

Fázové premeny oxidu uhličitého

Benko Ján · Prírodné vedy

16.12.2009



Popolvár, napriek nesúhlasu z niektorých politických kruhov, sa rozhodol investovať veľké finančné prostriedky do vedy a základného výskumu. V Kráľovskej rade presadil zákon, že priemyselné podniky museli časť zisku odvádzať do Fondu pre trvale udržateľný rozvoj vedy.

Popolvárovo termodynamické laboratórium (PTL) sa týmto spôsobom veľmi rýchlo rozrástlo o ďalšie oddelenia a vo vedeckom svete sa dostalo na prvé miesto. Popolvár založil tajné oddelenie, ktoré sa zaoberalo hľadaním nadaných mladých ľudí zo susedných kráľovstiev.

(Dnes sa tomu hovorí „brain hunting“). Týmto mladým talentom vytvoril veľmi dobré podmienky pre ich výskumnú prácu a zároveň im dal pomerne voľný priestor pri výbere problémov. (Tento postup neskôr použil vo svojom kráľovstve aj istý Baťa). Jedným zo zahraničných pracovníkov PTL bol aj princ Ba-Ja-Ja, CSc. z kráľovstva Ďaleký Orient. Tento sa začal zaoberať vlastnosťami oxidu uhličitého. Ba-Ja-Ja chcel využiť kvapalnú oxid uhličitý ako inertné a lacné rozpúšťadlo pre extrakcie organických látok alebo ako prostredie, v ktorom by študoval niektoré chemické reakcie. Oxid uhličitý už pred ním skvapalnil Radúz, no tento pracoval s vysokými tlakmi. Ba-Ja-Ja chcel skvapalniť oxid uhličitý pri atmosferickom tlaku. Na jeho veľké prekvapenie sa plynú oxid uhličitý pri $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ menil nie na kvapalnú ale priamo na pevnú skupenstvo a naopak, pri zohrievaní prechádzal priamo z pevného do plyného skupenstva – sublimoval, preto pevný oxid uhličitý nazval „suchý ľad“.

Ba-Ja-Ja vedel, že v hasiacom prístroji je oxid uhličitý v kvapalnom stave no pod vysokým tlakom. Preto pri ochladzovaní oxidu uhličitého postupne zvyšoval tlak. Nakoniec sa mu podarilo oxid uhličitý skvapalniť, pri tlaku vyššom ako 530 kPa a teplote $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ba-Ja-Ja sa samozrejme neuspokojil s takýmito jednoduchými experimentmi. Uvažoval o fázových premenách oxidu uhličitého nasledovným spôsobom. Sústava je tvorená jednou zložkou – oxidom uhličitým, budem uvažovať stav termodynamickej rovnováhy. Ak je oxid uhličitý v plynnom stave, môžem meniť v určitom intervale tlak aj teplotu, dve premenné, bez toho, že by dochádzalo k fázovej zmene, sústava má dva stupne voľnosti. Ak pri normálnom tlaku ochladím sústavu oxidu uhličitého na teplotu nižšiu ako $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, začne vypadávať z plynnej fázy pevný oxid uhličitý.

V takejto jednozložkovej dvojfázovej sústave, ktorá je v termodynamickej rovnováhe, je tlak nasýtených pár nad pevným oxidom uhličitým daný teplotou. Sústava má jeden stupeň voľnosti. Ak začnem zvyšovať tlak nad pevným oxidom uhličitým, tento sa začne

topiť pri 530 kPa a teplote cca -56 °C. Dostanem oxid uhličitý súčasne v troch fázach, pevnej kvapalnej aj plynnej. Ak znížim teplotu alebo tlak zmizne kvapalná fáza, ak zvýšim teplotu zmizne pevná fáza. Systém sa dostal do stavu, v ktorom zmena, tlaku alebo teploty vedie k zmene počtu fáz. Takýto stav nemá žiaden stupeň voľnosti a pomenoval ho trojným bodom. Ba-Ja-Ja si preštudoval Popolvárovu prácu o tlakovom hrnci a urobil merania tlaku nasýtených pár oxidu uhličitého od teploty v pevnom aj kvapalnom skupenstve. Z týchto závislostí určil polohu trojného bodu, vypočítal výparné teplo, sublimačné teplo a teplo topenia oxidu uhličitého.

Princ Ba-Ja-Ja ďalej zistil, že pevný oxid uhličitý je výborné chladiace médium, z pevného sa mení hneď na plynné skupenstvo, neostávajú po ňom „kaluže“ ako pri chladení normálnym ľadom, nie je korozívny. Ďalej vyvinul metódu získavania pevného oxidu uhličitého bez ochladzovania na nízke teploty. Z tlakovej fľaše nechal oxid uhličitý prudko expandovať do pláteného vrečka. Pri náhlej expanzii na normálny tlak, sa oxid uhličitý ochladil tak, že skondenzoval na pevné skupenstvo. Popolvár využil tieto Ba-Ja-Jove výsledky a popri sódovkárni a výrobe hasiacich prístrojov zaviedol aj výrobu suchého ľadu v priemyselnom merítku.

No Ba-Ja-Ja sa neuspokojil len s týmito výsledkami. Nadviazal na Radúzove práce a začal študovať vlastnosti oxidu uhličitého pri teplotách a tlakoch vyšších ako je kritický stav. Z Radúzových údajov vypočítal, že hustota v kritickom bode (teplota a tlak nad ktorými sa nedá plyn skvapalniť, $T_k=304.1$ K, $P_k=7.375$ MPa), je $\rho=0.468$ kg dm⁻³. Je to hustota, ktorá sa svojou hodnotou blíži ku kvapalinám. Ba-Ja-Ja ďalej zistil, že hodnoty viskozity a difúzneho koeficientu, v tomto nadkritickom (superkritickom) stave, sú blízke hodnotám pre plynný stav. No hlavným Ba-Ja-Jovým objavom bolo zistenie, že veľa látok sa veľmi dobre rozpúšťa v oxide uhličitom, ktorý je v superkritickom stave.

Látku ktorá je v superkritickom stave nazval superkritickou kvapalinou. Prvým praktickým využitím oxidu uhličitého v superkritickom stave bola extrakcia kofeínu z kávy. Je to veľmi elegantná separácia, lebo po extrakcii sa zníži tlak a oxid uhličitý sa ľahko odparí. Popolvár bezkofeínovú kávu vyvážal do okolitých kráľovstiev, na čom dobre zarobil. Použitie superkritických kvapalín našlo v Popolvárovom kráľovstve uplatnenie aj pri ďalších extrakciách, v materiálovej chémii, ako reakčné prostredie atď. Popolvárova investícia do Ba-Ja-Ju je ukázkovým príkladom dobrej investície do intelektu.

Zo závislosti tlaku nasýtených pár vypočítajte výparné, sublimačné teplo a teplo topenia oxidu uhličitého. Teplotu a tlak trojného bodu. Teplotu pri ktorej tlak nasýtených pár nad oxidom uhličitým dosiahne hodnotu atmosferického tlaku 101.3 kPa. Zostrojte príslušné fázové diagramy.

Riešenie tohoto problému je zverejnené [na nasledujúcej stránke](#).

