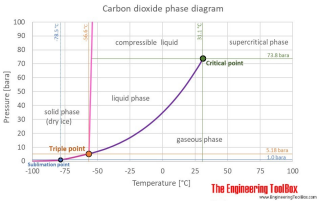
Clapeyronova rovnice

Předpoklady:

- dvě fáze čisté látky v rovnováze
  např. (s)–(l), (l)–(g), (s)–(g), (s_1)–(s_2)
- vratný fázový přechod 1. druhu*

V rovnováze:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{čili} \quad \Delta_{\text{fáz}} G_m \equiv G_m^{(2)} - G_m^{(1)} = 0$$



Pro změny podél křivky fázové rovnováhy:

$$d\Delta_{\text{fáz}} G_m = -\Delta_{\text{fáz}} S_m dT + \Delta_{\text{fáz}} V_m dp = 0$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} S_m}{\Delta_{\text{fáz}} V_m}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T \Delta_{\text{fáz}} V_m}$$

*Pro tzv. spojité fázové přechody ($\Delta_{\text{fáz}} H_m = \Delta_{\text{fáz}} V_m = 0$) Clapeyronova rovnice neplatí!

Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze

Pro (s)–(l) [fáz=tání], (s_1)–(s_2) [fáz=modifikace]

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T \Delta_{\text{fáz}} V_m}$$

Aproximace 1: $\Delta_{\text{fáz}} H_m / \Delta_{\text{fáz}} V_m$ nezávisí na teplotě a tlaku

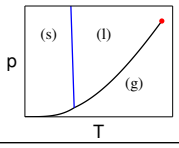
$$dp = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{\Delta_{\text{fáz}} V_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{\Delta_{\text{fáz}} V_m} \int_{T_1}^{T_2} dp \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta p \equiv p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{\Delta_{\text{fáz}} V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

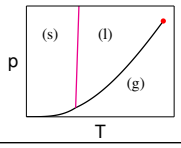
Aproximace 2: Malé $\Delta T = T_2 - T_1$ a $\Delta p = p_2 - p_1$

$$\Delta p \approx \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T_{\text{fáz}} \Delta_{\text{fáz}} V_m} \Delta T$$

Tání:

H_2O, Si, Ge, Bi, Ce, Ga, Pu: $\Delta_{\text{tání}} V_m < 0$ obvykle: $\Delta_{\text{tání}} V_m > 0$ vždy: $\Delta_{\text{tání}} H_m > 0$





Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze – příklad

Při jaké teplotě taje led pod bruslí?
Data: $\Delta_{\text{tání}} H_m^{\ominus}(\text{led}) = 6.01\,\text{kJ mol}^{-1}$, $\varrho(\text{led}) = 0.917\,\text{g cm}^{-3}$, $\varrho(\text{voda}) = 1\,\text{g cm}^{-3}$.

$d = 2.9\,\text{mm}$

$l = 5\,\text{cm}$

$m = 75\,\text{kg}$

$$\Delta p = \frac{mg}{ld} = \frac{75 \times 9.8}{0.05 \times 0.0029}\,\text{Pa} = 5.1 \times 10^6\,\text{Pa}$$

$$\Delta_{\text{tání}} V_m = \frac{M}{\varrho^{\text{voda}}} - \frac{M}{\varrho^{\text{led}}} = \frac{0.018\,\text{kg mol}^{-1}}{1000\,\text{kg m}^{-3}} - \frac{0.018\,\text{kg mol}^{-1}}{917\,\text{kg m}^{-3}} = -1.63 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta T = \Delta p \frac{T_{\text{tání}} \Delta_{\text{tání}} V_m}{\Delta_{\text{tání}} H_m} = 5.1 \times 10^6\,\text{Pa} \times \frac{273\,\text{K} \times (-1.63 \times 10^{-6}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1})}{6010\,\text{J mol}^{-1}} = -0.38\,\text{K}, \quad \underline{t = -0.38\,°\text{C}}$$

Bruslení

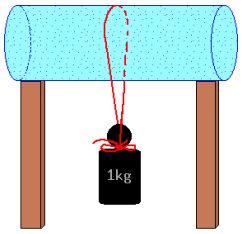
- Vliv snížení bodu tání je malý
- Tání vlivem tření má snad nějaký vliv
- Za velmi nízkých teplot se špatně bruslí i lyžuje
- 17–23 °F = "hard hockey ice", 24–29 °F = good "soft figure skating ice"
- **Premelting:** vrstvička „skoro vody" (*quasi-liquid layer*) na povrchu ledu těsně pod bodem tání umožňuje bruslení

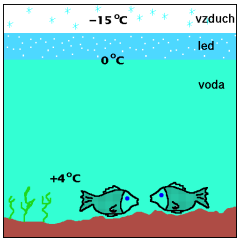
credit: Jessica Durando USA TODAY, Published 6:51 p.m. UTC Mar 3, 2018

Pár zajímavostí o vodě a ledu

firefox https://www.youtube.com/watch?v=erlZb8QiPkg

- Maximum hustoty vody při 4 °C ⇒ rybníky zamrzají od hladiny
- Tlak až 25 MPa po zmrznutí vody v uzavřené nádobě
  ledová bomba https://www.youtube.com/watch?v=erlZb8QiPkg
- „regelace" ledu

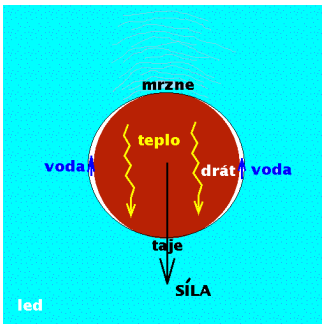




Regelace ledu

$$t = \frac{(a d Q_{\text{tání}})^2 \varrho_{\text{led}}}{\lambda m g T_{\text{tání}} \left(\frac{1}{\varrho_{\text{led}}} - \frac{1}{\varrho_{\text{voda}}}\right)}$$

t = čas
λ = tepelná vodivost drátu
m = hmotnost závaží
$Q_{\text{tání}}$ = specifická entalpie tání
(teplo tání na jednotku hmotnosti)
a = průměr ledu
d = průměr drátu
ϱ = hustota
g = tíhové zrychlení



Clausiova–Clapeyronova rovnice

Pro rovnováhu kapalina–pára čisté látky (fáz=vypařování)

obdobně pro sublimaci, kde jsou předpoklady ještě lépe splněny

Aproximace:

- $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$ (ne velké tlaky – daleko od kritického bodu)
- plyn je ideální (daleko od kritického bodu)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{T \Delta_{\text{výp}} V_m} \approx \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{T(RT/p - 0)}$$

Označíme p^s = **tlak nasycených par**,
též tlak sytých par nebo tenze par

(Pictetovo–)Troutonovo pravidlo:

$$\Delta_{\text{výp}} S_m = \Delta_{\text{výp}} H_m / T \approx 10.5R$$

za normálního bodu varu. Navození:

$$\Delta_{\text{výp}} S_m \approx R \ln \frac{V_m^{(g)}}{V_m^{(l)}} = R \ln \frac{RT}{p^{st} V_m^{(l)}}$$

Pictet 1876 Ann. Chem. Phys. 183, 180.
Trouton 1884 Phil. Mag. 18, 54.

$$\frac{1}{p^s} \frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}, \quad \text{obecně:} \quad \frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{RT^2}, \quad \text{kde fáz = výp/subl}$$

Výparná (a sublimační) entalpie se kalorimetricky měří hůř než tlak nasycených par, $p^s(T)$. K měření výparné entalpie pak využíváme Clausiovu–Clapeyronovu rovnici (resp. nějaké její zpřesnění):

$$\Delta_{\text{výp}} H_m = RT^2 \frac{d \ln p^s}{dT} = -R \frac{d(\ln p^s)}{d(1/T)}$$

Integrovaný tvar Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

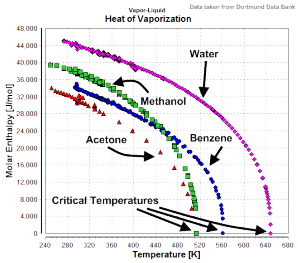
Další předpoklad: $\Delta_{\text{výp}} H_m$ nezávisí na teplotě

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}$$

$$d \ln p^s = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{p^s(T_1)}^{p^s(T_2)} d \ln p^s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\left[\ln p^s\right]_{p^s(T_1)}^{p^s(T_2)} = \left[-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT}\right]_{T_1}^{T_2}$$



credit: Wilfried Cordes

$$\ln \frac{p^s(T_2)}{p^s(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad \text{neboli} \quad \ln p^s = A - \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

Interpretace pomocí Boltzmannovy pravděpodobnosti:

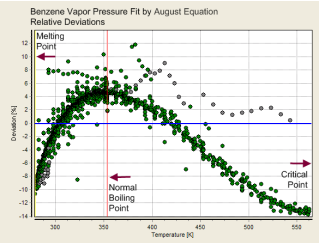
$$p^s(T) = \text{const} \cdot \exp^{-\Delta_{\text{výp}} H_m / RT} \propto \text{pravděpodobnost nalezení molekuly}$$

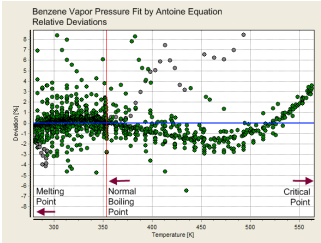
Antoineova rovnice

Motivace (za konstantní výparné entalpie, Augustova rovnice): $\ln p^s = A - \frac{B}{T}$

Empirické vylepšení (Antoineova rovnice): $\ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$

Konstanty bývají nastaveny na běžné tlaky, např. $p^s \in (10\,\text{kPa}, 150\,\text{kPa})$.





credit: Wilfried Cordes

Příklad.

start /home/jiri/pdf/water/data/iapws1995-vle.pdf

Vypočtěte tlak nasycených par vody při 25 °C.

$$\log_{10} p^s = A - \frac{B}{t + C}$$

a) z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice ($\Delta_{\text{výp}} H_m^{\ominus}(25\,°\text{C}) = 40.65\,\text{kJ mol}^{-1}$)
b) z Antoineovy rovnice [$\log_{10}$, kPa, °C]: $A = 7.19621$, $B = 1730.63$, $C = 233.426$

a)
známe $p^s(100\,°\text{C}) = 101325\,\text{Pa}^{\dagger}$

$$\begin{aligned} p^s(25\,°\text{C}) &= p^s(100\,°\text{C}) \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \\ &= 101325\,\text{Pa} \times \exp\left[-\frac{40650\,\text{J mol}^{-1}}{8.3145\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298.15\,\text{K}} - \frac{1}{373.15\,\text{K}}\right)\right] \\ &= \underline{3.75\,\text{kPa}} \end{aligned}$$

b)

$$p^s(25\,°\text{C}) = 10^{7.19621 - 1730.63/(233.426+25)} = \underline{3.158\,\text{kPa}}$$

Experiment: 3.1699 kPa (IAPWS 1995)

† 101.42 kPa (IAPWS 1995)

Vlhkost vzduchu

Relativní vlhkost vzduchu za dané teploty: $\phi = \frac{p_i}{p_i^s}$ (i = voda)

Měření (psychrometr / hygrometr): vlhký vs. suchý teploměr, chlazené zrcátko, gravimetrie, vlas, kapacitní senzor

← ventarola Boreč

vlasový vlhkoměr ↑

Kdy jde od úst pára?

Mícháme: n_1 směsi vzduch + vodní pára (x_1) o teplotě T_1 +
n_2 směsi vzduch + vodní pára (x_2) o teplotě T_2

p_{voda}–t a=t vzduch b=rel. vlhkost c=t výdech

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{h_i p_i^s}{p}, \quad \text{kde } h_i = \text{relativní vlhkost}$$

Za běžných teplot: $C_{pm}(N_2) = \frac{7}{2}R$, $C_{pm}(H_2O) = 4R$, vodní páry je málo
⇒ **aproximace:** tepelná kapacita vlhkého vzduchu nezávisí na složení ani teplotě

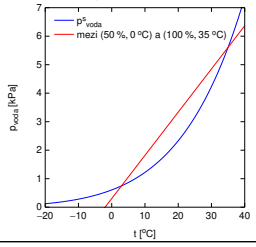
Teplota směsi je (z kalorimetrické rovnice):

$$T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

Po smíchání je molární zlomek/parciální tlak vodní páry roven:

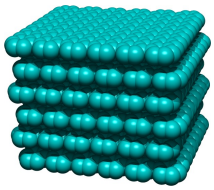
$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

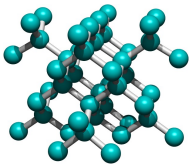
$$p_{\text{voda}} = \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2}{n_1 + n_2} = \frac{p_1(T_2 - T) + p_2(T - T_1)}{T_2 - T_1}$$

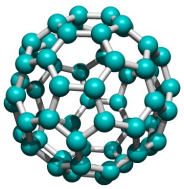


Alotropie: C

modifikace C	$\Delta_{sl}G_m^{\ominus}$/kJ mol^{-1} (25 °C, na 1 mol C)
grafit	0
diamant	2.8
fulleren C_{60}	38.8
fulleren C_{70}	
nanotrubičky	
saze	





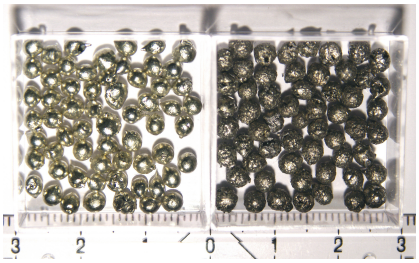


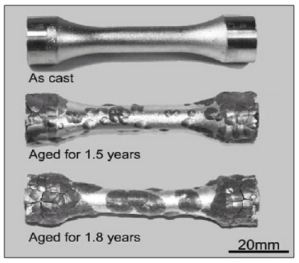
Alotropie – cínový mor

α pod 13.2 °C – „šedý cín“, nekovový křehký, struktura diamantu

β nad 13.2 °C – „bílý cín“, stříbřitě lesklý kov

Cínový mor: kov se za nízké teploty změní na nekov, nečistoty zpravidla teplotu přechodu snižují





credits: Wikipedie, Pajene spoje a jejich spolehlivost v konstrukci svítidel

Vztah mezi $\mu^\bullet$ a μ°

V rovnováze kapalina–pára jsou jsou chemické potenciály stejné:

$$\mu^{(l)}(T, p^s) = \mu^{(g)}(T, p^s) \qquad \text{(rovnováha)}$$

Aproximace: plyn je ideální:

$$\mu^{(g)}(T, p^s) = \mu^\circ(T, p^{st}) + \int_{p^{st}}^{p^s} V_m dp \overset{\text{id. pl}}{=} \mu^\circ + RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

Aproximace: chemický potenciál kondenzované fáze se s tlakem mění málo, protože $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$:

$$\mu^{(l)}(T, p^s) \approx \mu^{(l)}(T, p^{st}) = \mu^\bullet \quad \Rightarrow \quad \mu^\bullet - \mu^\circ \equiv G_m^\bullet - G_m^\circ = RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

Příklad pro vodu 25 °C:

$$\mu^\bullet - \mu^\circ \approx RT \ln \frac{p^s}{p^{st}} = 8.314\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} \times 298.15\,\text{K} \times \ln \frac{3.1699\,\text{kPa}}{100\,\text{kPa}} = \underline{-8556\,\text{J mol}^{-1}}$$

Jak je to přesné?

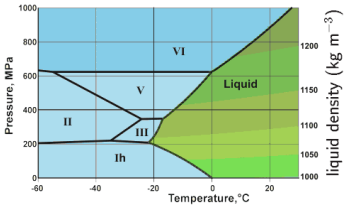
$$\mu^\bullet(p^s) - \mu^\bullet(p^{st}) = \int_{p^{st}}^{p^s} V_m^\bullet dp \approx 18\,\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1} \times (3.1699\,\text{kPa} - 100\,\text{kPa}) = \underline{-1.75\,\text{J mol}^{-1}}$$

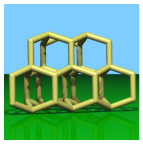
$$\frac{\mu^\bullet(p^s) - \mu^\bullet(p^{st})}{C_{pm}} = \underline{-0.023\,\text{K}} \quad (\approx \text{chyba způsobená zanedbáním } V_m^{(l)} \approx \text{setiny K v teplotě})$$

Polymorfie ledu

U sloučenin mluvíme o polymorfii (polymorfismu)

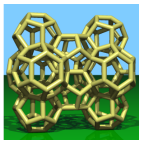
credit: http://www1.lsbu.ac.uk/water ⟶





obyčejný led Ih

led Ic



klatrát typu I

Stanovení p^s

Experiment

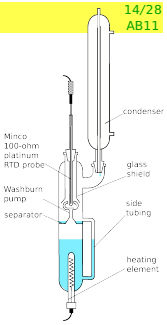
- ebuliometrická metoda: p = const, měří se T (běžné tlaky)
- statická metoda – V, T = const, měří se p (vyšší tlaky)
- saturační metoda – v nosném plynu (nižší tlaky)
- Knudsenova metoda – efuze do vakua (velmi malé tlaky)

z Gibbsovy energie

Velmi malé tlaky, rozkládající se látky aj.

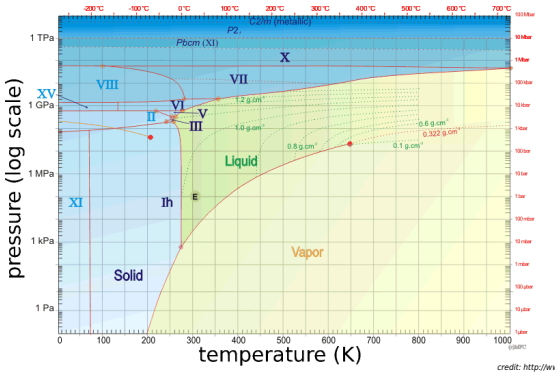
$$p^s = p^{st} \exp \frac{G_m^\bullet - G_m^\circ}{RT} \equiv p^{st} \exp \frac{\mu^\bullet - \mu^\circ}{RT}$$

- kapalina: $G^\bullet = H^\bullet - TS^\bullet$
  $H^\bullet$ z kalorimetrie
  $S^\bullet$ z třetího zákona termodynamiky (integrací C_p/T od nízkých teplot)
- plyn (je ideální – stačí jedna molekula): $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$
  a výpočtem (spektroskopie, kvantová teorie, statistická termodynamika)



ebulliometer
Y. Chernyak, J. H. Clements
https://doi.org/10.1021/je034173q

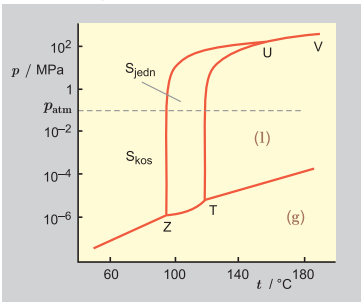
Polymorfie ledu



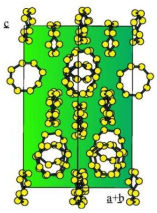
credit: http://www1.lsbu.ac.uk/water

Alotropie

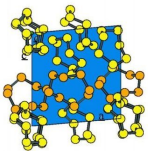
Mnoho krystalových struktur prvku
Příklad: síra α-S_8, β-S_8, γ-S_8
Další struktury (S_7 atd.)



α-S_8
kosočtverečná
orthorhombic



β-S_8
jednoklonná
monoclinic



Rovnováha kapalina–pára: binární směs

angl. *Vapor–Liquid Equilibrium*, VLE

Binární směs: $k = 2$
Dvě fáze: $f = 2$

Počet stupňů volnosti:

$$v = k - f + 2 = 2$$

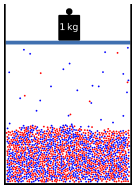
Označení:

- molární zlomky v kapalné fázi: x_i
- molární zlomky v plynné fázi: y_i

⇒ stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, y_1\}$
NB: $x_2 = 1 - x_1$, $y_2 = 1 - y_1$

- bod varu (*bubble point*) – „v kapalině se objevují bubliny“
- rosný bod (*dew point*) – „v páře se objevují kapky“
- pro čistou látku rosný bod = bod varu (*boiling point*)

Domácí destilátor (palírna) 20L s elektrickým ohřevem
Obsah balení: destilační kolona s elektrickým ohřevem, čerpadlo, silikonová hadice k čerpadlu, odměrný válec 100ml, síto.



Rovnováha kapalina–pára: ideální směs

Podmínky rovnováhy: $T = T^{(g)} = T^{(l)}$, $p = p^{(g)} = p^{(l)}$, $\mu_1^{(g)} = \mu_1^{(l)}$, $\mu_2^{(g)} = \mu_2^{(l)}$

Aproximace: pára je směs ideálních plynů, pro složku i platí:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^{st}} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{y_i p}{p^{st}}$$

Molární zlomek v plynné fázi budeme značit y_i

Aproximace: pára je ideální plyn, $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$ ($\Rightarrow \mu_i^\bullet$ nezávisí na tlaku):

$$\mu_i^\bullet - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{p_i^s}{p^{st}}$$

Aproximace: kapalina je ideální směs (platí jen pro příbuzné látky), pro složku i platí:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(l)} &= \mu_i^\bullet + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i^s}{p^{st}} + RT \ln x_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i p_i^s}{p^{st}} \end{aligned}$$

⇒ **Raoultův zákon:**

$$y_i p = x_i p_i^s$$

Ještě potřebujeme Daltonův zákon, $p = \sum_{i=1}^k p_i$ ⇐ def. parc. tlaku v id. plynné směsi, $p_i = y_i p \wedge 1 = \sum_{i=1}^k y_i$.

Rovnováha kapalina–pára: ideální binární směs

Předpoklad: Známe hodnoty resp. funkce $p_1^s(T)$ a $p_2^s(T)$ (např. Antoineova rovnice)

- stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, y_1\}$
- zbylé 2 veličiny spočteme z

$$p_1 = \qquad\qquad py_1 = x_1 p_1^s \quad (1)$$

$$p_2 = py_2 = x_2 p_2^s \text{ neboli } p(1-y_1) = (1-x_1)p_2^s \quad (2)$$

Příklad. Známe T (tj. p_1^s, p_2^s), x_1, chceme p, y_1. Rovnice (1) a (2) sečteme:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^s + (1-x_1)p_2^s$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^s}{p}$$

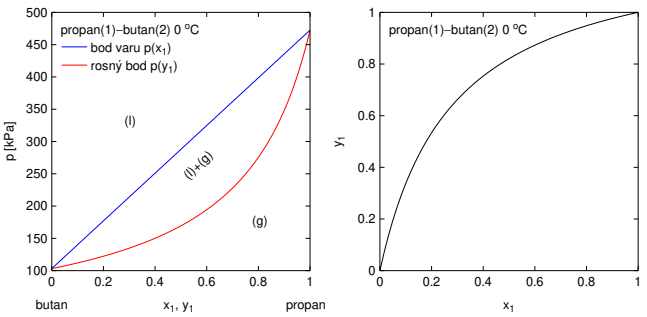
← Stejné po záměně $x \leftrightarrow y$ a $p \leftrightarrow 1/p$ ↓

Příklad. Známe T (tj. p_1^s, p_2^s), y_1, chceme p, x_1. Rovnice (1) a (2) upravíme takto:

$$x_1 = \frac{py_1}{p_1^s},\ 1 - x_1 = \frac{p(1-y_1)}{p_2^s},\ \text{sečteme: } 1 = \frac{py_1}{p_1^s} + \frac{p(1-y_1)}{p_2^s} \text{ a dostaneme: } p = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{(1-y_1)}{p_2^s}}$$

Diagramy tlak–složení a y–x při $[t]$

plot/propanbutan.sh

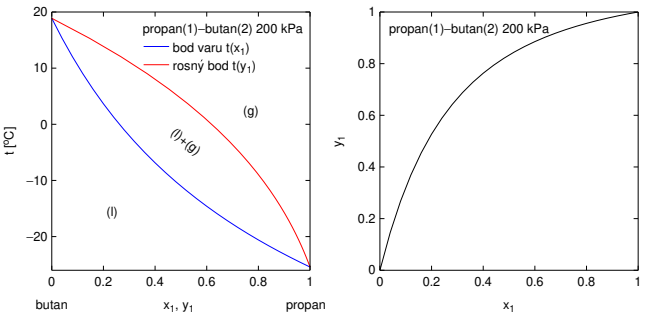


p–(x, y) diagram $[T]$, ideální směs, tlaky nasycených par jsou dány Antoineovou rovnicí a=t

credit: grafy a animace MACSIMUS/plot

Diagramy teplota–složení a y–x při $[p]$

nsk/ptx3d.sh



p–T–(x, y) diagram, id. směs, tlaky nasycených par jsou dány Antoineovou rovnicí 3D

credit: výpočet proveden pomocí Maple, 3D diagram pomocí NSK, zobrazení pomocí MACSIMUS/show

Raoultův zákon – příklad 1

Odhadněte tlak v bombě s kapalným propanem(1)–butanem(2) (50 mol.% propanu) při teplotě 25 °C. Jaké je složení unikajícího plynu?
Konstanty Antoineovy rovnice [$\log_{10}$, kPa, °C] jsou:

Propan A=5.92888, B=803.81, C=246.99 ⇒ $p_1^s = 941$ kPa
Butan A=5.93386, B=935.86, C=238.73 ⇒ $p_2^s = 243$ kPa

Známe T, x_1, hledáme p a y_1

$$\begin{aligned} p_1^s &= 10^{5.92888-803.81/(246.99+25)} = 941.0 \text{ [kPa]} \\ p_2^s &= 10^{5.93386-935.86/(238.73+25)} = 242.8 \text{ [kPa]} \\ p &= 0.5 \times 941 + 0.5 \times 242.8 = 591.9 \text{ [kPa]} \\ p &= \underline{592 \text{ kPa}} \\ y_1 &= \frac{p_i}{p} = \frac{0.5 \times 941}{591.9} = \underline{0.795} \\ y_2 &= 1 - y_1 = \underline{0.205} \end{aligned}$$

Raoultův zákon – příklad 2

Probudili jsme se zimou v špatně izolované chatce na horách a podívali se na teploměr: −3 °C. Honem uvařit čaj! Ale co to? Trochu to zasyčelo a propan-butan z tlakové láhve přestal proudit. Zatřepali jsme lahví a zjistili, že vevnitř je ještě dost kapaliny. Tak nám nezbylo, než se zahřát přemýšlením. Barometr ukazoval 1006 hPa. Jaké je složení zbylého kapalného propanu-butanu a jaké páry?

Za teploty −3 °C jsou tlaky sytých par čistých látek $p_1^s = 431$ kPa, $p_2^s = 92$ kPa

Známe T, p, hledáme x_1 a y_1

Základní rovnice:

$$py_1 = x_1 p_1^s$$

$$p(1-y_1) = (1-x_1)p_2^s$$

Řešíme (rovnice sečteme):

$$p = x_1 p_1^s + (1-x_1)p_2^s, \quad p - p_2^s = x_1\left(p_1^s - p_2^s\right)$$

$$x_1 = \frac{p - p_2^s}{p_1^s - p_2^s} = \frac{100.6 - 92}{431 - 92} = 0.02537, \quad y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{0.0254 \times 431}{100.6} = 0.1087$$

$$\underline{x_1 = 0.025,\ y_1 = 0.109}$$

Raoultův zákon – příklad 3

ev/xclipraoult.sh

Při jaké teplotě se bude vařit směs 20 mol.% propanu a 80 % butanu za tlaku 100 kPa? Pro tlaky sytých par propanu a butanu použijte Antoineovu rovnici:

$$\begin{aligned} p_1^s &= 10^{5.92888-803.81/(246.99+t)} \text{ [°C,kPa]} \\ p_2^s &= 10^{5.93386-935.86/(238.73+t)} \text{ [°C,kPa]} \end{aligned}$$

Známe x_1, p, hledáme T (a y_1)

Rovnice (v kPa):

$$x_1 p_1^s + x_2 p_2^s = p$$

$$0.2 \times 10^{5.92888-803.81/(246.99+t)} + 0.8 \times 10^{5.93386-935.86/(238.73+t)} = 100$$

Computer style: to X-clipboard by: ev/xclipraoult.sh

```
0.2*10^(5.92888-803.81/(246.99+t)) + 0.8*10^(5.93386-935.86/(238.73+t)) = 100
```

Numerické řešení (např. WolframAlpha: solve equation Newton-Raphson)

$$t = -15.8467\,°\text{C} \doteq \underline{-16\,°\text{C}}$$

Raoultův zákon – přehled

Závislosti $p_1^s(T)$, $p_2^s(T)$ jsou dány vhodnou rovnicí (např. Antoineova)

zadáno	počítá se	rovnice
T, x_1	p	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
T, y_1	p	$p = 1/(y_1/p_1^s(T) + y_2/p_2^s(T))$
	x_1	$x_1 = p y_1/p_1^s(T)$
T, p	x_1	$x_1 = (p - p_2^s(T))/(p_1^s(T) - p_2^s(T))$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
p, x_1	T	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s(T)/p$
p, y_1	T	$p = 1/(y_1/p_1^s(T) + y_2/p_2^s(T))$
	x_1	$x_1 = p y_1/p_1^s(T)$
x_1, y_1	T	$y_1/y_2 = p_1^s(T) x_1 / (p_2^s(T) x_2)$
	p	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$

červeně = neznámé T nutno vypočítat z rovnice numericky