

Clapeyronova rovnice

Předpoklady:

- dvě fáze čisté látky v rovnováze
např. (s)–(l), (l)–(g), (s)–(g), (s₁)–(s₂)
- vratný fázový přechod 1. druhu*

V rovnováze:

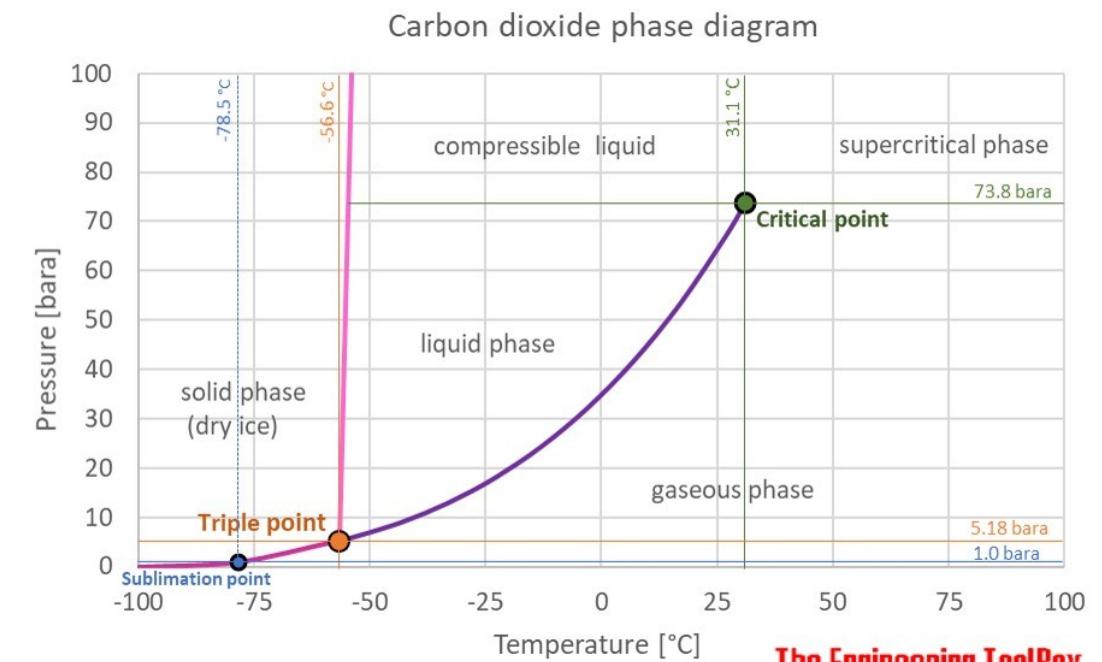
$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{čili} \quad \Delta_{\text{fáz}} G_m \equiv G_m^{(2)} - G_m^{(1)} = 0$$

Pro změny podél křivky fázové rovnováhy:

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

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

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



The Engineering ToolBox
www.EngineeringToolBox.com

$$dG = -SdT + Vdp$$

*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], (s₁)–(s₂) [fáz=modifikace]

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

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

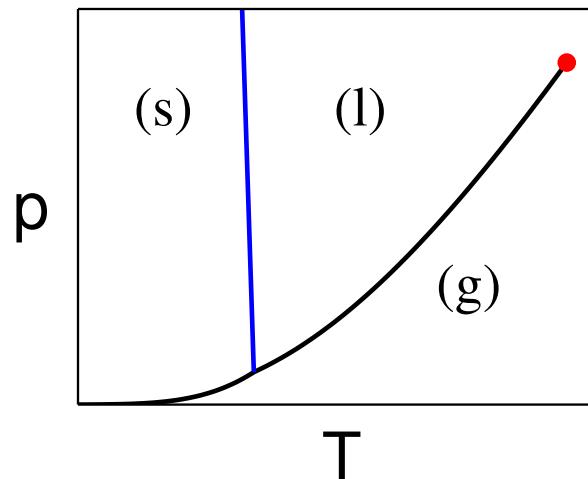
$$dp = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{\Delta_{\text{fáz}}V_m} \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{\Delta_{\text{fáz}}V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta p \equiv p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{\Delta_{\text{fáz}}V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

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

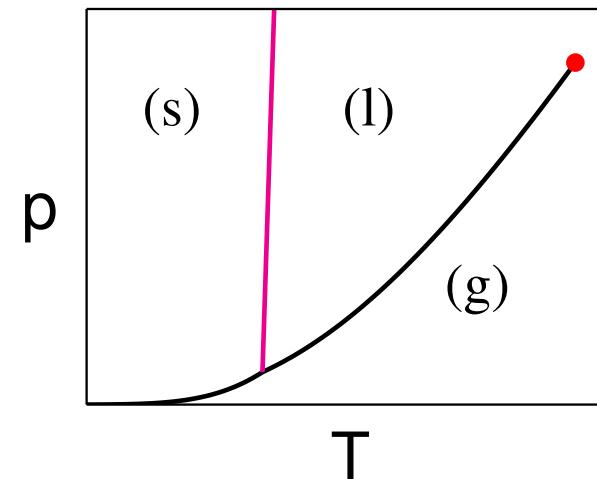
Tání:

H₂O, 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: $\Delta_{\text{tání}}H_m^\ominus(\text{led}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\varrho(\text{led}) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$, $\varrho(\text{voda}) = 1 \text{ g cm}^{-3}$.



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



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



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

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

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

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

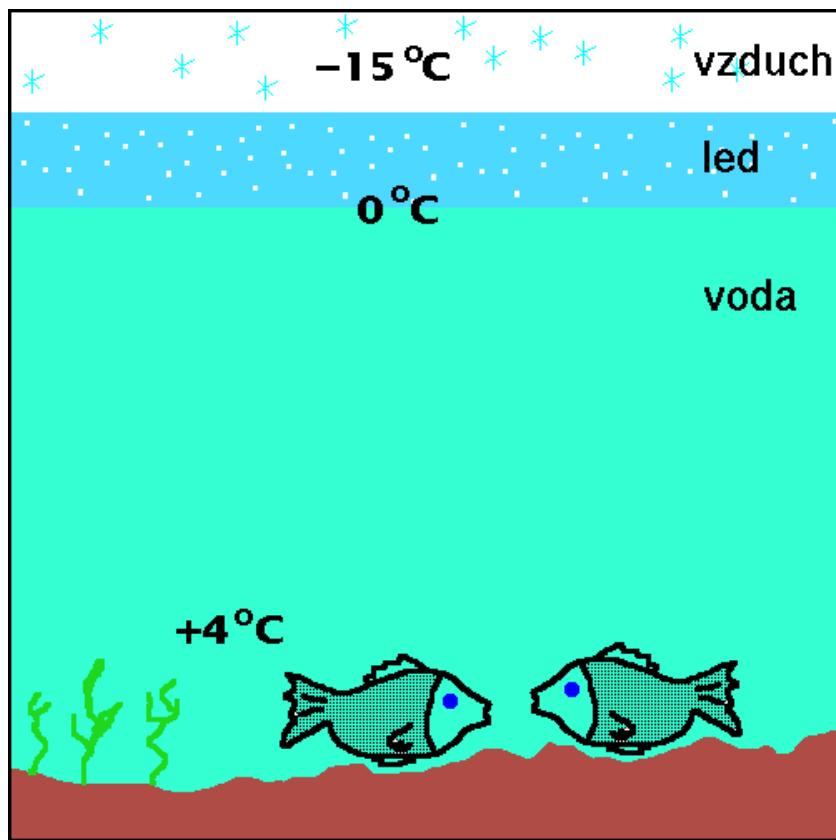
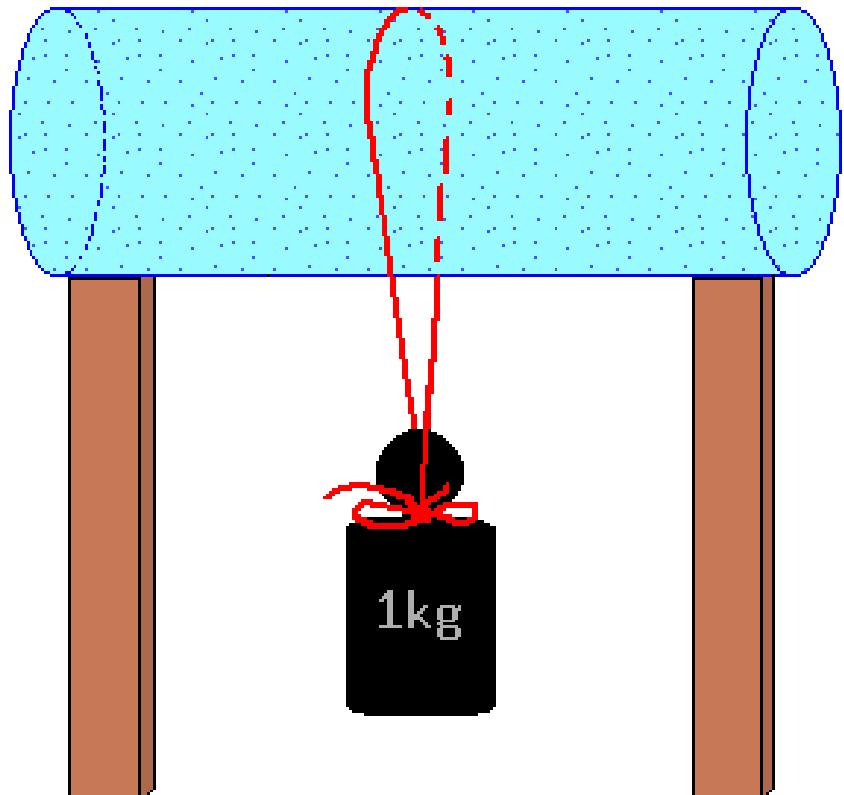
- Vliv snížení bodu tání je malý
- Tání vlivem tření má snad nějaký vliv
- Za velmi nízkých teplot se špatně bruslí i lyžuje
- $17\text{--}23^{\circ}\text{F}$ = “hard hockey ice”, $24\text{--}29^{\circ}\text{F}$ = good “soft figure skating ice”
- **Premelting:** vrstvička „skoro vody“ (*quasi-liquid 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

- Maximum hustoty vody při 4°C \Rightarrow 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



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

t = čas

λ = tepelná vodivost drátu

m = hmotnost závaží

$Q_{\text{tání}}$ = specifická entalpie tání

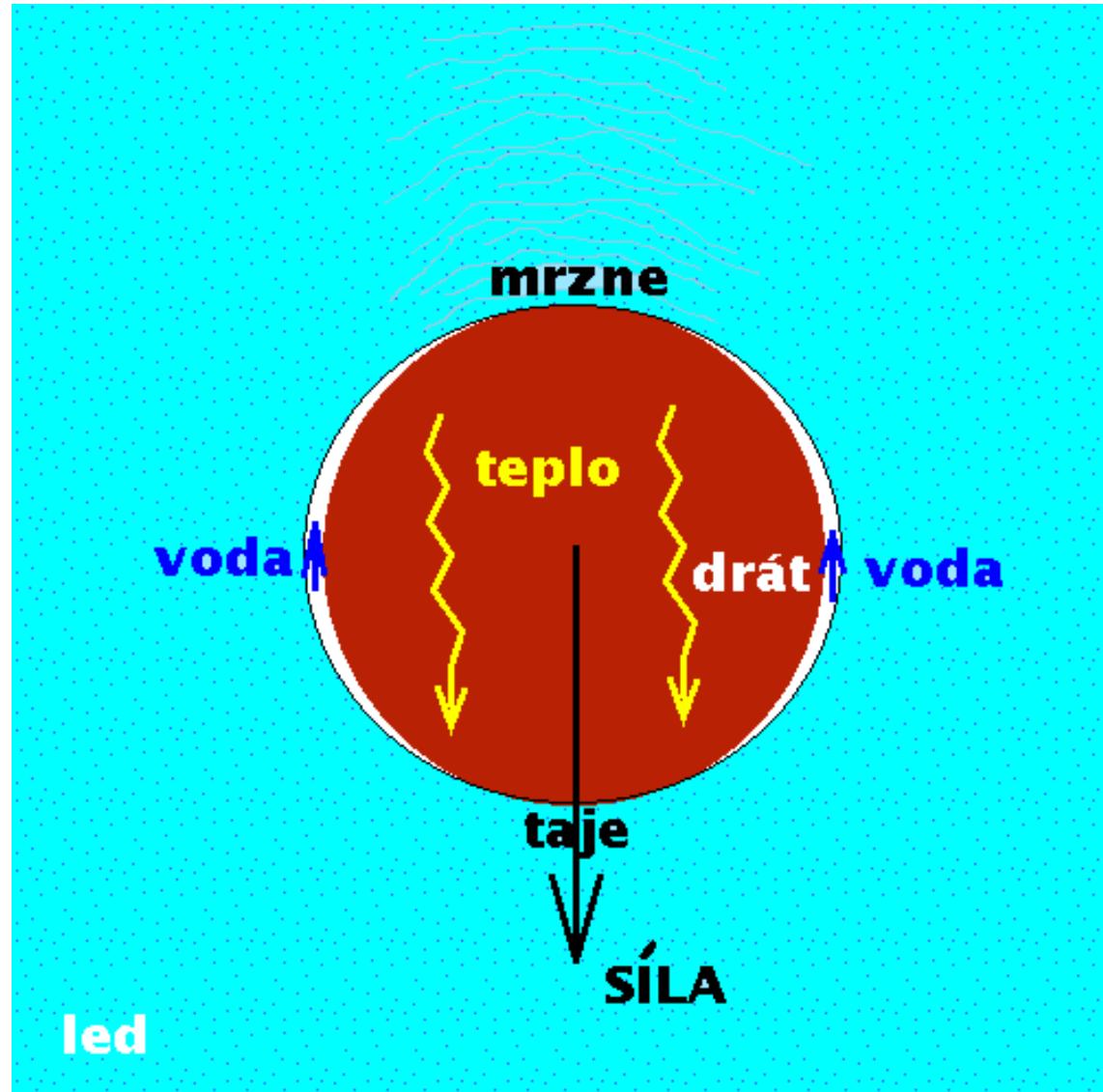
(teplo tání na jednotku hmotnosti)

a = průměr ledu

d = průměr drátu

ρ = hustota

g = tíhové zrychlení



Clausiova–Clapeyronova rovnice

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

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

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

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):

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

obdobně pro sublimaci, kde jsou předpoklady ještě lépe splněny

(Pictetovo–)Troutonovo pravidlo:

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

za normálního bodu varu. Navození:

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

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

Integrovaný tvar Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

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

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

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

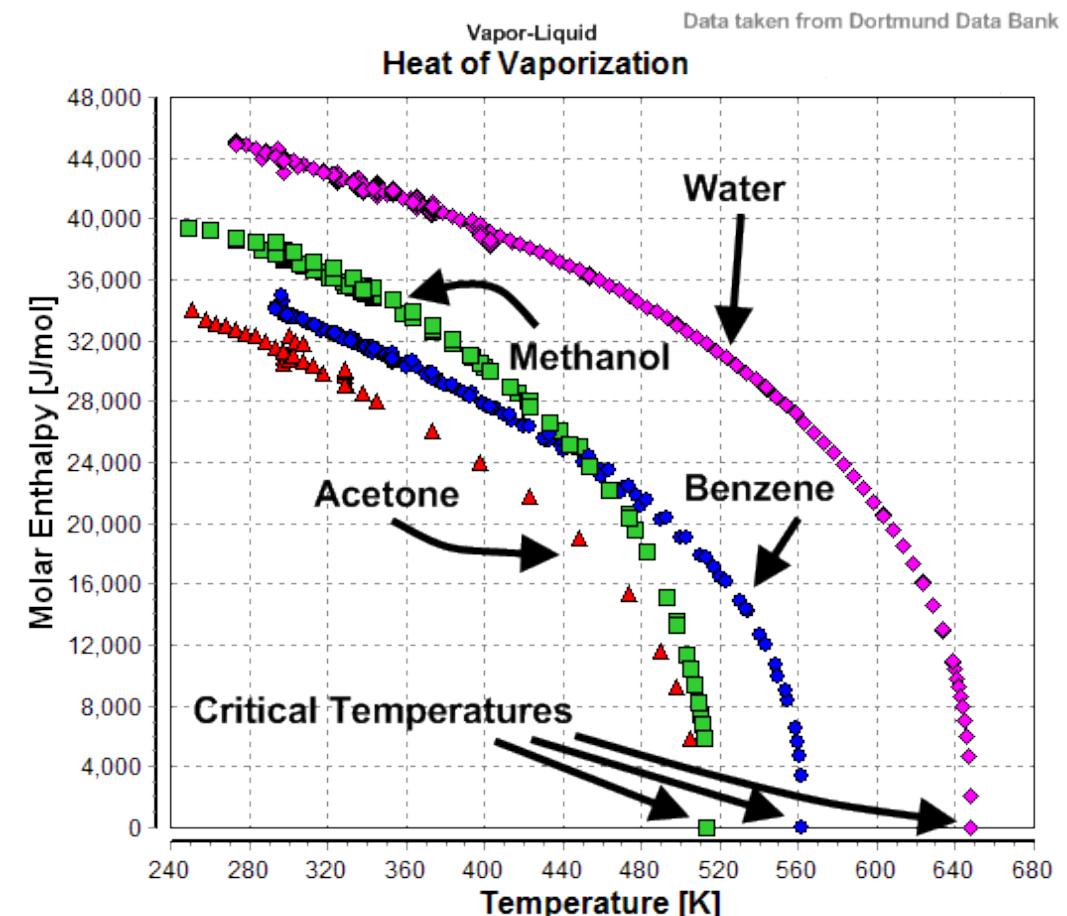
$$\int_{p^s(T_1)}^{p^s(T_2)} d \ln p^s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{výp}}H_m}{R} \frac{dT}{T^2}$$

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

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

Interpretace pomocí Boltzmannovy pravděpodobnosti:

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



credit: Wilfried Cordes

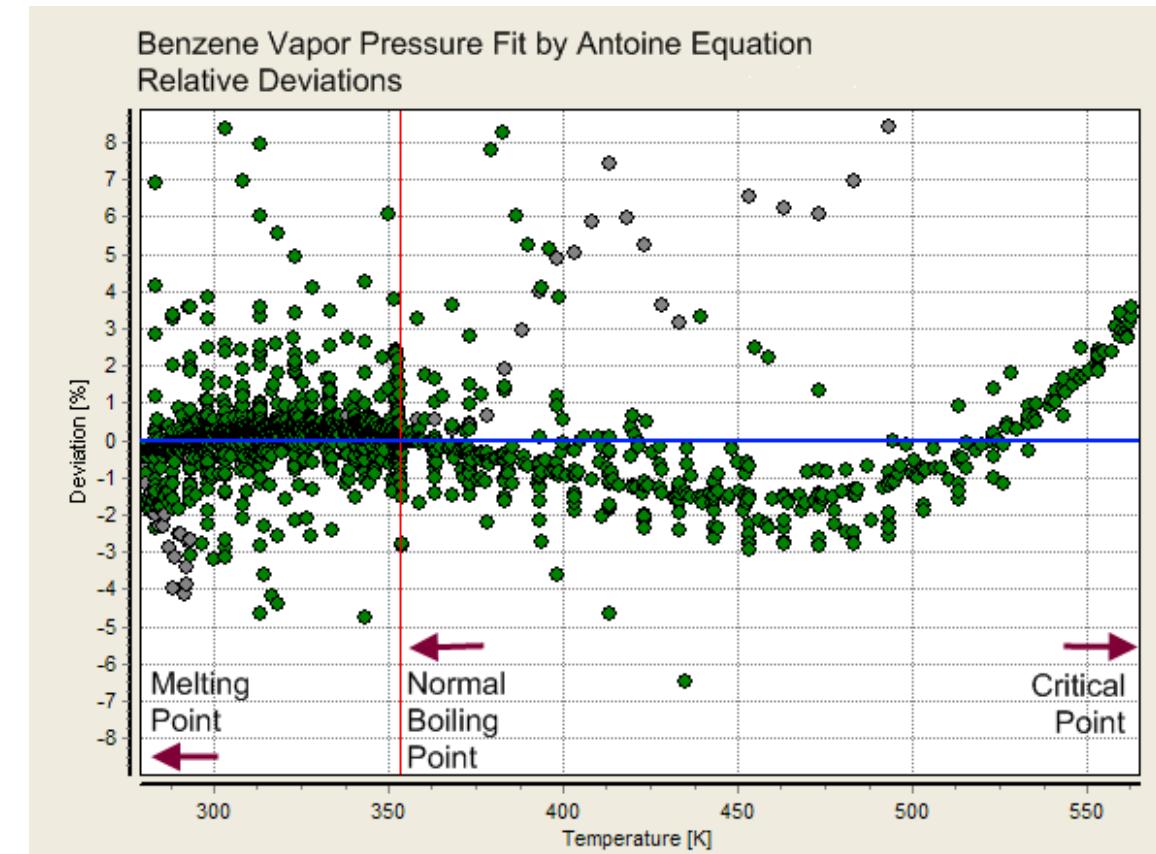
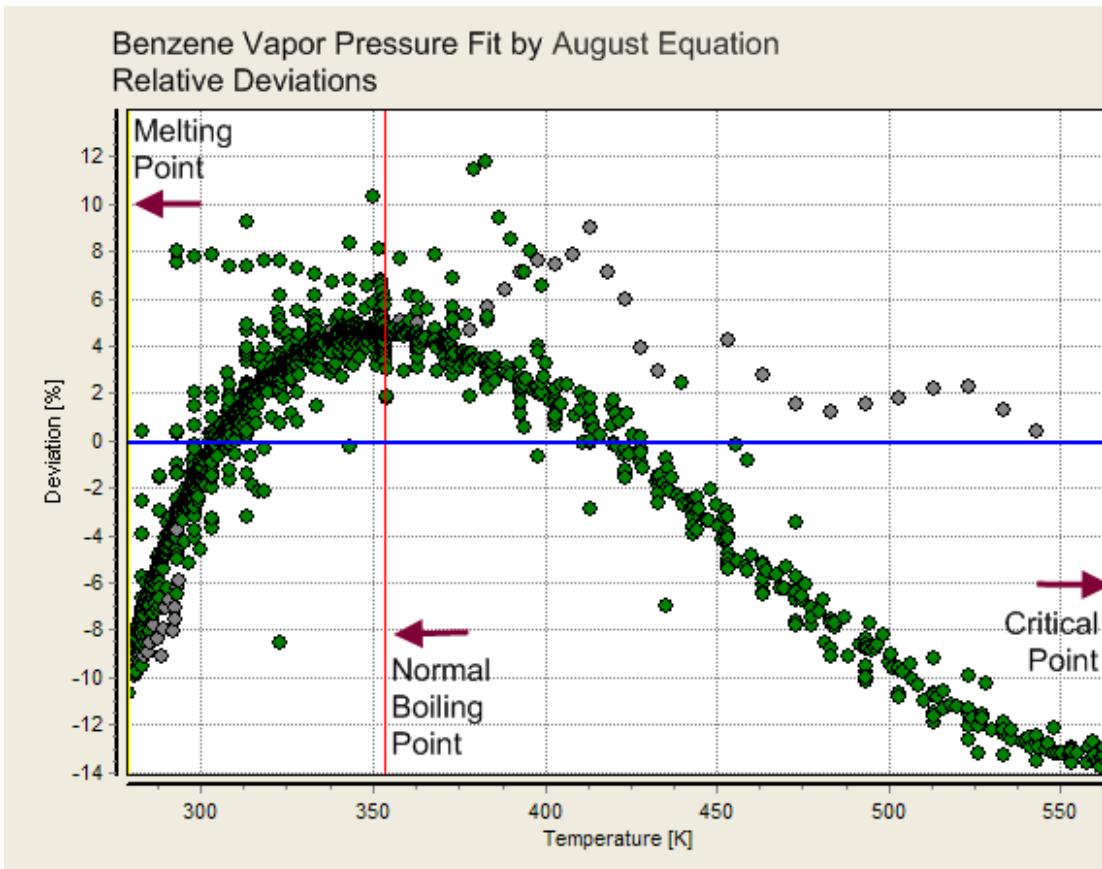


Antoineova rovnice

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. $p^s \in (10 \text{ kPa}, 150 \text{ kPa})$.



Příklad.

Vypočtěte tlak nasycených par vody při 25 °C.

a) z Clausiové–Clapeyronovy rovnice ($\Delta_{\text{výp}}H_m^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C}) = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$)

b) z Antoineovy rovnice [\log_{10} , kPa, °C]: $A = 7.19621$, $B = 1730.63$, $C = 233.426$

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

a)

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

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

b)

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

Experiment: 3.1699 kPa (IAPWS 1995)

[†]101.42 kPa (IAPWS 1995)

Vlhkost vzduchu

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

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



$p_{\text{voda}} - t$

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

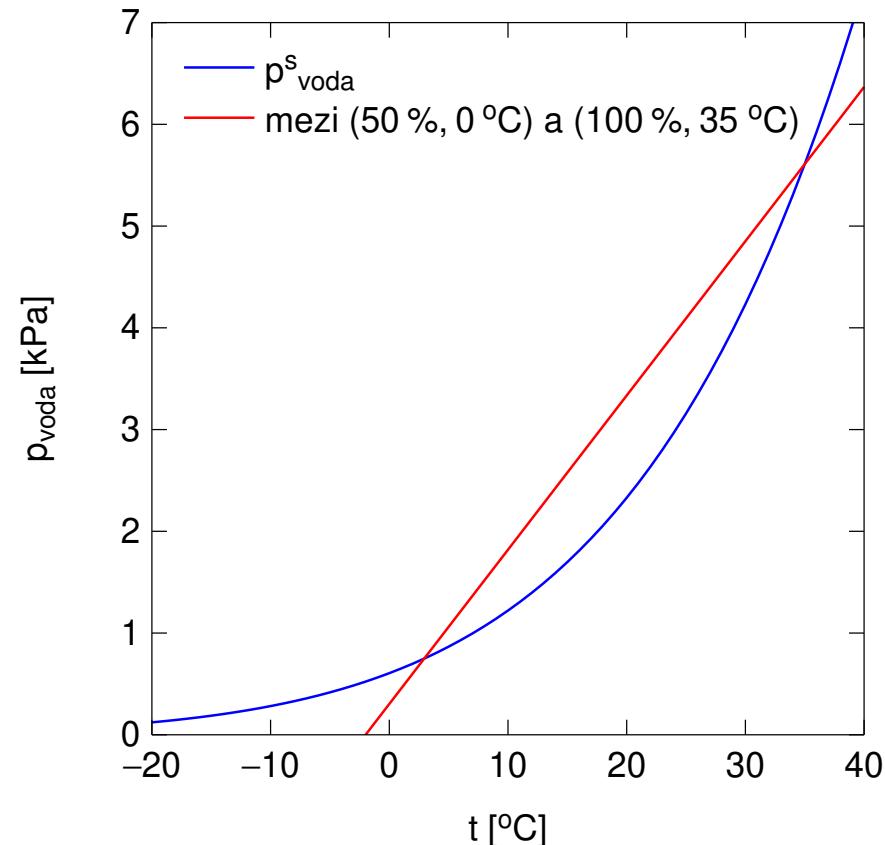
Teplota směsi je (z kalorimetrické rovnice):

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

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

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

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



Vztah mezi μ^\bullet a μ°

V rovnováze kapalina–pára jsou jsou chemické potenciály stejné:

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

Aproximace: plyn je ideální:

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

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

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

Příklad pro vodu 25 °C:

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

Jak je to přesné?

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

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

Experiment

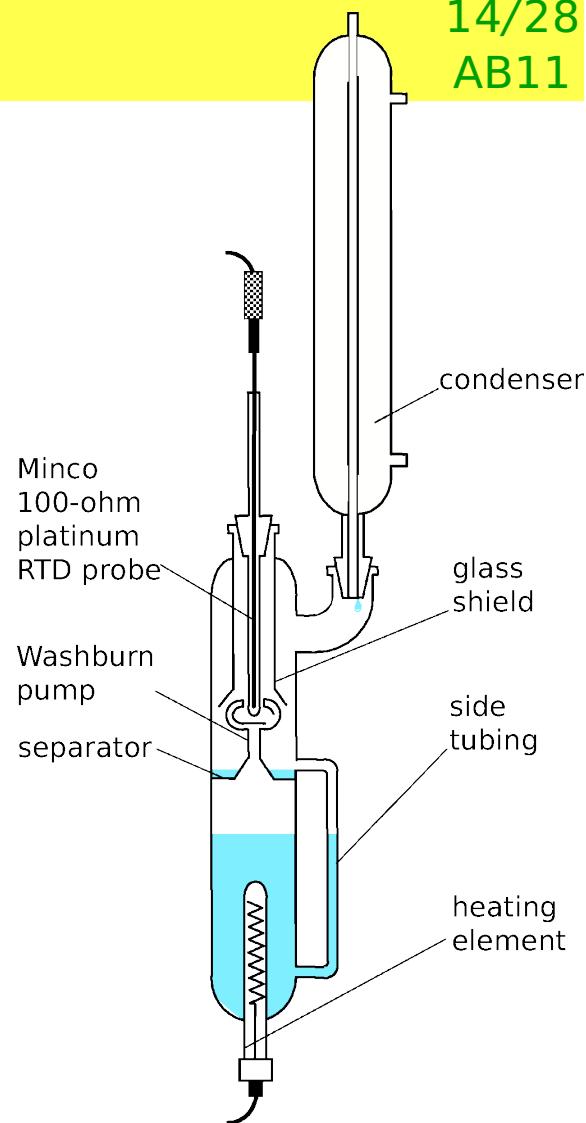
- ebuliometrická metoda: $p = \text{const}$, měří se T (běžné tlaky)
- statická metoda – $V, T = \text{const}$, měří se p (vyšší tlaky)
- saturační metoda – v nosném plynu (nižší tlaky)
- Knudsenova metoda – efuze do vakua (velmi malé tlaky)

z Gibbsovy energie

Velmi malé tlaky, rozkládající se látky aj.

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

- 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

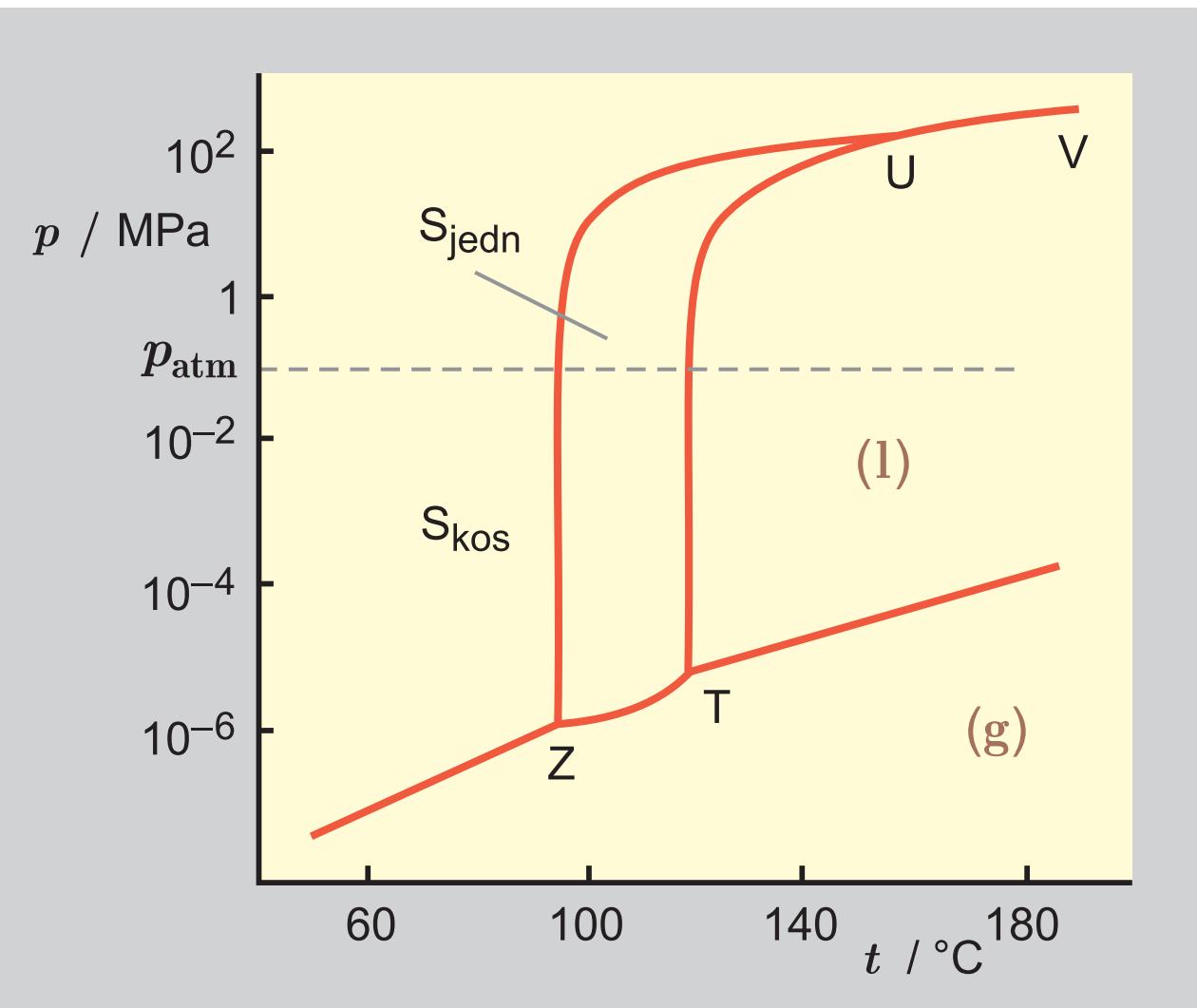
<https://doi.org/10.1021/je034173q>

Alotropie

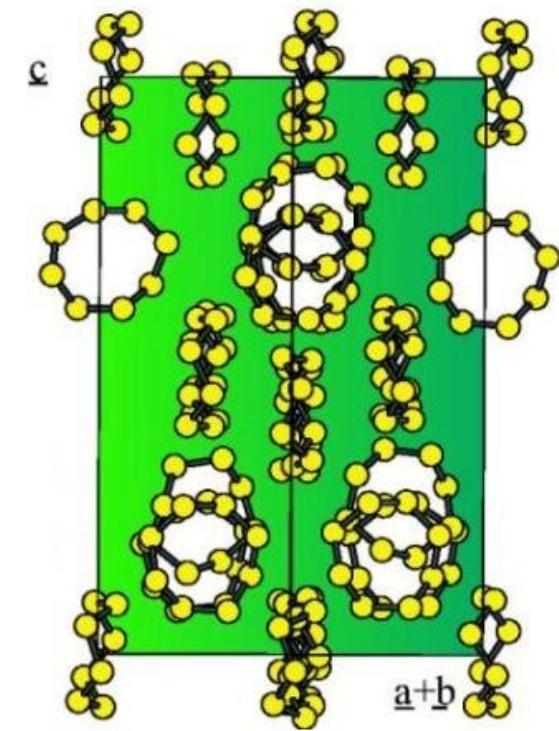
Mnoho krystalových struktur prvku

Příklad: síra $\alpha\text{-S}_8$, $\beta\text{-S}_8$, $\gamma\text{-S}_8$

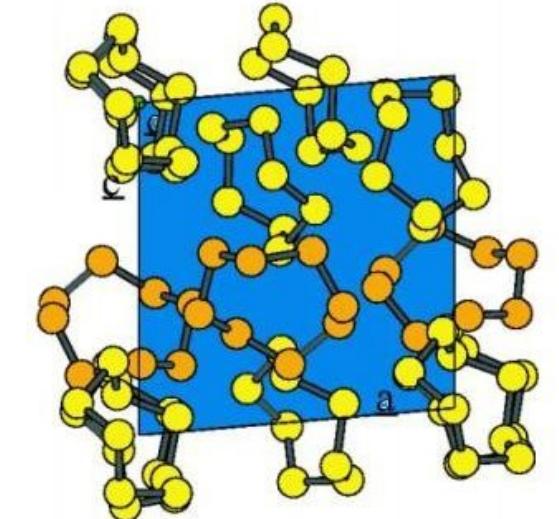
Další struktury (S_7 atd.)



$\alpha\text{-S}_8$
kosočtverečná
orthorhombic

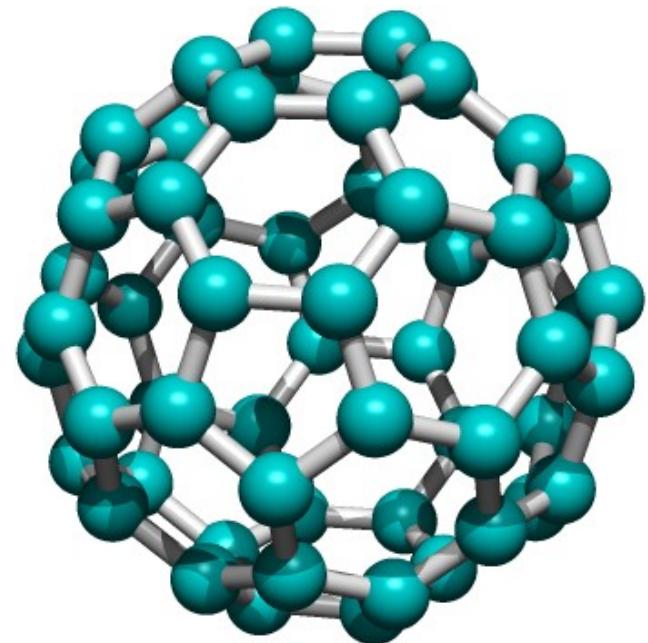
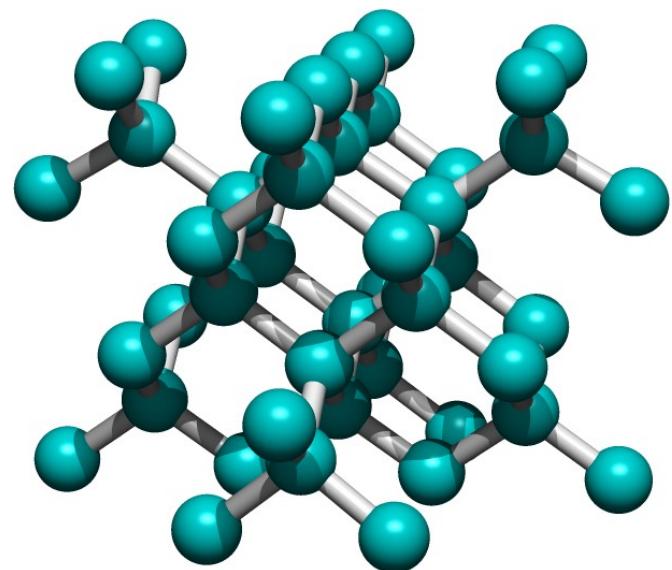
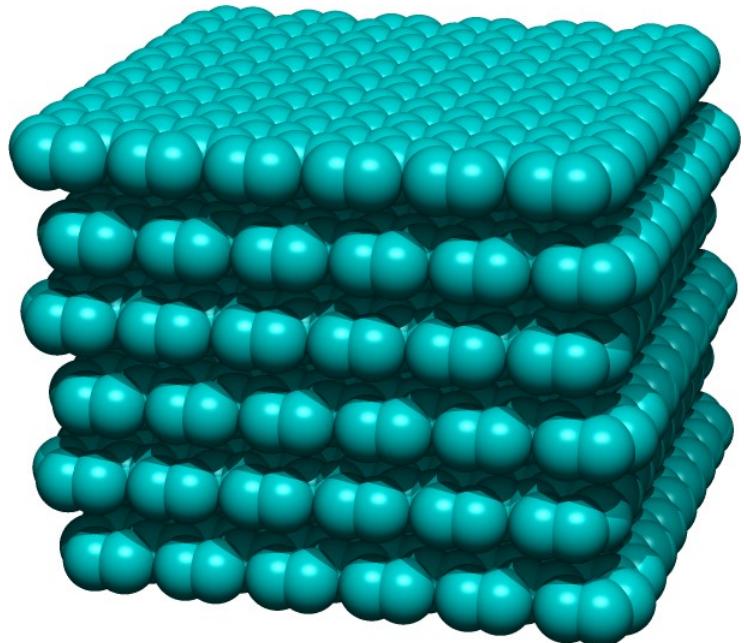


$\beta\text{-S}_8$
jednoklonná
monoclinic



Alotropie: C

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

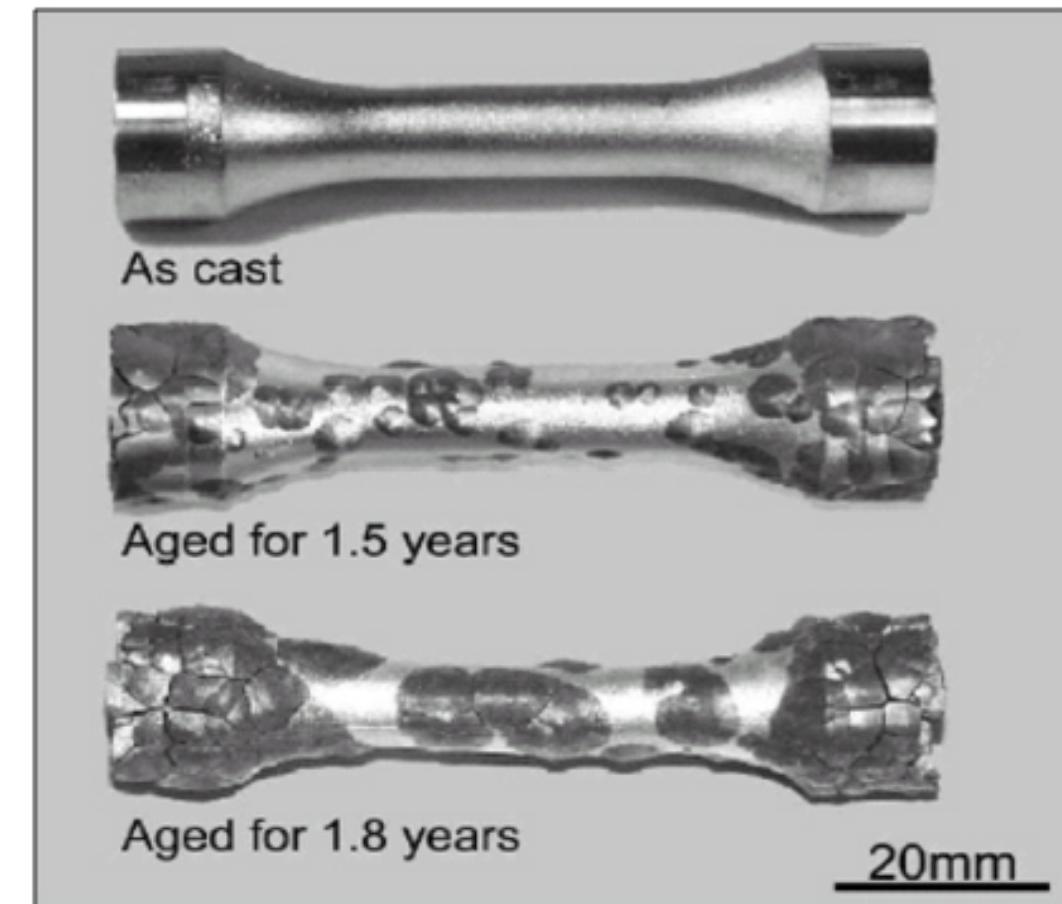
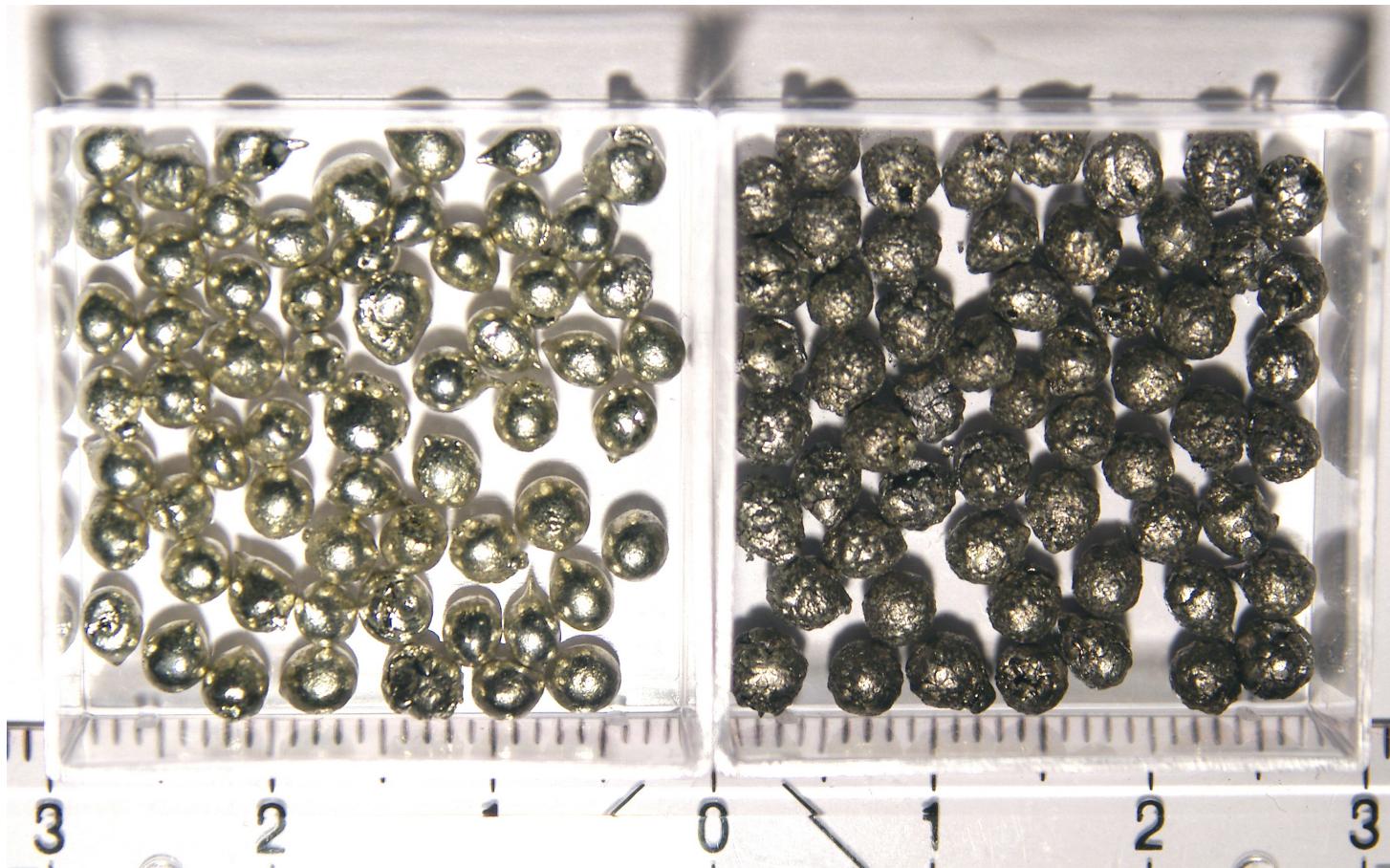


Alotropie – cínový mor

α pod $13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ – „šedý cín“, nekovový křehký, struktura diamantu

β nad $13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ – „bílý cín“, stříbřitě lesklý kov

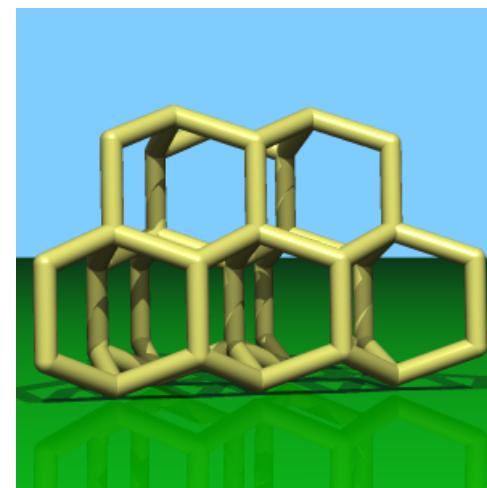
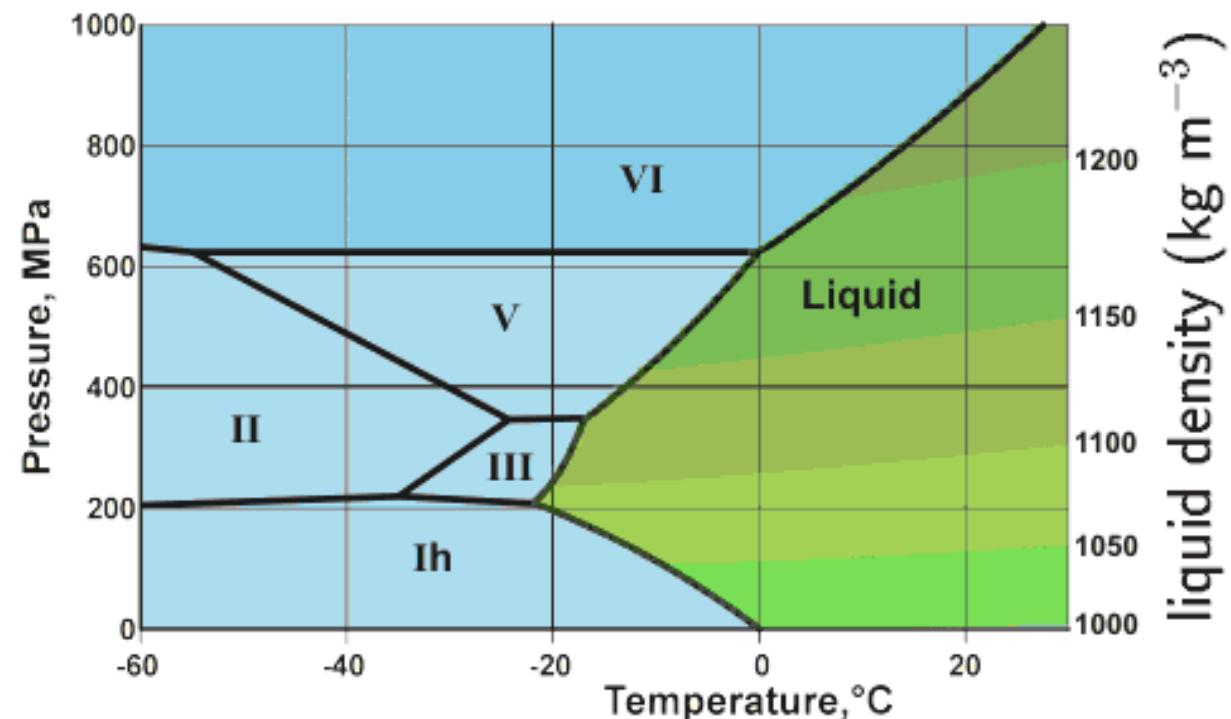
Cínový mor: kov se za nízké teploty změní na nekov, nečistoty zpravidla teplotu přechodu snižují



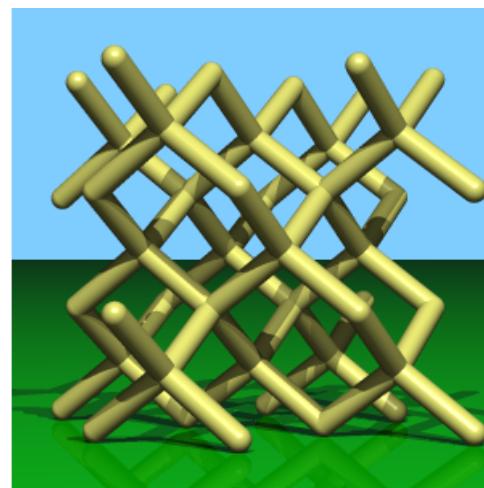
Polymorfie ledu

U sloučenin mluvíme o polymorfii (polymorfismu)

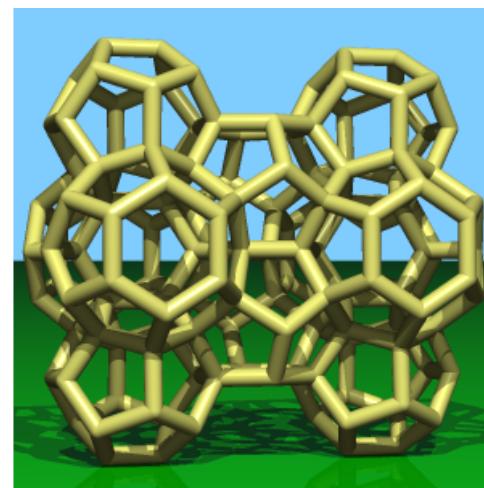
credit: <http://www1.lsbu.ac.uk/water> →



obyčejný led I_h

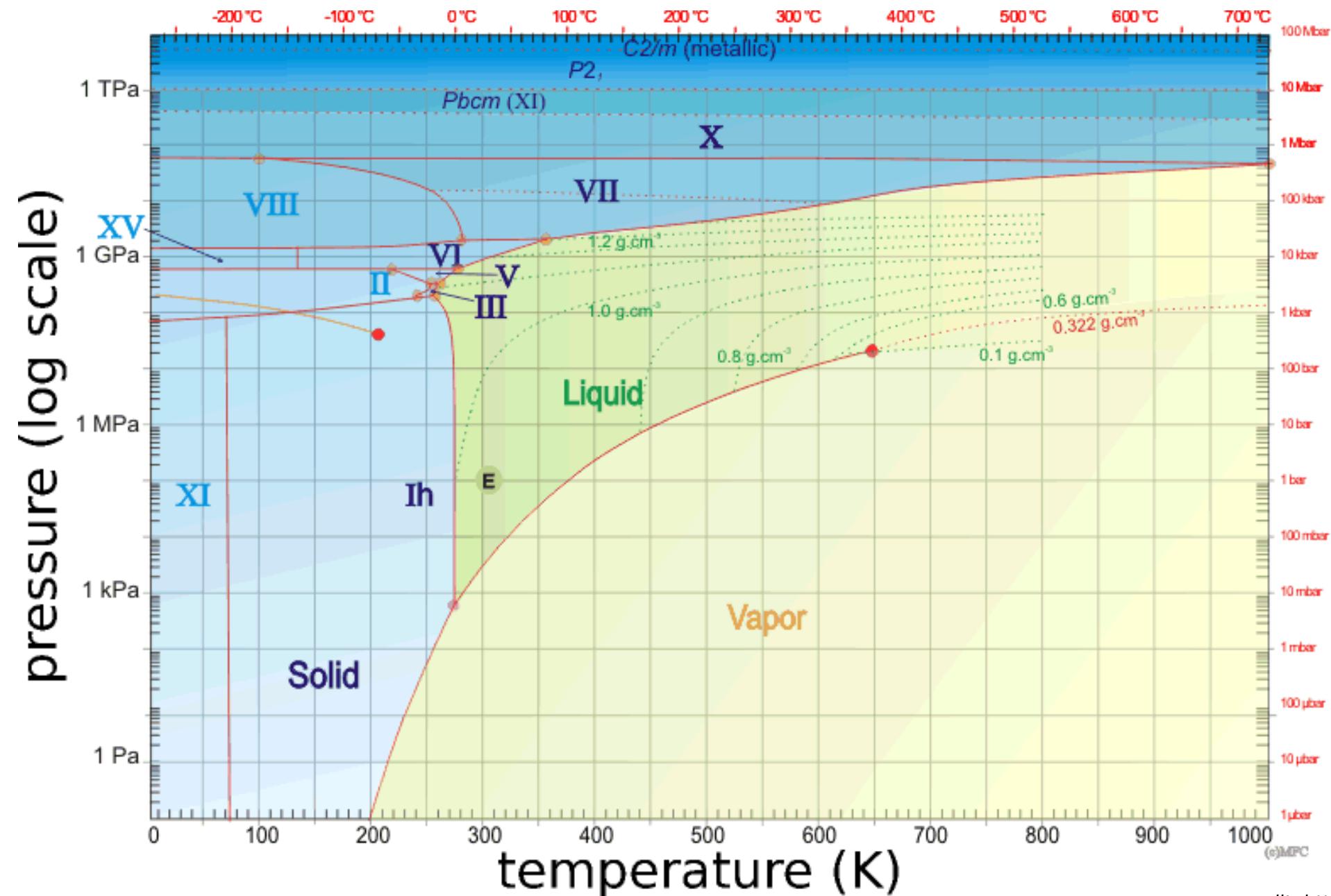


led Ic



klatrát typu I

Polymorfie ledu



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 $\{T, p, x_1, y_1\}$

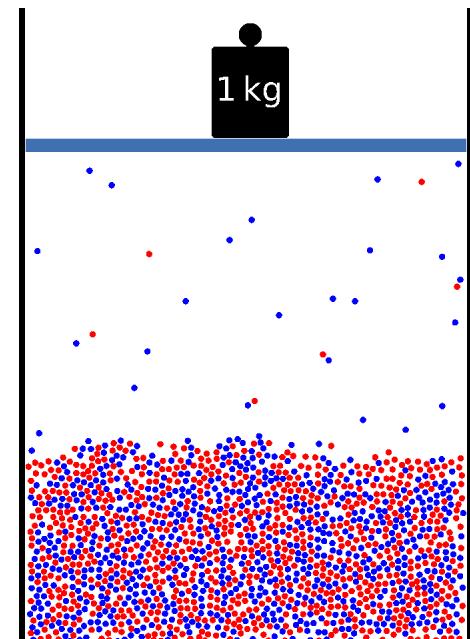
NB: $x_2 = 1 - x_1, y_2 = 1 - y_1$

- 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:

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

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):

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

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

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

⇒ **Raoultův zákon:**

$$y_i p = x_i p_i^s$$

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

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

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

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

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

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

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

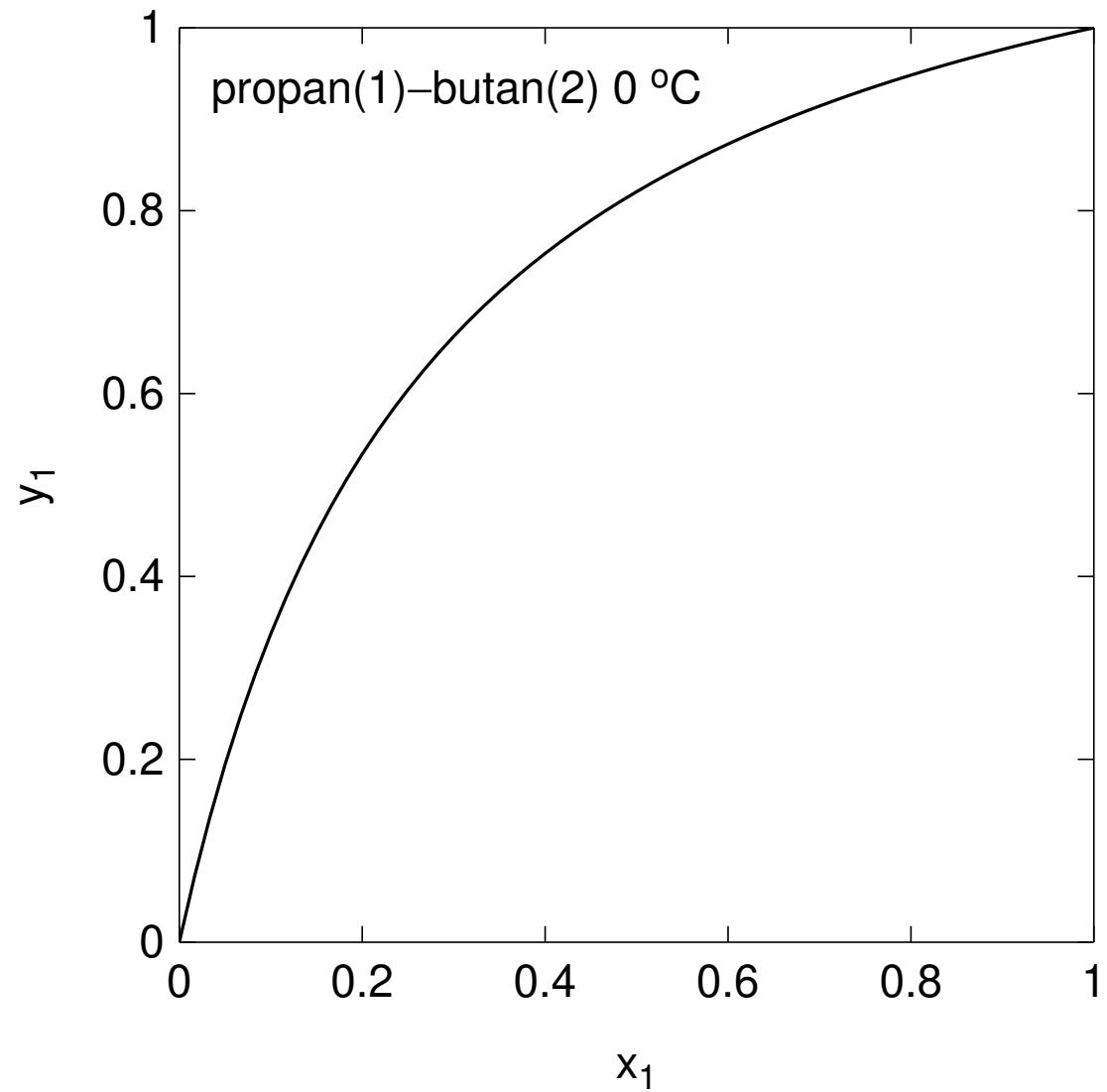
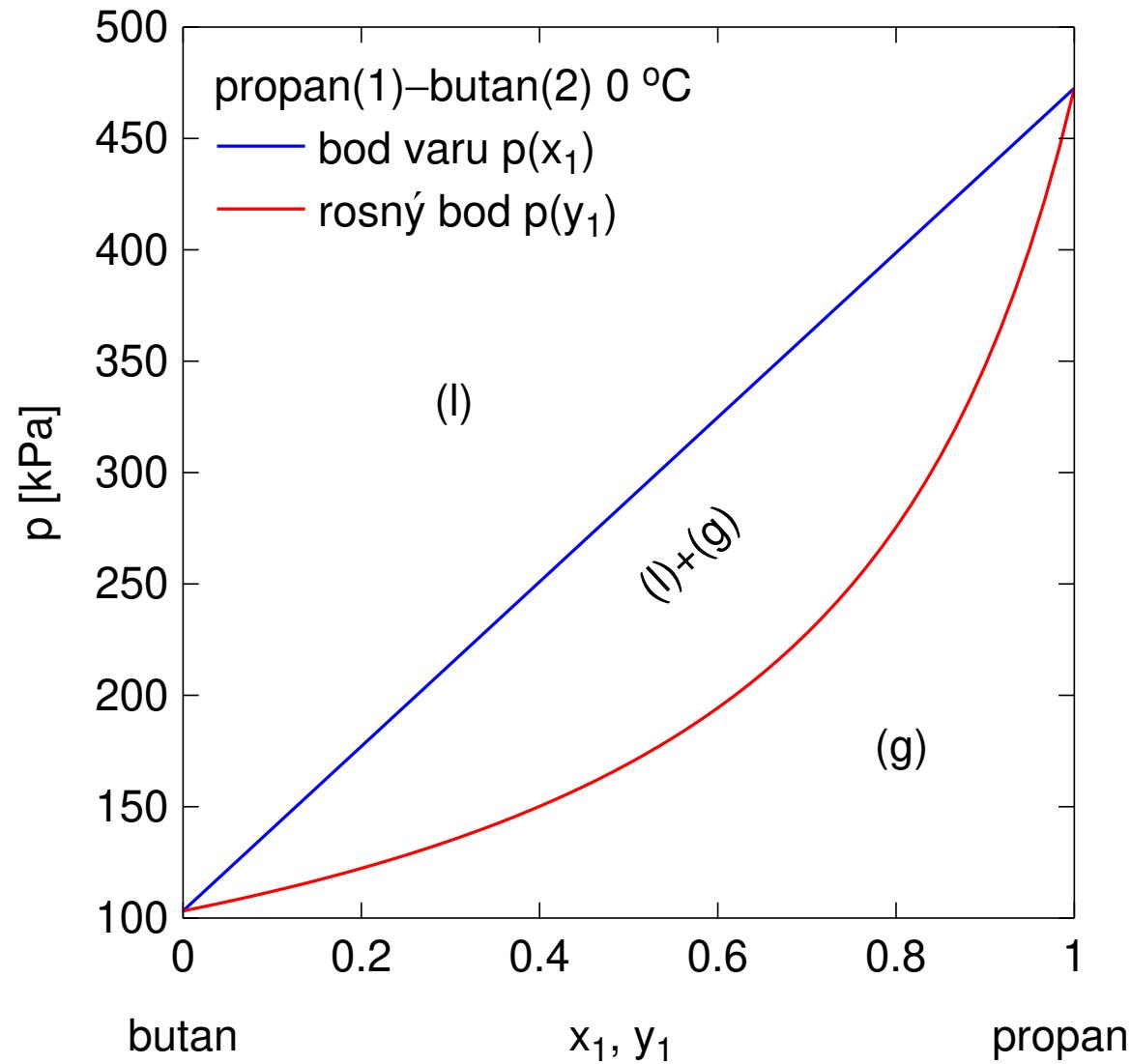
← Stejné po zá-
měně $x \leftrightarrow y$
a $p \leftrightarrow 1/p$



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

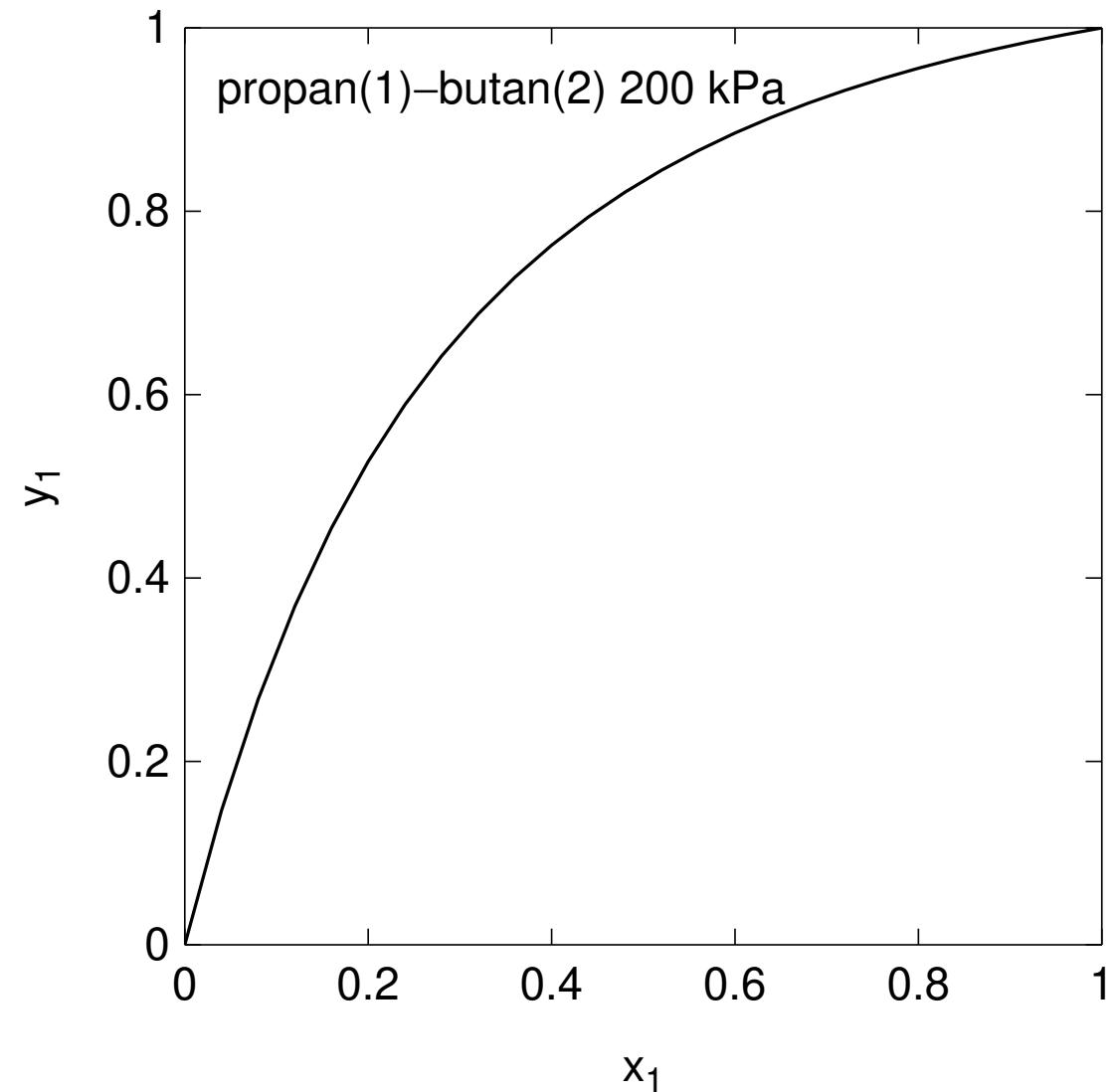
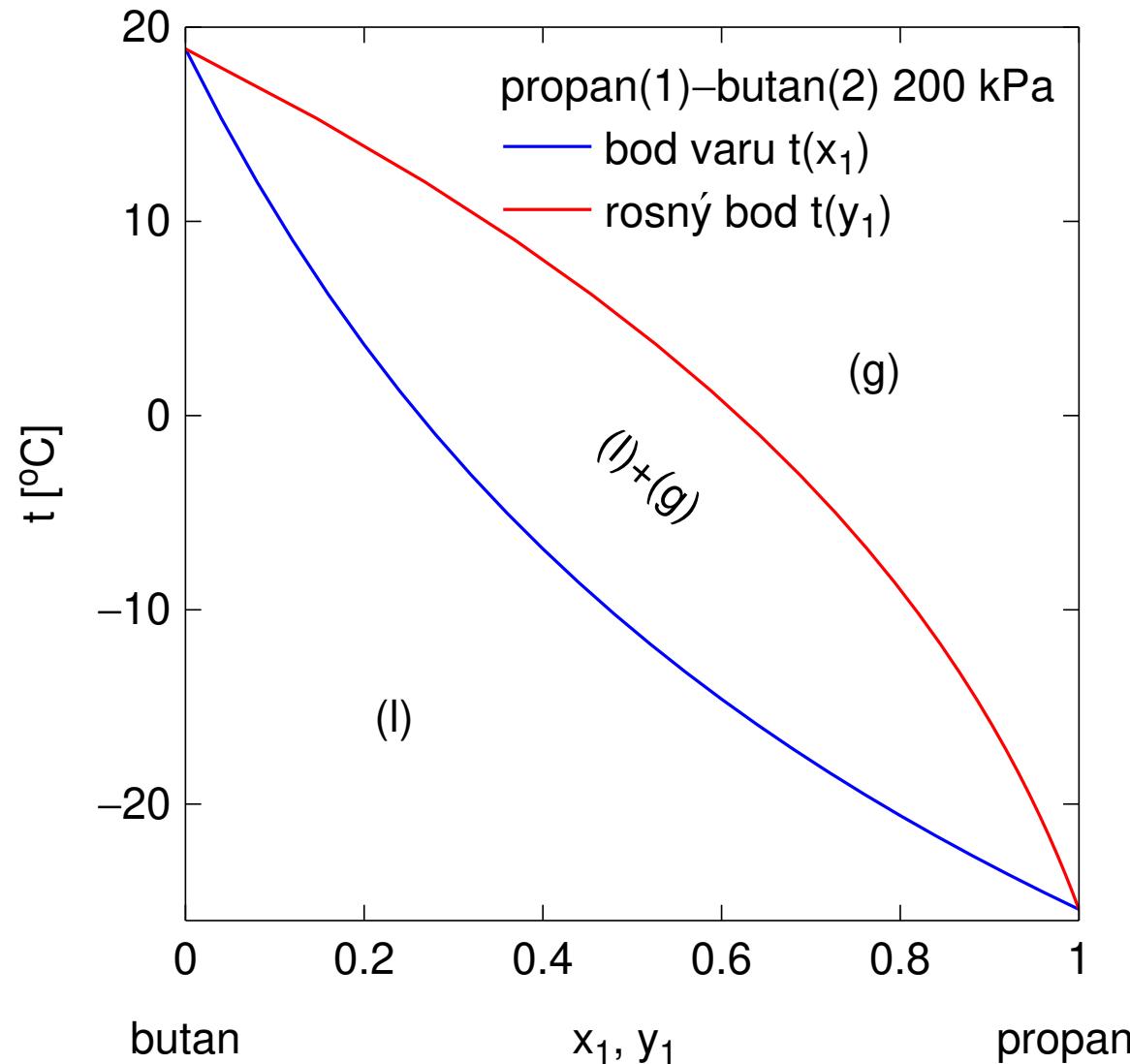
$$x_1 = \frac{py_1}{p_1^s}, \quad 1 - x_1 = \frac{p(1 - y_1)}{p_2^s}, \quad \text{sečteme: } 1 = \frac{py_1}{p_1^s} + \frac{p(1 - y_1)}{p_2^s} \quad \text{a dostaneme: } p = \frac{1}{\frac{y_1}{p_1^s} + \frac{(1 - y_1)}{p_2^s}}$$

Diagramy tlak-složení a $y-x$ při $[t]$



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

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



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

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 $\Rightarrow p_1^s = 941 \text{ kPa}$

Butan A=5.93386, B=935.86, C=238.73 $\Rightarrow p_2^s = 243 \text{ kPa}$

Známe T , x_1 , hledáme p a y_1

$$p_1^s = 10^{5.92888 - 803.81/(246.99+25)} = 941.0 \text{ [kPa]}$$

$$p_2^s = 10^{5.93386 - 935.86/(238.73+25)} = 242.8 \text{ [kPa]}$$

$$p = 0.5 \times 941 + 0.5 \times 242.8 = 591.9 \text{ [kPa]}$$

$$p = \underline{\underline{592 \text{ kPa}}}$$

$$y_1 = \frac{p_i}{p} = \frac{0.5 \times 941}{591.9} = \underline{\underline{0.795}}$$

$$y_2 = 1 - y_1 = \underline{\underline{0.205}}$$

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 $p_1^s = 431 \text{ kPa}$, $p_2^s = 92 \text{ kPa}$

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):

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

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

$x_1 = 0.025, y_1 = 0.109$

Raoultův zákon – příklad 3

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:

$$p_1^s = 10^{5.92888 - 803.81/(246.99+t)} \text{ [}^\circ\text{C, kPa]}$$

$$p_2^s = 10^{5.93386 - 935.86/(238.73+t)} \text{ [}^\circ\text{C, kPa]}$$

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)

$$t = -15.8467 \text{ } ^\circ\text{C} \doteq \underline{-16 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

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