

Fázové premeny oxidu uhličitého - riešenie

Benko Ján · Prírodné vedy

23.12.2009



V predchádzajúcom článku ste sa dozvedeli, že Popolvár investoval do do vedy a základného výskumu, pričom založil termodynamické laboratórium. Princ Ba-Ja-Ja v ňom študoval vlastnosti oxidu uhličitého. Zistil, že veľa látok sa veľmi dobre rozpúšťa v oxide uhličitom, ktorý je v superkritickom stave. Vašou úlohou bolo vypočítať niektoré vlastnosti oxidu uhličitého a vykresliť fázové diagramy. Riešenie úlohy sa dnes dozviete v tomto článku.

Tlaky nasýtených pár nad pevným a kvapalným oxidom uhličitým pri rôznych teplotách sú v tabuľke 1.

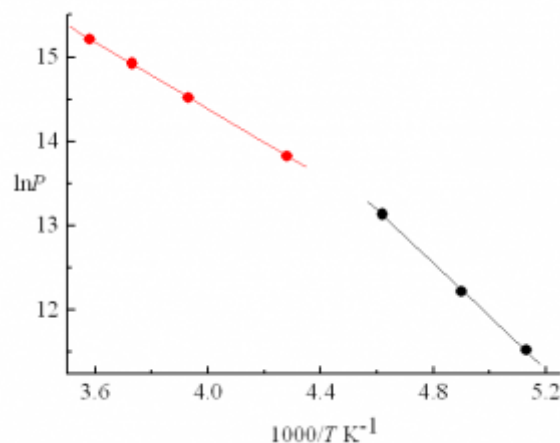
Tlak nasýtených pár nad pevným CO ₂				Tlak nasýtených pár nad kvapalným CO ₂			
t [°C]	P [atm]	T [K]	P [kPa]	t [°C]	P [atm]	T [K]	P [kPa]
-78.2	1	194.95	101300	-39.5	10	233.65	1013000
-69.1	2	204.05	202600	-18.9	20	254.25	2026000
-56.7	5	216.45	506500	-5.3	30	267.85	3039000
				5.9	40	279.05	4052000

Tabuľka 1 Závislosť tlaku nasýtených pár oxidu uhličitého od teploty

Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty vyjadruje Clausiova - Clapeyronova rovnica (1)

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT} + C \quad (1)$$

kde ΔH_{vyp} je výparné resp. sublimačné teplo, R je plynová konštanta, T je teplota v K a C je integračná konštanta. Podľa rovnice (1) závislosť $\ln P = f(1/T)$ lineárna, zo smernice tejto závislosti sa dá vypočítať skupenské alebo výparné teplo. Príslušné závislosti pre oxid uhličitý sú na obr. 1.



Obr. 1 Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty nad pevným oxidom uhličitým, a nad kvapalným oxidom uhličitým.

Zo závislosti na obr. 1 sa určili rovnice, ktoré vyjadrujú tlak nasýtených pár nad pevným (2) a kvapalným skupenstvom (3) oxidu uhličitého

$$\ln P_s = -\frac{3162.7}{T} + 27.738 \quad (2)$$

$$\ln P_l = -\frac{1996.2}{T} + 22.373 \quad (3)$$

Z porovnania rovnice (1) s rovnicami (2) a (3) vyplýva, že smernice závislosti na obr. 1 je

$$\text{tg } \alpha = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R}$$

Sublimačné teplo sa vypočíta z rovnice (2), výparné teplo z rovnice (3)

$$\Delta H_{\text{sub}} = 26.29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vyp}} = 16.60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vzhľadom na to, že platí zákon zachovania energie sublimačné teplo je súčtom tepla topenia a výparného tepla, rovnica (4)

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vyp}} + \Delta H_{\text{top}} \quad (4)$$

Skupenské teplo topenia je

$$\Delta H_{\text{top}} = 9.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

V trojnom bode, kde sú v rovnováhe všetky tri fázy, platia rovnice (2) a (3) súčasne. Takto dostaneme systém dvoch rovníc o dvoch neznámych, z ktorých sa vypočíta teplota a tlak v trojnom bode.

$$T_{\text{tr.b}} = \frac{3162.7 - 1996.2}{27.738 - 22.373} = 217.4 \text{ K alebo } 55.8^\circ\text{C}$$

Tlak v trojnom bode vypočítame napr. z rovnice (2)

$$P_{tr.b} = e^{\frac{3162.7}{217.4} + 27.738} = 535441 \text{ Pa alebo } 535.4 \text{ kPa}$$

Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty znázorňuje fázový diagram na obr. 2. Z tohto diagramu vidno, že tlak pár nad oxidom uhličitým dosiahne atmosferického tlaku (101.3 kPa) pri teplote, kedy je oxid uhličitý v pevnom stave. Pre porovnanie je na obr. 3 fázový diagram vody. Záporná smernica fázového rozhrania medzi pevným a kvapalným skupenstvom vody vyjadruje skutočnosť, že ľad má väčší objem ako voda v kvapalnom stave. Na obr. 4 a 5 sú úplné fázové diagramy oxidu uhličitého a vody, v ktorých je vyznačená aj oblasť superkritického stavu. Je zaujímavé, že kritický tlak vody je až 22 MPa, čo je oproti iným látkam niekoľko násobne vyššia hodnota.

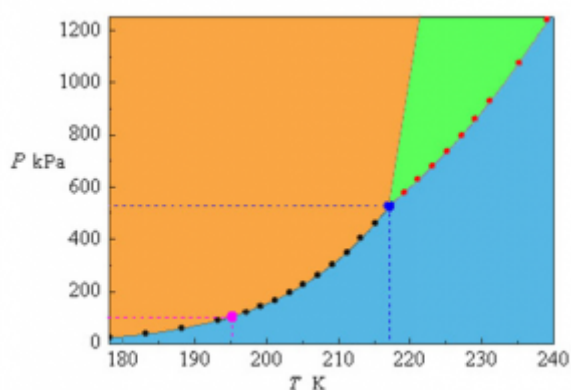
Do superkritického stavu sa môže oxid uhličitý dostať aj v hasiacom prístroji, v ktorom je jeho hustota $\rho = 0.75 \text{ kg dm}^{-3}$, kritická teplota oxidu uhličitého je 31°C , táto sa môže v lete ľahko dosiahnuť. Ďalšia výhoda oxidu uhličitého, ako superkritickéj kvapaliny, je nízka hodnota teploty pri ktorej prechádza do superkritického stavu.

V uvedených výpočtoch sa predpokladalo, že skupenské teplo látok je nezávislé od teploty. Pri presných výpočtoch je treba brať do úvahy závislosť skupenského tepla od teploty a tlaku. Napr. výparné teplo vody pri 100°C je

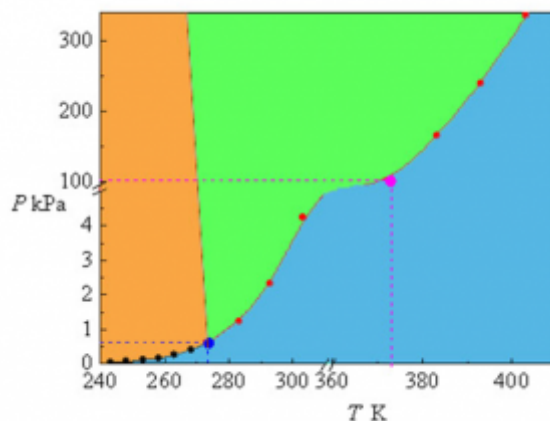
$$\Delta H_{vyp} = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pri nízkych teplotách v intervale $0\text{--}20^\circ\text{C}$

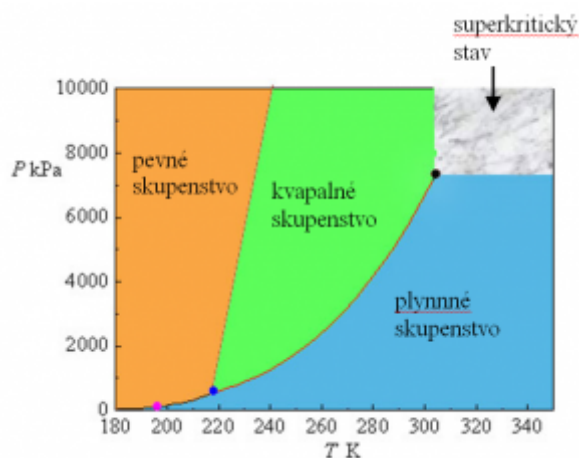
$$\Delta H_{vyp} = 44.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$



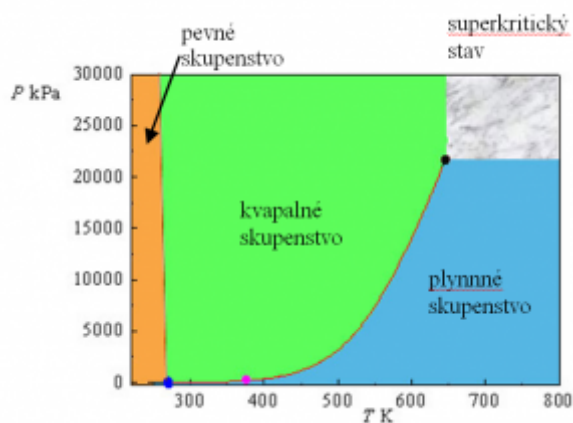
Obr. 2 Závislosť tlaku nasýtených pár nad pevným ● a kvapalným ● oxidom uhličitým
 ● teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak ●
 trojný bod oxidu uhličitého



Obr. 3 Závislosť tlaku nasýtených pár nad ľadom • a kvapalnou • vodou • teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár vody atmosferický tlak • trojný bod vody



Obr. 4 Závislosť tlaku nasýtených pár nad oxidom uhličitým, ktorá zobrazuje aj oblasť superkritického stavu, • teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak • trojný bod oxidu uhličitého • kritický stav



Obr. 5 Závislosť tlaku nasýtených pár nad vodou, ktorá zobrazuje aj oblasť superkritického stavu, • teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak • trojný bod oxidu uhličitého • kritický stav

