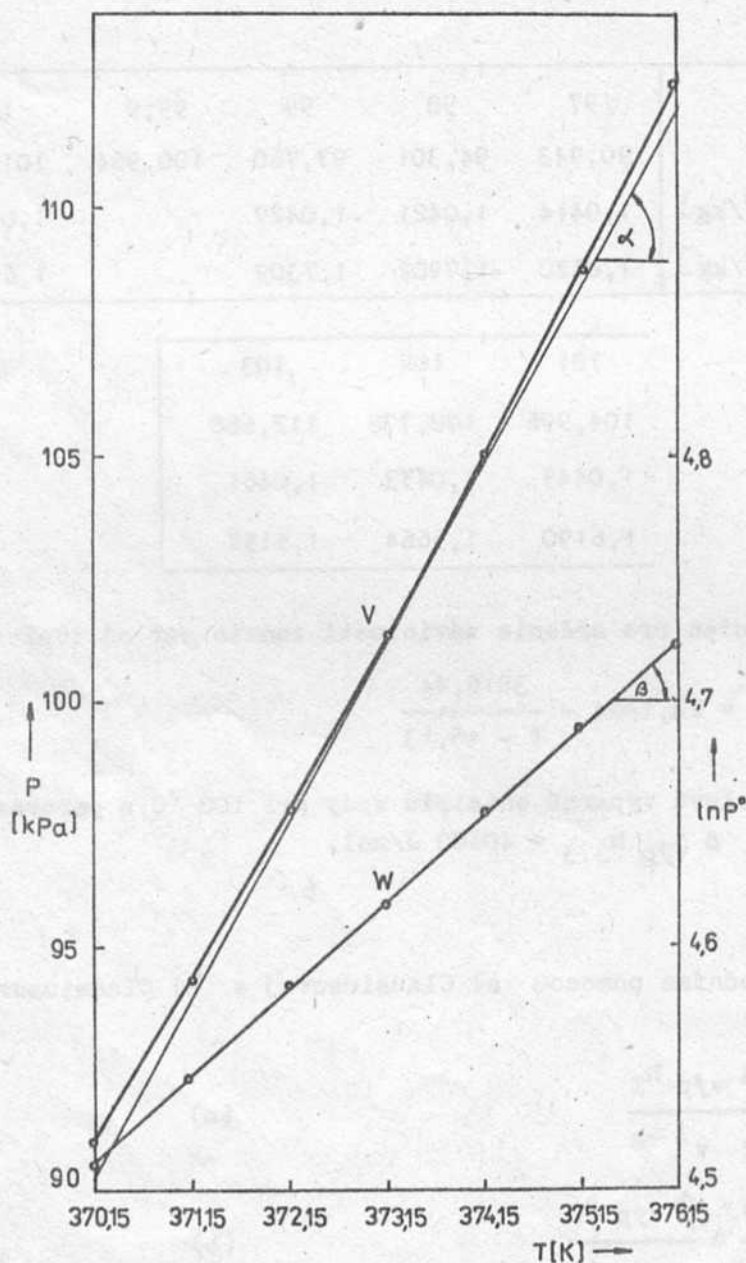
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta v_{\text{yp}} h_T}{R T^2} \quad (\text{b})$$

Zmenu rovnovážneho tlaku pár od teploty určíme:

- graficky,
- analyticky,
- výpočtom z diferencií tlaku a teploty.

1a) Na obr. 9.3 je nakreslená závislosť zmeny rovnovážneho tlaku pár od teploty. Smernica dotyčnice ku krivke $P^0 = f(T)$ v bode V (101,325 kPa; 373,15 K) je

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dP}{dT} = \frac{(112,2 - 90,3) \cdot 10^3}{376,15 - 370,15} = 3650 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$



Obr. 9.3

b) Z Antoineovej rovnice možno vyjadriť $P^0 = f(T)$, t.j.

$$P^0 = \exp \left(A - \frac{B}{T + C} \right)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B}{(T + c)^2} e^{A - \frac{B}{T+c}}$$

Zmena tlaku podľa teploty pri teplote 373,15 K je

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{T=373,15} = \frac{3816,44}{(373,15 - 46,13)^2} \cdot e^{23,1964 - \frac{3816,44}{373,15 - 46,13}} \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = 3615,8 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

c) Zmena tlaku podľa teploty vyjadrená pomocou diferencií tlaku a teploty, t.j.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

Vypočítané hodnoty sú v tab. 9.2.

Tabuľka 9.2

ΔT [K]	ΔP [Pa]	$\Delta P / \Delta T$ [Pa/K]
0,2	724	3620
2	723,6	3618
4	14 475,0	3618,75
6	21 725,0	3620,83
$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{STR}$		= 3619,4

Molovú výparnú entalpiu vypočítame z rovnice

$$\Delta_{\text{výp}} h_T = T (v^{(g)} - v^{(l)}) M \cdot \frac{dP}{dT}$$

Vypočítané hodnoty $\Delta_{\text{výp}} h_{373}$ sú uvedené v tab. 9.3.

Tabuľka 9.3

$\frac{dP}{dT}$	$\Delta_{\text{výp}} h_{373}$ [J/mol]	ODCH. %
a 3650	41043,4	0,89
b 3615,8	40658,8	-0,05
c 3619,4	40699,3	0,05

2a) Z údajov v tab. 9.1 vypočítame $\ln P^0$ a nakreslíme závislosť $\ln P^0$ od teploty T (obr. 9.3).

Tabuľka 9.4

T [K]	370,15	371,15	373,15	373,05	373,15	373,25
$\ln P^0$ [-]	4,5102	4,5465	4,5846	4,6148	4,6183	4,6219
	374,15	375,15	376,15			
	4,6539	4,6893	4,7244			

V bode $W(\ln P^0; T)$ $\log \beta = \frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{4,724 - 4,510}{6} = 0,03567$

b) Z Antoineovej rovnice

$$\frac{d \ln P^0}{dT} = \frac{B}{(T + c)^2} = \frac{3816,44}{(373,15 - 46,14)^2} = 0,035687$$

c) Z diferencie logaritmov tlaku a teploty vypočítame:

$$\frac{d \ln P^0}{dT} \doteq \frac{\Delta \ln P^0}{\Delta T}$$

Vypočítané hodnoty sú uvedené v tab. 9.5.

Tabuľka 9.5

ΔT K	$\Delta \ln P^0$	$\Delta \ln P / \Delta T$
0,2	0,0071	0,0355
2	0,0693	0,03465
4	0,1428	0,0357
6	0,2142	0,0357
$\left(\frac{\Delta \ln P^0}{\Delta T} \right)_{STR.}$		= 0,03539

Molovú výparnú entalpiu vypočítame z rovnice

$$\Delta_{výp} h_T = R T^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

Vypočítané hodnoty sú uvedené v tab. 9.6.

	$\frac{d \ln P^0}{dT}$	výp h_{373} [J/mol]	ODCH. %
a	0,03567	41293,3	1,51
b	0,03569	41316,5	1,56
c	0,03539	40969,2	0,71

Z porovnania $\Delta v_{\text{výp}} h_T$ vidieť, že použitie Clausiusovej rovnice vykazuje menšiu odchýlku ako Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice. Táto odchýlka je spôsobená zjednodušením

$$\Delta v^{\ell \rightarrow g} \doteq v(g) \quad \text{a} \quad v(g) = \frac{RT}{P}$$

Príklad 9.9

Teplota varu etanolu pri tlaku 53,329 kPa je 63,5 °C. Vypočítajte normálnu teplotu varu etanolu pomocou Ramsayovho-Youngovho pravidla. Za referenčnú látku použite:

- a) H_2O ,
b) metanol (CH_3OH).

Riešenie

Použijeme rovnicu (9.18)

$$\left(\frac{T_B}{T_A}\right)_{P_1} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)_{P_2}$$

Teplota varu H_2O (rovnovážna teplota) pri tenzii pár 53,329 kPa je 83 °C a teplota varu metanolu je 49,9 °C. Normálna teplota varu vody je 100 °C a metanolu je 64,6 °C (pri $P^0 = 101,325$ kPa).

Neznáma teplota varu etanolu bude

$$\text{a) } T_{B,P_2} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)_{P_1} \cdot T_{A,P_2} = \frac{63,5 + 273,15}{83,0 + 273,15} \cdot (100 + 273,15) = 352,7 \text{ K}$$

$$t_{B,P_2} = 79,6 \text{ °C}$$

$$\text{b) } T_{B,P_2} = \left(\frac{T_B}{T_C}\right) \cdot T_{C,P_2} = \frac{63,5 + 273,15}{49,9 + 273,15} \cdot (64,6 + 273,15) = 351,97 \text{ K}$$

$$t_{B,P_2} = 78,8 \text{ °C}$$

Normálna teplota varu etanolu je $78,4^{\circ}\text{C}$. Odchýlka vypočítanej hodnoty a T_{nv} je

$$\text{a) ODCH. \%} = \frac{352,7 - 351,55}{351,55} \cdot 100 = 0,32 \%$$

$$\text{b) ODCH. \%} = \frac{351,97 - 351,55}{351,55} \cdot 100 = 0,12 \%$$

Úlohy

9.1 Pri teplote 0°C je rovnovážny tlak pre topenie ľadu 611 kPa . Vypočítajte teplotu topenia ľadu pri tlaku $10,1325 \text{ MPa}$. Molová entalpia topenia ľadu je $6013,5 \text{ J/mol}$. Molový objem vody je $18,019 \text{ m}^3/\text{kmol}$ a hustota ľadu 917 kg/m^3 .

($272,45 \text{ K}$)

9.2 Vypočítajte molovú výparnú entalpiu vody pri 82°C , keď $\frac{dP}{dT} = 2051,83 \text{ Pa/K}$, hustota nasýtených pár je $0,3164 \text{ kg/m}^3$ a hustota kvapalnej vody 972 kg/m^3 .

(41477 J/mol)

9.3 Teplota topenia jednodklonnej síry pri tlaku $101,325 \text{ kPa}$ je 114°C . Zmena špecifického objemu je $41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$. Molová entalpia topenia je $1766,8 \text{ J/mol}$. Určite teplotu topenia síry pri zvýšení tlaku o 100 MPa .

($T = 417,1 \text{ K}$)

9.4 Normálna teplota varu éteru je $34,6^{\circ}\text{C}$. Molová výparná entalpia je $27 549 \text{ J/mol}$. Vypočítajte rovnovážny tlak pár éteru pri 30°C . Výsledok porovnajete s hodnotou tlaku, ktorý získate zo vzťahu $\log P^{\circ} =$

$$= 9,71 - 4,7 \cdot \frac{T_{nv}}{T}$$

($P_2 = 86,052 \text{ kPa}$ ($P_2 = 86,83 \text{ kPa}$))

9.5 Vypočítajte tenziu pár acetónu ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) pri teplote varu 113°C a porovnajete ju s experimentálnou hodnotou $506,625 \text{ kPa}$. Normálna teplota varu acetónu je $56,5^{\circ}\text{C}$. Pri teplote varu acetónu $144,5^{\circ}\text{C}$ je tenzia pár acetónu $1013,25 \text{ kPa}$. Výpočet urobte:

- pomocou Antoineovej rovnice,
- pomocou Calingaertovej-Davisovej rovnice,
- pomocou generalizovanej Clapeyronovej rovnice,
- pomocou Pitzerovej rovnice.

($P_{(a)} = 503,325 \text{ kPa}$; $P_{(b)} = 509,008 \text{ kPa}$; $P_{(c)} = 501,118 \text{ kPa}$)

- 9.6 V tabuľke je uvedená závislosť rovnovážneho tlaku pár etylamínu od teploty

T [K]	259,3	267,6	279,0	289,4
P ^o [kPa]	24,4	37,57	64,17	100,06

Vypočítajte strednú hodnotu molovej výparnej entalpie a normálnu teplotu varu.

$$(\Delta_{\text{výp}} h_T = 29157,3 \text{ J/mol}; T_{\text{nv}} = 289,35 \text{ K})$$

- 9.7 Tenzia pár ortuti pri teplote 290 °C je 26,305 kPa a pri teplote 310 °C je 40,743 kPa. Vypočítajte tenziu pár a výparnú entalpiu pri 300 °C pomocou rovnice

- a) Clausiusovej-Clapeyronovej,
b) Calingaertovej-Davisovej.

$$(a) \Delta_{\text{výp}} h_{573} = 59730,4 \text{ J/mol}; P^o = 32,86 \text{ kPa}$$

$$b) \Delta_{\text{výp}} h_{573} = 59737,0 \text{ J/mol}; P^o = 32,873 \text{ kPa}$$

- 9.8 Tlak nasýtených pár 2,2-dimetylbutanolu je daný rovnicou

$$\log P^o = - \frac{4849,3}{T} - 14,701 \log T + 55,24360$$

Určte závislosť molovej výparnej entalpie od teploty a vypočítajte hodnotu výparnej entalpie pri 298,15 K.

$$(\Delta_{\text{výp}} h_T = 92850,24 - 122,22 T; \Delta_{\text{výp}} h_{298} = 56410,3 \text{ J/mol})$$

- 9.9 Rovnovážny tlak pár niklu pri teplote 1387 K je $5,78 \cdot 10^{-4}$ Pa a pri teplote 1415 K je $1,1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Pre daný teplotný interval vypočítajte molovú entalpiu sublimácie niklu.

$$(374,997 \text{ kJ/mol})$$