

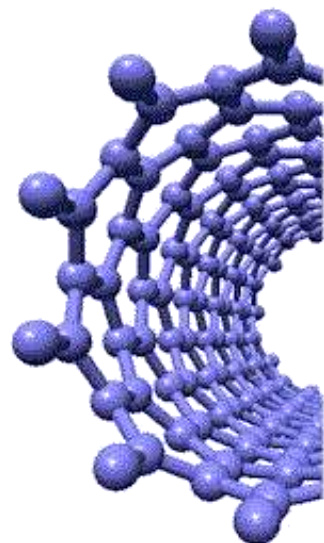


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

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



Vlastnosti na mezi sytosti

Při podkritických podmínkách může látka přecházet mezi skupenskými stavy. Rovnováha je podmíněna stejnou teplotou, tlakem a chemickým potenciálem látky v koexistujících stavech. Křivky sytosti popisují vztah rovnovážného tlaku a teploty (např. pro rovnováhu kapalina-pára jde vlastně o křivku závislosti teploty varu na tlaku...).

Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice je vyjádřením vazby mezi změnou teploty a změnou tlaku za podmínek rovnováhy mezi dvěma fázemi

$$\frac{dp^\circ}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{T[V^{(2)} - V^{(1)}]} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad \frac{d \ln p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2[z^{(2)} - z^{(1)}]} = \frac{\Delta H}{RT^2\Delta z}$$

kde $S^{(2)}$, $S^{(1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(1)}$, $z^{(2)}$, ... $V^{(1)}$ jsou entropie, entalpie, kompresibilitní faktor a objem v příslušných fázích. Tato rovnice je obecná a je možno ji aplikovat na jakoukoliv dvojici fází. K řešení je nutné znát teplotní závislost objemu nebo kompresibilitního faktoru koexistujících fází (stavovou rovnici) a entalpie (tepla) fázové přeměny.

Clausiova-Clapeyronova rovnice

Pokud je jedna z rovnovážných fází plynná a můžeme předpokládat splnění následujících podmínek (tj. pokud tlaky nejsou příliš vysoké) :

a) $V_m^{(g)} = RT/p$

b) $V_m^{(kond)} \ll V_m^{(g)}$

kde $V_m^{(kond)}$ je molární objem kondenzované fáze (kapalné nebo tuhé), je možné Clapeyronovu rovnici přepsat do tvaru, který se označuje jako Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Tenze par

Pro závislost tlaku nasycených par (tenze) par na teplotě se používá řada empirických vztahů, jde o často experimentálně určenou veličinu.

Antoineova rovnice

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{T + C}$$

kde A , B , C jsou konstanty určené na základě experimentálních dat a platí jen v teplotním intervalu ze kterého byly určeny. Používá se v rozmezí tlaků 1 – 200 kPa.

Wagnerova rovnice

$$\ln p_r^\circ = \frac{1}{T_r} (a_1 + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^{2.5} + a_4 \tau^5)$$

$$p_r^\circ = p^\circ / p_k, \tau = 1 - T_r.$$

Coxova rovnice

$$\ln(p^\circ / p_0^\circ) = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \exp\left[\sum_{i=0}^2 a_i T^i\right]$$

kde p_0° , T_0 jsou tenze a odpovídající teplota při referenčních podmínkách (nejčastěji se volí normální bod varu nebo kritický bod podle toho, v jaké oblasti chceme rovnici používat).

Zdroje dat: Cdata

Dykyj J., Repáš M., Svoboda J.: Tlak nasýtené pary organických zlúčenin, Veda, Bratislava, 1984.

Boublík T., Fried V., Hála E.: The Vapour Pressures of Pure Substances, Elsevier, Amsterdam, 1984.

Výparné a sublimační teplo

Výparné teplo se s teplotou (podobně jako teplo sublimační) snižuje. V trojném bodě platí

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{tání}} + \Delta H_{\text{výp}}$$

V kritickém bodě je výparné teplo nulové (mizí rozdíl mezi kapalnou a parní fází). Výparné i sublimační teplo se nejčastěji určuje ze známé tenzní rovnice prostřednictvím Clapeyronovy rovnice.

Zdroje dat: Cdata

Majer V., Svoboda V.: Enthalpie of Vaporization of Organic Compounds, Critical Review and Data Compilation, Blackwell, Oxford, 1985.

Tepelná kapacita kapalin

Tepelná kapacita na mezi nasycení se prakticky shoduje s izobarickou tepelnou kapacitou (atmosférický tlak) při teplotách pod normálním bodem varu, při vyšších teplotách se rozdíl mezi nimi určí ze stavové a z tenzní rovnice

$$C_p - C_{\text{sat}} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{sat}}$$

Zdroje dat: Cdata

Wagman D.D. et al.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, 1982.

Zábranský M., Růžička V., Majer V., Domalski E.S.: Heat Capacities of Liquids. Critical Review and Recommended Values. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 6, 1996.

Úkol 3: Určete výparnou entalpii (vody; etanolu; benzenu; fenolu; acetonu; 1-butanolu; dietyléteru; chlorobenzenu) při teplotě 50°C z Clapeyronovy rovnice. Použijte Antoinovu tenzní rovnici, vlastnosti kapaliny a páry vypočtete z Redlichovy-Kwongovy rovnice. Najděte příslušný experimentální údaj a srovnajte.