

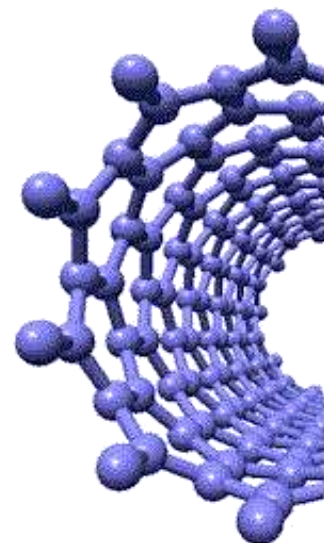


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Stavové chování

Stavové chování je funkční vztah mezi teplotou, tlakem, objemem, popř. látkovým množstvím systému $f(T, p, V, n) = 0$. U ideálního plynu (nulový objem molekul, nulové mezimolekulární interakce) je tímto vztahem **stavová rovnice ideálního plynu**

$$pV = nRT \quad pV_m = RT \quad (V_m = V/n)$$

Pro reálné systémy platí tato rovnice pouze při teplotách daleko nad **kritickým bodem** (trojice hodnot T_k , p_k , V_{mk} vymezující podmínky, při kterých látka poprvé může existovat i v jiném než plynném stavu).

Odhadové metody: kritické veličiny se často odhadují na základě empirické korelace s jinými, snáze experimentálně dostupnými veličinami (molární hmotnost, teplota normálního bodu varu atd.). Tyto odhadové postupy jsou velmi časté, známým příkladem je parachor. Nejrozšířenější metodou odhadu různých vlastností organických látek je příspěvková metoda, založená na aditivitě příslušné vlastnosti a struktury (počtu funkčních příspěvků v dané molekule).

Zdroje dat: Dykys J.: Kritické veličiny čistých látek a zmesí, SVTL Bratislava, 1967

Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P.: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, 2001

Cdata: elektronická databáze fyzikálně chemických veličin. Tyto a další zdroje jsou k dispozici na KCH.

Obecná stavová rovnice zavádí k ideálnímu chování korekci – kompresibilitní faktor

$$z = pV/nRT$$

K určení kompresibilitního faktoru nebo přímo stavových veličin se používají především stavové rovnice.

Stavové rovnice plynů, popř. kapalin

Viriální rozvoj

$$z = 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots = 1 + B(T)\rho_m + C(T)\rho_m^2 + \dots$$

Zdroje dat o druhých viriálních koeficientech: Dymond J.H., Smith B.E.: The Second Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Clarendon Press, Oxford, 1980. Dále Cdata.

Redlichova-Kwongova rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad a = 0,42748 \frac{R^2 T_k^{2,5}}{p_k} \quad b = 0,08664 \frac{RT_k}{p_k}$$

Vztahy pro nastavitelné parametry byly získány z termodynamických podmínek v kritickém bodě.

Pengova-Robinsonova rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad a(T) = \alpha \cdot 0,45723552 \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \quad b = 0,0777961 \frac{RT_k}{p_k}$$
$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad m = 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega - 0,164423 \cdot \omega^2 + 0,016666 \cdot \omega^3$$

kde T_r je redukovaná teplota, $T_r = T/T_k$ a ω je acentrický faktor, $\omega = -\log\left(\frac{p_{0,7}^\circ}{p_k}\right)$, $p_{0,7}^\circ$ je tlak

nasycených par látky při teplotě rovné 0,7-násobku kritické teploty.

Stavové rovnice pro kapaliny na mezi nasycení

Rackettova stavová rovnice

$$V_m = V_k \left(\frac{p_k V_k}{RT_k} \right)^{(1-T/T_k)^{2/7}} \quad [\text{nasycená kapalina}]$$

Rovnice je vhodná pro odhad závislosti molárního objemu nasycené kapaliny na teplotě. Nasycená kapalina je kapalina, která je za dané teploty v rovnováze se svou parou. Tlak nasycené kapaliny je nejmenší tlak, při kterém může být látka za dané teploty v kapalném (rovnovážném) stavu.

Stavové chování tuhých látek

Stavové chování tuhých látek je nevýrazné, k popisu se používají experimentálně stanovené koeficienty izobarické roztažnosti α a koeficienty izotermické stlačitelnosti β

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad \beta = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$$

Stavové chování směsí – směšovací pravidla

Směšovací pravidla slouží k odhadu stavového chování směsí ze znalosti stavového chování čistých složek. Mohou být zaváděna na úrovni parametrů stavových rovnic, kritických veličin nebo stavových veličin.

Směšovací pravidla pro parametry stavových rovnic

U parametrů jde nejčastěji o geometrický nebo aritmetický průměr, popř. korigovaný binárním interakčním parametrem (pokud není k dispozici, klade se roven nule).

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$$

k_{ij} , l_{ij} jsou binární interakční parametry. Pro Redlichovu-Kwongovu a Pengovu-Robinsonovu rovnici k dispozici např. v Oellrich L., Plocker U., Prausnitz J.M., Knapp H.: Chem.-Ing.-Tech. 49, 955, 1977.

Pseudokritické veličiny – Kay

$$T'_k = \sum_{i=1}^N x_i T_{k,i} \quad p'_k = \sum_{i=1}^N x_i p_{k,i}$$

Pseudokritické veličiny – Joffe

$$K_1 = \frac{T'_k}{\sqrt{p'_k}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i T_{k,i}}{\sqrt{p_{k,i}}} \quad K_2 = \frac{T'_k}{p'_k} = 0,125 \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left[\left(\frac{T_{k,i}}{p_{k,i}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{k,j}}{p_{k,j}} \right)^{1/3} \right]^3$$
$$T'_k = K_1^2 / K_2 \quad p'_k = \left(K_1 / K_2 \right)^2$$

Daltonův zákon

$$p = \sum_{i=1}^N p_i^D \quad [T, c_1, c_2, c_3, \dots]$$

kde p_i^D je tlak čisté látky při teplotě systému a při stejné koncentraci $c_i (= n_i/V)$ jako má látka ve směsi.

Amagatův zákon

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad V_m = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i} \quad z = \sum_{i=1}^k x_i z_i \quad [T, p]$$

kde V_i , z_i je molární objem resp. kompresibilitní faktor čisté látky v téže fázi jako je směs a za stejné teploty a tlaku.

Úkol 2: Odhadněte hustotu (n-heptanu a n-oktanu; 1-oktanolu a 1-propanolu; 1-butanolu a ethanolu; vody a metanolu; dietyléteru a acetonu; propionitrilu a fenolu; benzenu a n-heptanu; toluenu a fenolu) při teplotě 25°C a atmosférickém tlaku pomocí Redlichovy-Kwongovy a Rackettovy stavové rovnice. Určete také hustotu směsi obou kapalin v poměru 1:3 za daných podmínek z Rackettovy stavové rovnice. Jako směšovací pravidlo přitom použijte Joffeho pseudokritické veličiny a Amagatův zákon. Výsledky porovnejte.