

## A.4. PRĘŻNOŚĆ PAR

### 1. METODA

Podstawę większości metod przedstawionych w pkt 1.4.–1.6. stanowią Wytyczne OECD<sup>1)</sup>. Podstawowe zasady metod są dostępne w piśmiennictwie<sup>2), 3)</sup>.

#### 1.1. Informacje ogólne

Przed przystąpieniem do badania należy zapoznać się z informacjami o budowie badanej substancji chemicznej, o wartości jej temperatury topnienia i wrzenia.

Zbadanie całego zakresu prężności par za pomocą jednej metody nie jest możliwe. Z tego względu, do pomiarów prężności par w przedziale od  $<10^{-4}$  do  $10^5$  Pa zaleca się stosowanie kilku metod.

Zanieczyszczenia badanej substancji wpływają na prężność par, przy czym wpływ ten zależy od rodzaju i zawartości zanieczyszczeń.

W przypadku obecności w próbce lotnych zanieczyszczeń, które mogą wpływać na wynik, badaną substancję należy oczyścić. Prężność par można także wyznaczać dla materiału technicznego.

W niektórych metodach stosuje się aparaty zawierające części metalowe, co należy uwzględnić w przypadku badania substancji korodujących.

#### 1.2. Definicje i jednostki

W rozumieniu rozporządzenia, prężność par substancji jest to ciśnienie pary nasyconej nad substancją stałą lub ciekłą. W warunkach równowagi termodynamicznej prężność pary substancji czystej jest tylko funkcją temperatury.

Jednostką ciśnienia zgodnie z układem jednostek SI jest paskal (Pa).

*Współczynniki przeliczeniowe:*

1 Tor (= 1 mm Hg) =  $1,333 \times 10^2$  Pa,

1 atmosfera =  $1,013 \times 10^5$  Pa,

1 bar =  $10^5$  Pa.

W układzie jednostek SI jednostką temperatury jest kelwin (K).

Temperaturową zależność prężności par opisuje równanie Clausiusa - Clapeyrona:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3RT} + const$$

gdzie:

$p$  – prężność pary substancji wyrażona w pascalach,

$\Delta H_v$  – ciepło parowania wyrażone w  $\text{J mol}^{-1}$ ,

$R$  – uniwersalna stała gazowa molowa wyrażona w  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,

$T$  – temperatura w skali termodynamicznej wyrażona w K.

#### 1.3. Substancje kontrolne

Nie ma potrzeby stosowania substancji kontrolnych we wszystkich badaniach. Substancje kontrolne stosować należy do okresowego sprawdzania metody i porównywania z innymi metodami.

#### 1.4. Zasady stosowanych metod badań

Do wyznaczania prężności par służy siedem metod, które należy stosować odpowiednio dla różnych zakresów. W każdej metodzie prężność pary wyznacza się przy zmiennych temperaturach. W ograniczonym zakresie temperatury, logarytm prężności pary substancji czystej jest funkcją liniową odwrotności temperatury.

<sup>1)</sup> OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

<sup>2)</sup> Ambrose, D. in B. and Vodar, B., (Eds): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, (1975). Vol.II.

<sup>3)</sup> Weissberger R., ed., Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed., Chapter IX, Interscience Publ., New York, (1959). Vol. I, Part I.

#### 1.4.1. Metoda dynamiczna

W metodzie dynamicznej mierzona jest temperatura wrzenia pod określonym ciśnieniem.

Zalecany zakres:

Od  $10^3$  Pa do  $10^5$  Pa.

Metoda ta służy do wyznaczania normalnej temperatury wrzenia w zakresie temperatury nieprzekraczającym 600 K.

#### 1.4.2. Metoda statyczna

W metodzie statycznej prężność par oznaczana jest w warunkach równowagi termodynamicznej, w układzie zamkniętym w określonej temperaturze.

Metoda ta służy do wyznaczania prężności par substancji stałych i ciekłych jedno- i wieloskładnikowych.

Zalecany zakres:

Od 10 Pa do  $10^5$  Pa.

Metoda może być także stosowana w zakresie od 1 do 10 Pa, ale przy zachowaniu szczególnej ostrożności.

#### 1.4.3. Metoda z użyciem izoteniskopu

Metoda ta jest również metodą statyczną, ale nie jest zalecana do wyznaczania prężności par preparatów chemicznych. Opis metody zawiera norma ASTM D-2879-86.

Zalecany zakres:

Od 100 Pa do  $10^5$  Pa.

#### 1.4.4. Metoda efuzyjna: prężność par ważona

Metodą tą zmierzyć można ilość substancji, która w określonej jednostce czasu opuszcza komorę. Substancja opuszcza komorę przez otwór o znanej wielkości, w warunkach obniżonego ciśnienia, w taki sposób, że powrót substancji do komory jest pomijalny (np. przez pomiar na czułej wadze impulsu generowanego przez strumień pary lub przez pomiar ubytku masy).

Zalecany zakres:

Od  $10^{-3}$  Pa do 1 Pa.

#### 1.4.5. Metoda efuzyjna: oznaczanie poprzez ubytek masy lub wychwytywanie pary

Metoda polega na oznaczeniu masy substancji w postaci pary wydostającej się przez mikrokryzę z komory Knudsen<sup>1)</sup>, w jednostce czasu, w warunkach głębokiej próżni. Masa pary opuszczającej komorę mierzona jest przez ubytek masy komory albo przez kondensację pary w niskiej temperaturze i chromatograficzne oznaczenie ilości odparowanej substancji. Prężność pary obliczać należy stosując wzór Hertza - Knudsen.

Zalecany zakres:

Od  $10^{-3}$  do 1 Pa.

#### 1.4.6. Metoda gazu nasyconego

Strumień obojętnego gazu nośnego należy przepuścić nad badaną substancją w celu nasycenia go jej parami. Ilość materiału przeniesionego przez znaną ilość gazu nośnego, oznaczona metodą wychwytywania w odpowiedniej pułapce lub metodą analityczną, stanowi podstawę do obliczenia prężności par w określonej temperaturze.

Zalecany zakres:

Od  $10^{-4}$  do 0,5 Pa.

Metoda ta może być także stosowana w zakresie od 1 do 10 Pa, ale konieczne jest zachowanie szczególnej ostrożności.

---

<sup>1)</sup> Knudsen, M. Ann. Phys. Lpz., 1909, Vol. 29, 1979; 1911, Vol. 34, 593.

### 1.4.7. Metoda wirującej kulki

Elementem pomiarowym jest kulka stalowa wirująca z dużą prędkością, zawieszona w polu magnetycznym. Prężność pary określa się na podstawie zależnego od ciśnienia, powolnego opadania kulki.

Zalecany zakres:  
Od  $10^{-4}$  do 0,5 Pa.

### 1.5. Kryteria wiarygodności badań

Przydatność, powtarzalność, odtwarzalność oraz zakres pomiarów różnych metod stosowanych do wyznaczania prężności pary przedstawiono w tabeli A.4.1.

TABELA A.4.1. KRYTERIA WIARYGODNOŚCI BADAŃ

Metoda pomiaru	Faza substancji		Oszacowana powtarzalność <sup>a)</sup>	Oszacowana odtwarzalność <sup>a)</sup>	Zalecany zakres w Pa	Aktualne normy
	stała	ciekła				
1.4.1. Metoda dynamiczna	niska temp. topn.	tak	do 25% 1 - 5%	do 25% 1 - 5%	$10^3$ do $2 \times 10^3$ $2 \times 10^3$ do $10^5$	- -
1.4.2. Metoda statyczna	tak	tak	5 - 10%	5 - 10%	$10$ do $10^5$ <sup>b)</sup>	NFT 20-048 <sup>1)</sup>
1.4.3. Izoteniskop	tak	tak	5 - 10%	5 - 10%	$10^2$ do $10^5$	ASTD-D 2879-86
1.4.4. Ważenie pary	tak	tak	5 - 20%	do 50%	$10^{-3}$ do 1	NFT 20-047 <sup>2)</sup>
1.4.5. Metoda efuzyjna.	tak	tak	10 do 30%	-	$10^{-3}$ do 1	-
1.4.6. Metoda gazu nasyconego	tak	tak	10 - 30%	do 50%	$10^{-4}$ do 1 <sup>b)</sup>	-
1.4.7. Metoda wirującej kulki	tak	tak	10 do 20%	-	$10^{-4}$ do 0,5	-

<sup>a)</sup> Zależnie od stopnia czystości.

<sup>b)</sup> Metoda ta może być również stosowana w zakresie od 1 do 10 Pa, pod warunkiem zachowania ostrożności.

### 1.6. Opis metod

#### 1.6.1. Metoda dynamiczna

##### 1.6.1.1. Aparatura

Typowy aparat pomiarowy zawiera odparowalnik z podłączoną chłodnicą szklaną lub metalową (rysunek A.7.), urządzenia do pomiaru i regulacji temperatury oraz ciśnienia.

Szeroka, częściowo o podwójnej ścianie rura wyposażona jest w pierścień uszczelniający, chłodnicę i otwór wprowadzający.

W rurze w strefie odparowania zamontowany jest cylinder szklany z pompą Cottrell'a, wewnątrz którego w celu uniknięcia przegrzania umieszczone są kawałki szkła o szorstkiej powierzchni.

Temperaturę mierzyć należy za pomocą odpowiedniego czujnika (np. termometru oporowego, termopary) wprowadzonego do aparatu w punkcie pomiarowym (poz. 5, na rysunku A.7.), np. od dołu aparatu przez odpowiednio uszczelniony otwór.

Aparat powinien być wyposażony w niezbędne podłączenia do regulatora ciśnienia i urządzeń pomiarowych.

<sup>1)</sup> NFT 20-048 AFNOR (Sept.85). Chemical products for industrial use-Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from  $10^{-1}$  to  $10^5$  Pa-Static method.

<sup>2)</sup> NFT 20-047 AFNOR (Sept.85). Chemical products for industrial use-Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from  $10^{-3}$  to 1Pa-Vapour pressure balance method.

Kolba, która stanowi objętość buforową, połączona powinna być z aparatem pomiarowym za pomocą rurki kapilarnej.

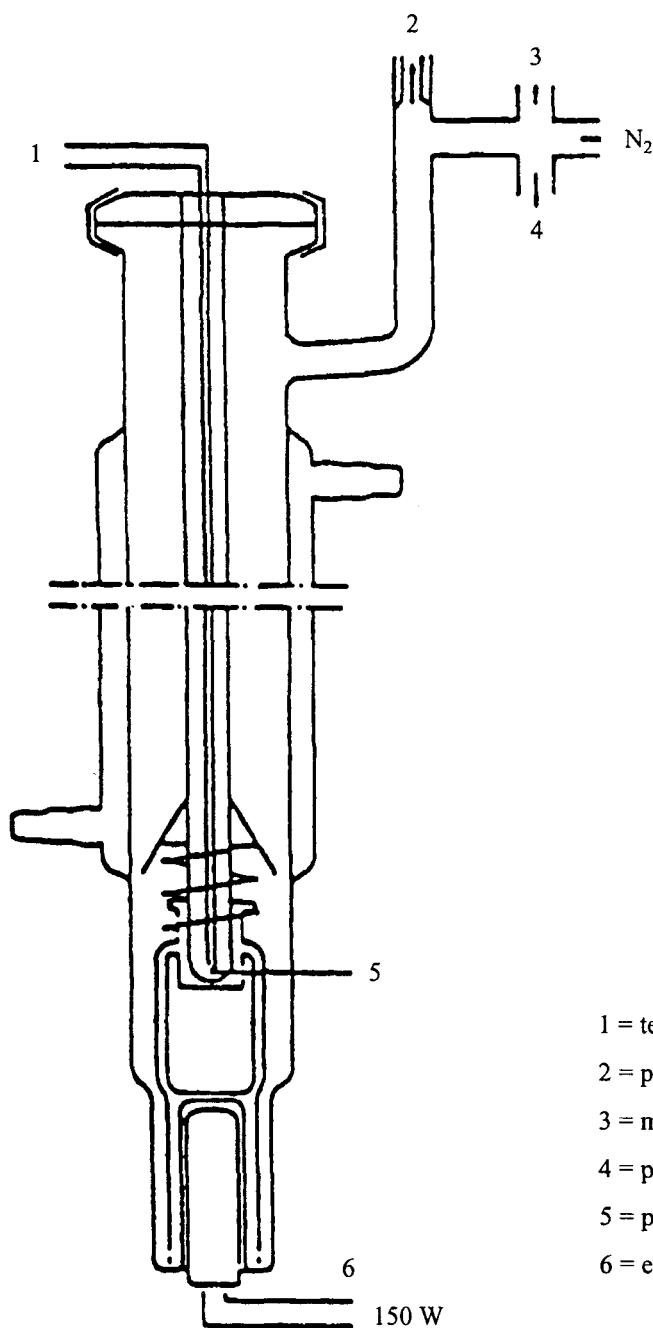
Odparowalnik jest ogrzewany za pomocą elementu grzewczego, wprowadzonego od dołu do aparatu. Regulacja natężenia prądu doprowadzanego do elementu grzewczego odbywa się poprzez termoparę.

Podciśnienie w zakresie od  $10^2$  Pa do około  $10^5$  Pa wytwarzane jest za pomocą pompy próżniowej.

Aparat wyposażony jest w odpowiedni zawór służący do utrzymywania wymaganego ciśnienia powietrza lub azotu (mierzony zakres od  $10^2$  Pa do około  $10^5$  Pa) oraz do przedmuchiwania. Ciśnienie mierzyć należy manometrem.

#### Rysunek A.7.

Aparat do wyznaczania krzywej prężności pary metodą dynamiczną



- 1 = termopara
- 2 = podciśnieniowa objętość buforowa
- 3 = manometr
- 4 = podciśnienie
- 5 = punkt pomiarowy
- 6 = element grzewczy o mocy około 150 W

### 1.6.1.2. Procedura pomiaru

W celu wyznaczenia prężności par należy zmierzyć temperaturę wrzenia próbki przy różnych ciśnieniach pomiędzy  $10^3$  a  $10^5$  Pa. Stałość temperatury przy stałym ciśnieniu wskazuje, że osiągnięta została temperatura wrzenia. Metoda ta nie jest zalecana do wyznaczania prężności par substancji pieniających się.

Substancję badaną należy wprowadzić do prawidłowo umytego i wysuszonego aparatu. W przypadku wystąpienia trudności z napełnianiem stałą, niedokładnie sproszkowaną, substancją, należy podgrzać płaszczyznę chłodnicy. Po napełnieniu poszczególne elementy aparatu uszczelnić i badaną substancję poddać odgazowaniu. Po ustaleniu ciśnienia na najniższym wymaganym poziomie, włączyć należy system ogrzewania. Jednocześnie do rejestratora podłączyć czujnik temperatury. Równowaga osiągnięta jest wówczas gdy uzyskuje się stałą temperaturę wrzenia przy stałym ciśnieniu. Należy zwracać szczególną uwagę, aby nie dopuścić do gwałtownego wrzenia. Kondensacja par w chłodnicy musi zachodzić całkowicie. Jeżeli wyznacza się prężność par substancji stałych o niskiej temperaturze topnienia, należy zwracać uwagę na możliwość zablokowania chłodnicy zestalającą się substancją.

Po zarejestrowaniu punktu równowagi należy zwiększyć ciśnienie. Pomiary należy powtarzać aż do osiągnięcia ciśnienia  $10^5$  Pa (w całym zakresie wykonuje się od 5 do 10 pomiarów). Dla sprawdzenia, pomiary punktów równowagi powtórzyć należy w warunkach obniżonego ciśnienia.

### 1.6.2. Metoda statyczna

#### 1.6.2.1. Aparatura

Typowy aparat pomiarowy posiada zbiorniczek na próbkę, system ogrzewania i chłodzenia służący do doprowadzenia próbki do żądanej temperatury, urządzenie do pomiaru temperatury i urządzenie do regulacji i pomiaru ciśnienia. Na rysunkach A.8.a. i A.8.b. przedstawiono podstawowe zasady działania aparatu.

Naczynko z próbką (rysunek A.8.a.) podłączone jest z jednej strony do zaworu próżniowego, a z drugiej do U-rurki zawierającej ciecz do pomiaru ciśnienia. U-rurka podłączona jest do pompy próżniowej, butli z azotem lub do zaworu odpowietrzającego oraz do manometru.

Zamiast U-rurki można stosować miernik ciśnienia ze wskaźnikiem ciśnienia (rysunek A.8.b.).

W celu doprowadzenia próbki do żądanej temperatury, całe naczynko z próbką wraz z zaworem i U-rurką lub manometrem umieścić należy w łaźni o stałej temperaturze utrzymywanej z dokładnością do  $\pm 0,2$  K. Temperaturę powinno się mierzyć na zewnątrz ścianki naczynia z próbką lub w samym naczyniu.

Do wytworzenia podciśnienia w aparacie stosowana jest pompa próżniowa z wbudowaną chłodnicą.

W aparaturze przedstawionej na rysunku A.8.a. prężność par substancji mierzona jest pośrednio, przy zastosowaniu wskaźnika zera. W tym przypadku wykorzystywane jest zjawisko zmiany gęstości cieczy w U-rurce przy wyraźnych zmianach temperatury.

W zależności od stanu skupienia badanej substancji i od zakresu ciśnienia stosowane są, jako wskaźnik zera w U-rurce, odpowiednie ciecze: np. oleje silikonowe, ftalany. Badana substancja nie może być rozpuszczalna w takiej cieczy ani nie może z nią reagować.

Do pomiaru ciśnienia do  $10^2$  Pa może być stosowany manometr rtęciowy; w zakresie od 10 Pa do  $10^2$  Pa stosowane są oleje silikonowe i ftalany. Do pomiarów ciśnienia poniżej  $10^{-1}$  Pa można posłużyć się manometrami membranowymi. Wykorzystywane są również inne mierniki ciśnienia do pomiarów poniżej  $10^2$  Pa.

#### 1.6.2.2. Procedura pomiaru

Wszystkie części aparatu pokazanego na rysunkach A.8.a. i A.8.b. powinny być dokładnie umyte i wysuszone przed pomiarem.

W metodzie przedstawionej na rysunku A.8.a. U-rurkę napełnić należy odpowiednią cieczą, odgazowaną w podwyższonej temperaturze, przed odczytami. Po napełnieniu naczynka badaną substancją lub preparatem chemicznym należy je zamknąć i schładzać w celu odgazowania. Temperatura musi być wystarczająco niska w celu zapewnienia usunięcia powietrza, ale w przypadku układu wieloskładnikowego nie może wpływać na zmianę jego składu. Jeżeli jest to konieczne, osiągnięcie stanu równowagi można przyspieszyć za pomocą mieszania.

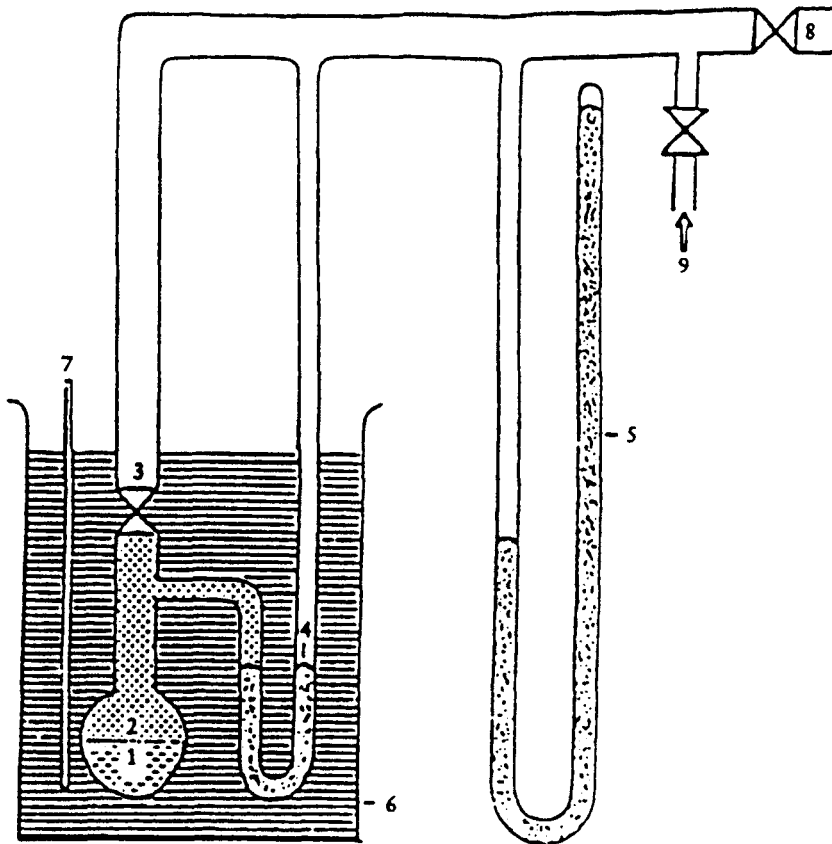
Próbkę można chłodzić np. ciekłym azotem (należy zapobiegać kondensacji powietrza lub płynu pompy) lub mieszaniną etanolu i suchego lodu. Przy pomiarach w niskich temperaturach stosuje się łaźnię o regulowanej temperaturze podłączoną do ultrachłodziarki.

Następnie, przez kilka minut, przy otwartym zaworze naczynka, wypompowywać należy z niego powietrze. Zawór naczynka z substancją należy następnie zamknąć, a próbkę doprowadzić do najniższej żądanej temperatury. Jeżeli jest to konieczne, operację odgazowania należy powtarzać kilka razy.

Podczas ogrzewania próbki prężność par wzrasta. Zakłóca to równowagę cieczy w U-rurce. W celu wyrównania ciśnienia, do aparatu doprowadza się przez zawór azot lub powietrze do momentu, gdy ciecz wskazująca ciśnienie osiągnie poziom zero. Wymaganą do tego wartość ciśnienia odczytuje się na precyzyjnym manometrze w temperaturze pokojowej. Ciśnienie to odpowiada prężności par substancji w odpowiedniej temperaturze. Metoda przedstawiona na rysunku A.8.b. jest podobna, ale prężność pary odczytywana jest bezpośrednio. Prężność par powinna być wyznaczana w odpowiednio małych przedziałach temperatury (od 5 do 10 punktów pomiarowych), aż do osiągnięcia żądanej temperatury maksymalnej. Dla sprawdzenia wykonać należy także badania w warunkach obniżonej temperatury.

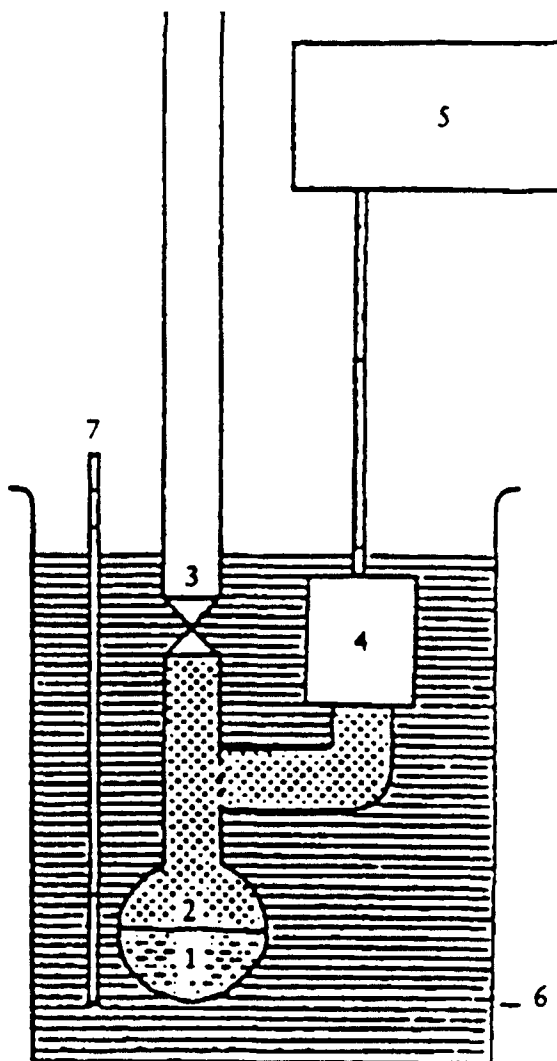
**Rysunek A.8.a.**

Aparat do wyznaczania krzywej prężności par metodą statyczną (z U-rurką jako manometrem)



1. Substancja badana
2. Faza pary
3. Zawór wysokiej próżni
4. U-rurka (dodatkowy manometr)
5. Manometr
6. Łaźnia
7. Pomiar temperatury
8. Do pompy próżniowej
9. Odpowietrzanie

**Rysunek A.8.b.**  
 Aparat do wyznaczania krzywej prężności pary metodą statyczną (z zastosowaniem wskaźnika ciśnienia)



1. Substancja badana
2. Faza pary
3. Zawór wysokiej próżni
4. Manometr
5. Wskaźnik ciśnienia
6. Łaźnia
7. Pomiar temperatury

Jeżeli wartości odczytane przy powtórnych pomiarze nie odpowiadają krzywej uzyskanej przy wzroście temperatury, może to być spowodowane jedną z następujących przyczyn:

1. Próbka zawiera powietrze (np. w przypadku substancji o wysokiej lepkości) lub substancje niskowrzące, które odparowały w czasie ogrzewania. Mogą one być usunięte przez odgazowanie po głębokim schłodzeniu.
2. Temperatura chłodzenia nie jest wystarczająco niska. W takim przypadku jako czynnik chłodzący stosuje się ciekły azot.

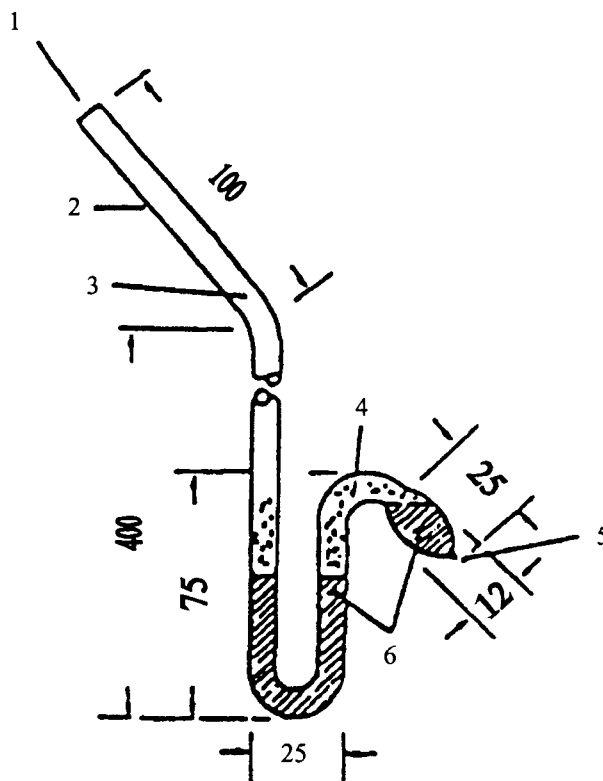
Gdy zachodzi jeden z powyższych przypadków, pomiar powinien być powtórzony.

3. Substancja uległa reakcji chemicznej w zastosowanym zakresie temperatury (np. rozkład, polimeryzacja).

## 1.6.3. Metoda z użyciem izoteniskopu

Dokładny opis tej metody można znaleźć w piśmiennictwie <sup>1)</sup>. Zasadę działania przyrządu przedstawia rysunek A.9. Podobnie jak metoda statyczna opisana w pkt 1.6.2. metoda z użyciem izoteniskopu służy do wyznaczania prężności par ciał stałych i ciekłych.

**Rysunek A.9.**  
Izoteniskop (piśmiennictwo <sup>1)</sup>)



1. Do pomiaru i regulacji ciśnienia
2. Rurka 8 mm
3. Wyszuszony azot w układzie ciśnienia
4. Odparowana próbka
5. Mała końcówka
6. Ciekła próbka

W przypadku badania cieczy, ta sama substancja służy jako wypełnienie dodatkowego manometru. Do izoteniskopu wprowadzić należy ilość cieczy wystarczającą do napełnienia bańki i krótkiego ramienia manometru. Izoteniskop podłączyć należy do układu próżniowego i usunąć powietrze, a następnie przepłukać go azotem. Opróżnianie układu powtórzyć należy dwukrotnie, aby usunąć pozostałości tlenu. Napełniony izoteniskop ustawić w pozycji poziomej tak, aby próbka dostawała się cienką warstwą do bańki i manometru. Ciśnienie w układzie obniżyć należy do 133 Pa, a próbkę ostrożnie podgrzewa się prawie do wrzenia, usuwając w ten sposób rozpuszczone w niej gazy. Następnie izoteniskop ustawić w taki sposób, aby próbka powróciła do bańki i zapełniła krótkie ramię manometru. Ciśnienie powinno być utrzymane do całkowitego odgazowania. Bańkę z próbką ostrożnie należy ogrzewać na małym płomieniu do momentu, kiedy wydostające się pary próbki zajmą wystarczającą objętość, przesuwając część próbki z górnej części bańki i ramienia manometru, tworząc przestrzeń wypełnioną parą wolną od azotu.

<sup>1)</sup> ASTM D 2879-86, Standard test method for vapour pressure - temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isotenoscope.

Izoteniskop umieścić należy w łaźni o stałej temperaturze, a ciśnienie azotu ustalić na poziomie równoważącym ciśnienie próbki. W stanie równowagi ciśnienie azotu jest równe prężności pary substancji.

W przypadku badania substancji stałych, w zależności od ciśnienia i zakresu temperatury, zaleca się stosowanie cieczy manometrycznych wymienionych w pkt 1.6.2.1. Odgazowaną ciecz manometryczną wprowadzać należy przez dłuższe ramię izoteniskopu. Badaną substancję stałą powinno się umieścić w bańce na próbkę i odgazować w podwyższonej temperaturze. Izoteniskop przechylić tak, aby ciecz manometryczna mogła wpłynąć do U-rurki. Pomiar prężności par w funkcji temperatury powinien być wykonany zgodnie z pkt 1.6.2.

#### 1.6.4. Metoda efuzyjna: prężność pary ważona

##### 1.6.4.1. Aparatura

W piśmiennictwie opisane zostały różne wersje aparatów <sup>1)</sup>. Aparat opisany poniżej ilustruje zasadę metody. Na rysunku A.10. przedstawiono główne części aparatu: zbiornik niskociśnieniowy wykonany ze stali lub ze szkła, urządzenie do wytwarzania i pomiaru podciśnienia oraz wbudowane elementy do pomiaru prężności par na wadze. W skład aparatu wchodzi następujące elementy:

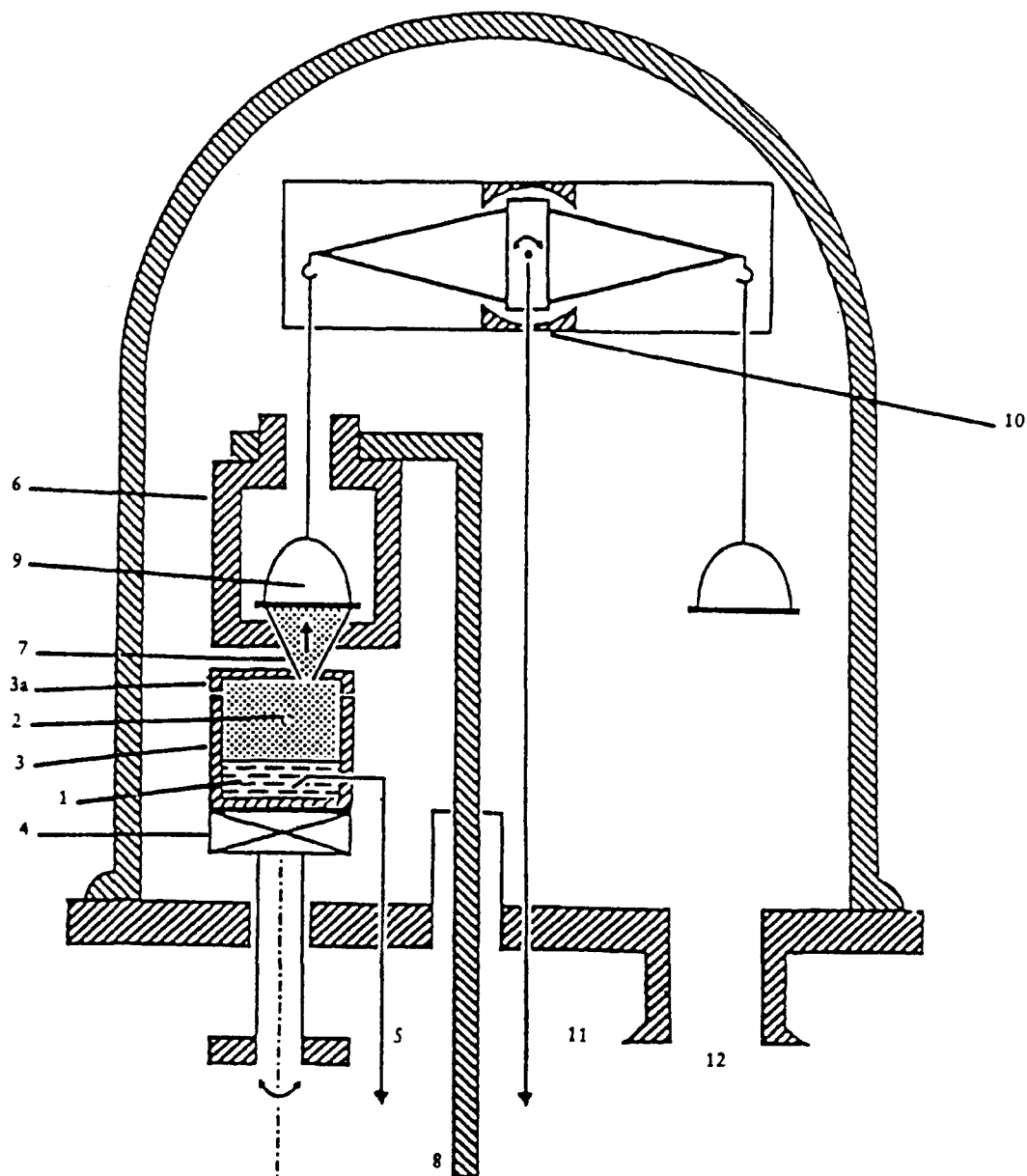
- piec odparowujący z kołnierzem i z doprowadzeniem obrotowym. Jest to cylindryczne naczynie wykonane z miedzi lub z odpornego chemicznie stopu o dobrym przewodnictwie cieplnym. Naczynie może być również wykonane ze szkła ze ścianką miedzianą. Średnica pieca wynosi około 3-5 cm, a wysokość 2-5 cm. Otwory, w liczbie od jednego do trzech, o różnych rozmiarach służą do odprowadzania strumienia pary. Piec ogrzewany jest za pomocą płytki grzewczej lub spirali grzewczej umieszczonej na zewnątrz. W celu zapobieżenia przenikania ciepła do płytki podstawowej, podgrzewacz przymocowany jest do płytki metalem o niskim przewodnictwie cieplnym (nikiel-srebro lub stal chromowo-niklowa), np. niklowo-srebrną rurką zamocowaną do doprowadzenia obrotowego, jeżeli zastosowano piec o wielu otworach. Takie rozwiązanie umożliwia wprowadzenie pręta miedzianego i chłodzenie z zewnątrz za pomocą łaźni chłodzącej,
- w przypadku gdy miedziana pokrywa pieca posiada trzy otwory o różnych średnicach, ustawione wzajemnie do siebie pod kątem 90°, można dokonywać pomiarów prężności par w całym zakresie pomiarowym (otwory mają średnicę od około 0,30 do 4,50 mm). Otwory o dużej średnicy mają zastosowanie dla niskich prężności par, a o małej średnicy dla wysokich prężności par. Dokonując obrotu pieca, ustawić należy wybrany otwór w celu wypuszczania strumienia pary lub w pozycji pośredniej (otwór pieca - osłona - szalka wagi), co umożliwi kierowanie strumienia cząstek przez otwór pieca na szalkę wagi. Temperaturę substancji mierzy się termoparą lub termometrem oporowym zamontowanym w odpowiednim punkcie pomiarowym,
- powyżej osłony znajduje się szalka mikrowagi o wysokiej czułości. Szalka wagi ma około 30 mm średnicy i wykonana jest z odpowiedniego materiału, którym jest aluminium pokryte złotem,
- szalkę wagi otacza cylindryczna komora chłodząca wykonana z miedzi lub brązu. W zależności od typu wagi, posiada ona otwory dla belki wagi i osłonę otworu dla strumienia cząstek, co zapewnia całkowitą kondensację par na szalce wagi. Odprowadzanie ciepła odbywa się np. miedzianym prętem połączonym z komorą chłodzącą. Pręt przechodzi przez płytkę podstawy i jest od niej izolowany cieplnie np. rurką ze stali chromowo-niklowej. Pręt jest zanurzony w naczyniu Dewara z ciekłym azotem umieszczonym pod płytką podstawy. Istnieje również możliwość, że ciekły azot przepływa przez pręt. W komorze utrzymywać należy temperaturę około 120°C. Szalka chłodzona jest wyłącznie przez wypromieniowanie ciepła, co jest wystarczające dla badanego zakresu ciśnienia (chłodzenie należy rozpocząć około 1 godziny przed pomiarem),
- waga jest umieszczona ponad komorą chłodzącą. Odpowiednimi wagami są np. elektroniczna mikrowaga dwuramienna <sup>2)</sup> o wysokiej czułości lub przyrząd z ruchomą cewką wysokiej czułości <sup>3)</sup>,
- w płytce podstawy zainstalowane są połączenia elektryczne dla termopar (lub dla termometrów oporowych) i dla spiral grzewczych,
- podciśnienie w naczyniu wytwarzane jest za pomocą pompy próżniowej lub wysokopróżniowej (wymagana jest próżnia około 1 do  $2 \times 10^{-2}$  Pa, którą osiągnąć można po 2 godzinach pompowania). Ciśnienie regulowane jest manometrem jonizacyjnym.

<sup>1)</sup> OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

<sup>2)</sup> Messer G., Rohl, P., Grosse G., and Jitschin W. (1987). J. Vac. Sci. Technol. (A), 5(4), 2440.

<sup>3)</sup> OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

**Rysunek A.10.**  
Aparat do wyznaczania krzywej prężności pary metodą ważenia



- |   |   |
|---|---|
| 1. Substancja badana                            | 7. Osłona   |
| 2. Faza gazowa i strumień pary                  | 8. Pręt chłodzący dochodzący do komory chłodzącej |
| 3. Piec odparowujący z doprowadzeniem obrotowym | 9. Szalka wagi                                    |
| 3a. Pokrywa pieca z otworkiem                   | 10. Mikrowaga                                     |
| 4. Komora grzewcza (chłodząca)                  | 11. Odprowadzenie do rejestratora                 |
| 5. Pomiar temperatury próbki                    | 12. Do pompy wysokopróżniowej                     |
| 6. Komora chłodząca                             |   |

#### 1.6.4.2. Procedura pomiaru

Naczynie należy napełnić badaną substancją lub preparatem chemicznym i zamknąć pokrywę. Osłonę i komorę chłodzącą przesunąć w poprzek pieca. Główną pokrywę aparatu należy zamknąć i włączyć pompę próżniową. Ciśnienie końcowe przed rozpoczęciem pomiaru powinno wynosić około  $10^{-4}$  Pa. Uruchomić chłodzenie komory, gdy ciśnienie przekroczy  $10^{-2}$  Pa.

Po uzyskaniu odpowiedniego podciśnienia, rozpocząć można serię pomiarów kalibracyjnych, zaczynając od najniższej wymaganej temperatury. Pokrywę ustawić należy odpowiednio do wybranego otworu tak, aby strumień par przechodził przez osłonę bezpośrednio nad otworem i uderzał w chłodzoną szalkę wagi. Rozmiar szalki powinien być dobrany tak, aby cały strumień par został zebrany. Pęd strumienia par powoduje nacisk na szalkę wagi; na jej chłodzonej powierzchni cząstki ulegają kondensacji.

Pęd i równoczesne skraplanie par wywołują sygnał przekazywany do rejestratora. Sygnał ten może być wykorzystany na dwa sposoby:

1. W opisywanym urządzeniu prężność pary wyznaczana jest bezpośrednio jako ciśnienie wywierane na szalkę wagi (znajomość ciężaru cząsteczkowego nie jest wymagana<sup>1)</sup>). Przy odczytach należy brać pod uwagę współczynniki geometryczne otworu w piecu i kąt strumienia cząstek.
2. W tym samym czasie wyznaczana jest masa kondensatu, a szybkość parowania obliczana jest na podstawie czasu jego osadzania. Prężność pary można obliczyć również ze wzoru Hertz'a na podstawie szybkości parowania i ciężaru cząsteczkowego:

$$p = G \sqrt{\frac{2\pi RT \cdot 10^3}{M}}$$

gdzie:

- G – szybkość parowania wyrażona w  $\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-2}$ ,
- M – masa cząsteczkowa wyrażona w  $\text{g mol}^{-1}$ ,
- T – temperatura wyrażona w K,
- R – uniwersalna molowa stała gazowa wyrażona w  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,
- p – prężność par wyrażona w Pa.

Po osiągnięciu odpowiedniego podciśnienia rozpocząć można serię pomiarów, poczynając od najniższej wymaganej temperatury.

Przed następnymi odczytami, temperaturę podnosić należy w małych zakresach, aż do osiągnięcia wymaganej wartości maksymalnej. Następnie próbkę należy ponownie schłodzić i rejestrować drugą krzywą prężności par. Jeżeli pomiar drugiego przebiegu nie jest taki sam, jak pierwszy, oznacza to, że próbka uległa rozkładowi w zakresie temperatury stosowanej w pomiarach.

#### 1.6.5. Metoda efuzyjna: przez ubytek masy

##### 1.6.5.1. Aparatura

Aparat efuzyjny złożony jest z następujących podstawowych części:

- termostатовanego zbiornika próżniowego, w którym umieszczone są komory efuzyjne,
- pompy wysokopróżniowej (np. pompy dyfuzyjnej lub turbomolekularnej) z miernikiem ciśnienia,
- skraplacza (kondensatora) chłodzonego ciekłym azotem lub suchym lodem.

Na rysunku A.11. pokazano, jako przykład, ogrzewany elektrycznie aluminiowy zbiornik próżniowy z czterema stalowymi komorami efuzyjnymi. Otwór efuzyjny o średnicy około 0,2 do 1,0 mm jest wykonany z folii ze stali nierdzewnej o grubości około 0,3 mm, przymocowanej do komory efuzyjnej za pomocą gwintowanej przykrywki.

##### 1.6.5.2. Procedura pomiaru

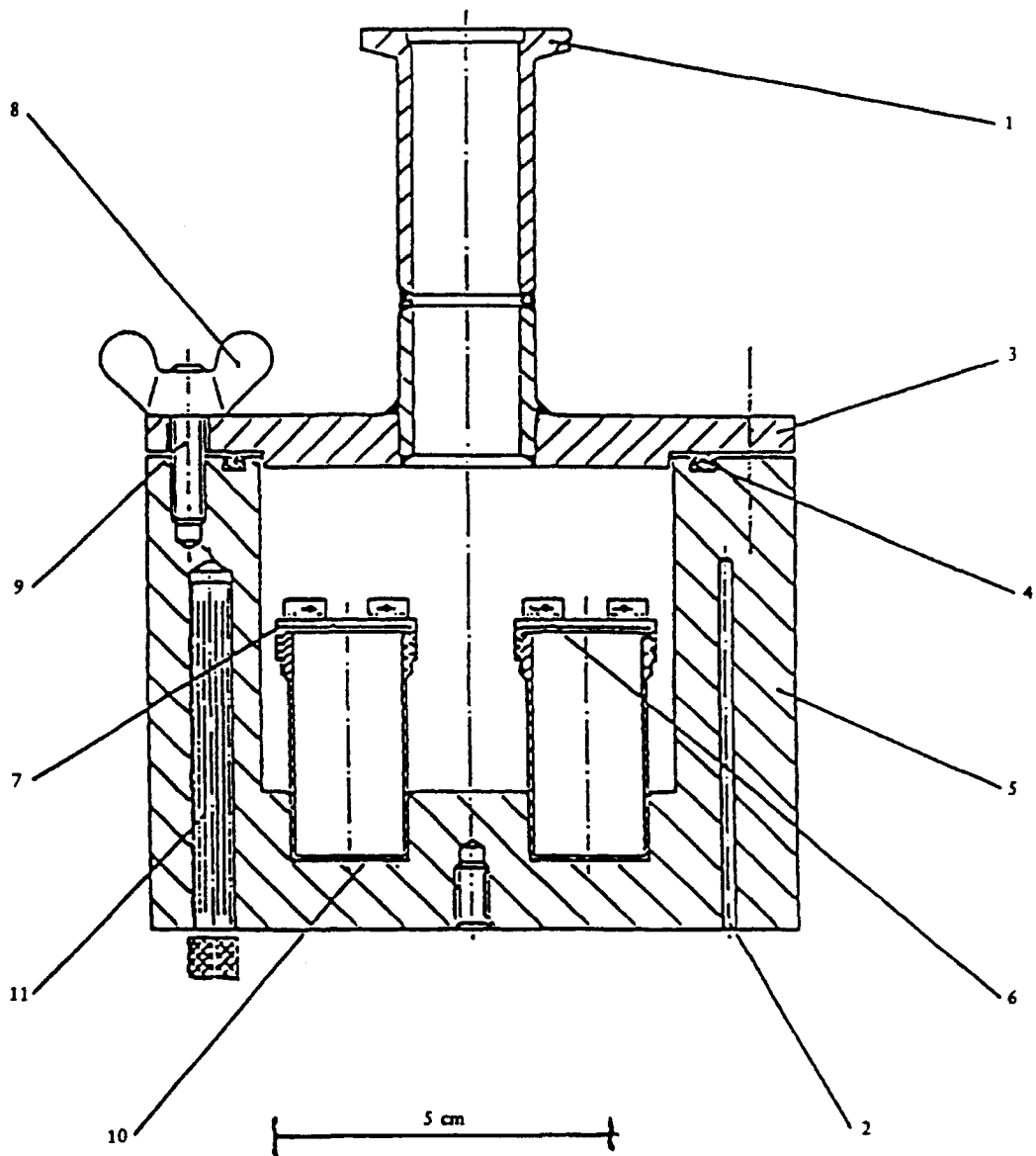
Do każdej komory efuzyjnej wprowadzić należy badaną substancję i substancję kontrolną. Komorę zamknąć gwintowaną przykrywką z metalową kryzą z niewielkim otworem; każdą komorę zważyć z dokładnością do 0,1 mg i umieścić w termostатовanym aparacie, następnie obniżyć w nim ciśnienie aż do 1/10 wartości przewidywanego ciśnienia. W określonych przedziałach czasu od 5 do 30 godzin, do aparatu wpuszczać należy powietrze i przez ponowne ważenie określać ubytek masy komory efuzyjnej.

W celu sprawdzenia, czy lotne zanieczyszczenia próbki nie mają wpływu na wyniki, komorę należy ważyć w określonych przedziałach czasu i sprawdzać, czy szybkość parowania w ostatnich dwóch przedziałach czasu jest stała.

<sup>1)</sup> Ambrose, D. in B. and Vodar, B., (Eds): Experimental Thermodynamics, Butterworths, London, (1975). Vol.II.

Rysunek A.11.

Przykład aparatu do odparowania pod niskim ciśnieniem metodą efuzyjną z komorą efuzyjną o objętości 8 cm<sup>3</sup>



1. Podłączenie do próżni
2. Gniazda platynowego termometru oporowego lub pomiaru i regulacji temperatury
3. Pokrywa zbiornika próżniowego
4. Uszczelka o przekroju kołowym
5. Aluminiowy zbiornik próżniowy
6. Urządzenie do instalowania i wyjmowania komór efuzyjnych
7. Gwintowana pokrywa
8. Nakrętka motylkowa
9. Śruby
10. Komory efuzyjne ze stali nierdzewnej
11. Elementy grzewcze

Prężność pary (p) w komorze efuzyjnej oblicza się ze wzoru:

$$p = \frac{m}{KA_t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

gdzie:

- p – prężność pary wyrażona w Pa,  
 m – masa substancji opuszczającej komorę w czasie t wyrażona w kg,  
 t – czas wyrażony w s,  
 A – powierzchnia otworu wyrażona w m<sup>2</sup>,  
 K – współczynnik korekcyjny,  
 R – uniwersalna stała gazowa wyrażona w J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  
 T – temperatura wyrażona w K,  
 M – masa cząsteczkowa wyrażona w kg mol<sup>-1</sup>.

Współczynnik korekcyjny K zależy od stosunku długości do promienia cylindrycznej kryzy:

stosunek:	0,1	0,2	0,6	1,0	2,0
K:	0,952	0,909	0,771	0,672	0,514

Powyższe równanie można zapisać w postaci:

$$p = E \frac{m}{t} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

gdzie:

$$E = \frac{1}{KA} \sqrt{2\pi R}$$

jest stałą komory efuzyjnej.

Stałą E komory efuzyjnej można obliczyć dla substancji kontrolnej z następującego wzoru <sup>1), 2)</sup>:

$$E = \frac{p(r)t}{m} \sqrt{\frac{M}{T}}$$

gdzie:

- p(r) – prężność pary substancji kontrolnej wyrażona w Pa,  
 M – masa cząsteczkowa substancji kontrolnej wyrażona w kg mol<sup>-1</sup>.

#### 1.6.6. Metoda gazu nasyconego

##### 1.6.6.1. Aparatura

Typowy aparat stosowany do wyznaczania prężności par metodą gazu nasyconego przedstawia rysunek A.12.<sup>3)</sup>

##### Gaz obojętny

Gaz nośny nie może reagować chemicznie z badaną substancją. Zwykle jako gaz nośny stosować należy azot, w niektórych przypadkach zachodzi konieczność stosowania innego gazu <sup>4)</sup>. Stosowany gaz nośny powinien być wysuszony (rysunek A.12., poz. 4: czujnik wilgotności względnej).

<sup>1)</sup> Rordorf B.F. (1985), *Thermodynamica Acta* 85, 435.

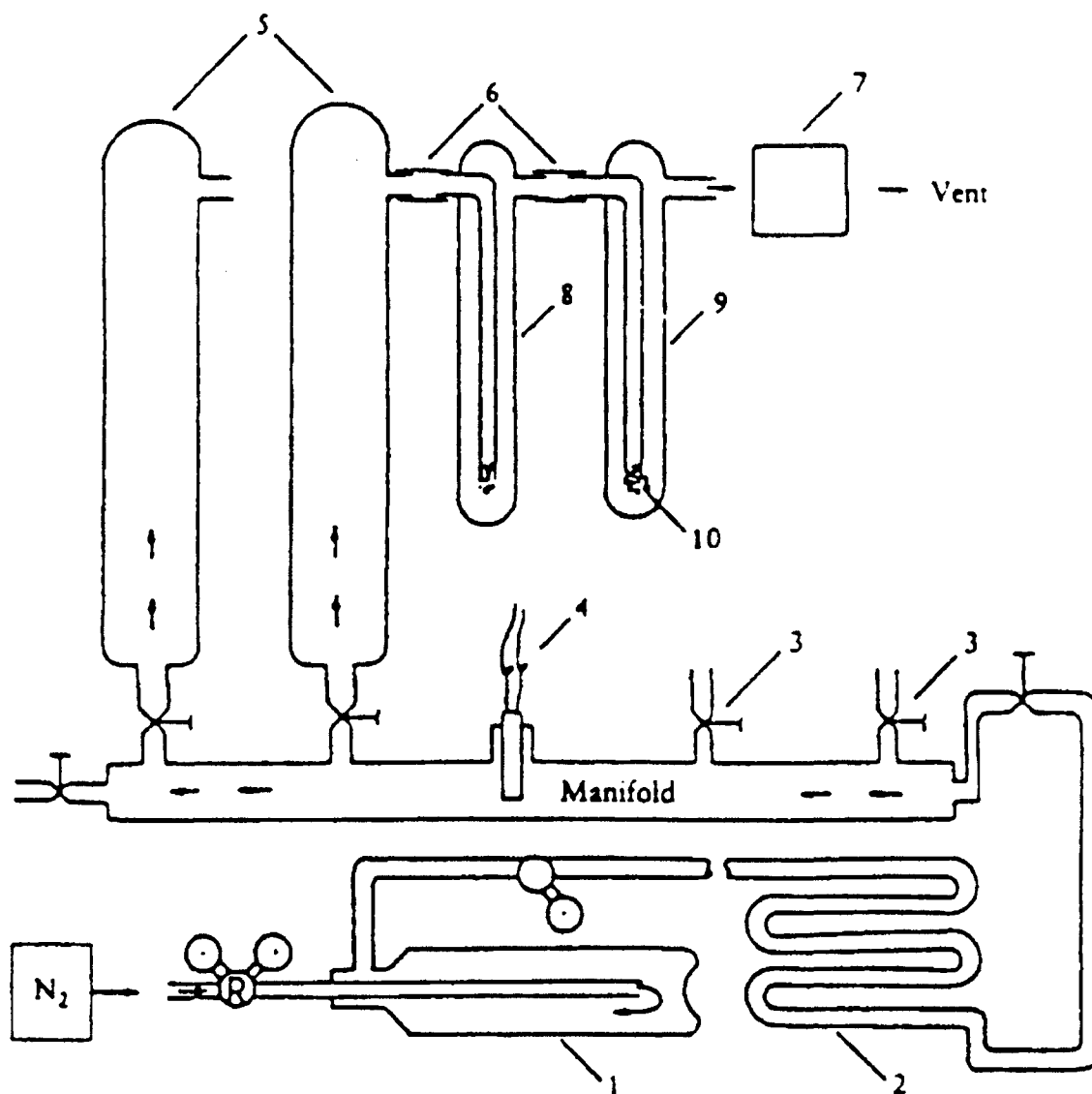
<sup>2)</sup> Ambrose D., Lawrenson I.J., Sprake C.H.S. *J. Chem. Thermodynamics* 1975, Vol. 7, 1173.

<sup>3)</sup> OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

<sup>4)</sup> Rordorf B.F. (1985), *Thermodynamica Acta* 85, 435.

Rysunek A.12.

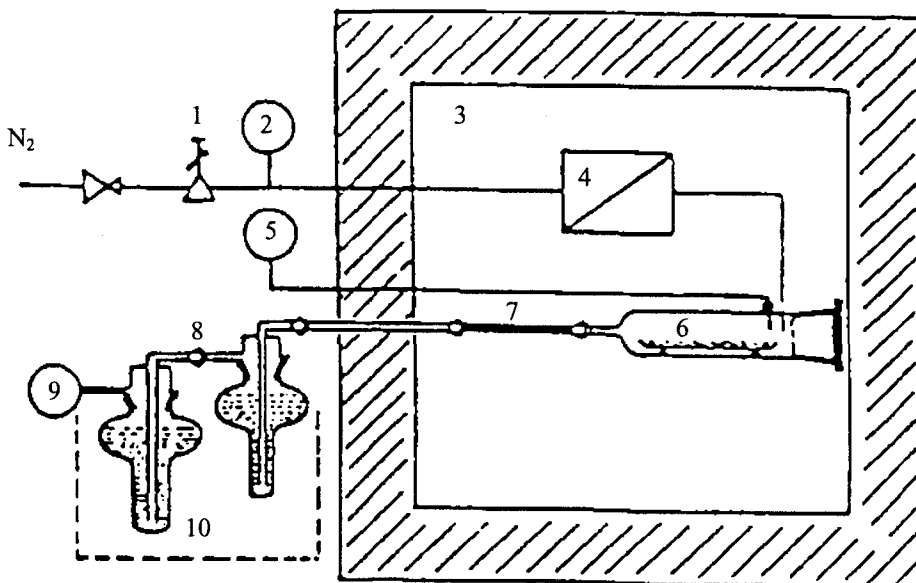
Przykład urządzenia przepływowego do wyznaczania prężności pary metodą gazu nasyconego



1. Regulator przepływu
2. Wymiennik ciepła
3. Zawory igłowe
4. Czujnik wilgotności względnej
5. Kolumna nasycająca
6. Złączki teflonowe
7. Przepływomierz
8. Łapacz (absorber)
9. Łapacz oleju
10. Bełkotka z materiału spikowego

Rysunek A.13.

Przykład aparatu do wyznaczania prężności pary metodą gazu nasyconego z kapilarą umieszczoną za komorą nasycania



1. Przepływomierz termiczny
2. Manometr
3. Komora z regulowaną temperaturą
4. Termostatowana cewka dla gazu nośnego
5. Termometr (Pt 100)
6. Komora nasycania gazu
7. Kapilara
8. Naczynia absorpcyjne
9. Gazometr
10. Zimny łapacz

#### Regulacja przepływu

Celem zapewnienia stałości przepływu gazu przez kolumnę nasycania wymagana jest regulacja przepływu gazu.

#### Łapacze par

Łapacze par dobierać należy stosownie do właściwości próbki i wybranej metody oznaczania. Pary powinny być wychwytywane ilościowo i w postaci umożliwiającej dalszą analizę. Dla niektórych substancji stosowane są łapacze zawierające ciecze takie, jak heksan lub glikol etylenowy. Dla innych substancji stosuje się sorbenty stałe.

Celem wyeliminowania łapaczy par i późniejszej analizy, można bezpośrednio podłączyć aparaturę analityczną, np. chromatograf do ilościowego oznaczania materiału przeniesionego przez znaną ilość gazu nośnego. Istnieje również możliwość stosowania pomiaru ubytku masy próbki.

#### Wymiennik ciepła

Dla pomiarów w różnych temperaturach może się okazać niezbędne dołączenie do układu wymiennika ciepła.

#### Kolumna nasycająca

Badaną substancję nanosić należy z roztworu na obojętne podłoże. Podłoże z naniesioną substancją umieścić powinno się w kolumnie nasycającej, której wymiary i prędkości przepływu muszą być tak dobrane, żeby następowało całkowite nasycenie gazu nośnego. Kolumna nasycająca powinna być termostatowana. Przy prowadzeniu pomiarów w temperaturze powyżej temperatury pokojowej strefa pomiędzy kolumną nasycającą a łapaczami powinna być podgrzewana dla uniknięcia kondensacji par badanej substancji. Za kolumną nasycającą umieścić należy kapilarę w celu zmniejszenia transportu substancji poprzez dyfuzję.

### 1.6.6.2. Procedura pomiaru

#### *Przygotowanie kolumny nasycającej*

Roztwór badanej substancji w rozpuszczalniku o bardzo dużej lotności nanieść należy na odpowiednią ilość podłoża. Wskazane jest naniesienie odpowiednio dużej ilości substancji tak, aby podczas badania nastąpiło nasylenie gazu nośnego. Rozpuszczalnik odparować należy całkowicie na powietrzu lub w wyparce obrotowej, a następnie dobrze wymieszany materiał wprowadzić do kolumny nasycającej. Po okresie termostatowania próbki, przez aparat przepuścić należy wysuszony azot.

#### *Wykonanie pomiaru*

Łapacze lub detektor powinno się podłączyć do wylotu kolumny. Należy rejestrować czas. Prędkość przepływu ustalić należy na początku i zmienić ją podczas badania w regularnych przedziałach, stosując miernik przepływu zliczający pęcherzyki (lub w sposób ciągły na przepływomierzu masowym).

Pomiaru ciśnienia na wylocie kolumny nasycającej należy dokonywać przez:

- zamontowanie manometru między kolumną i łapaczami (należy jednak pamiętać, że takie rozwiązanie powoduje powiększenie martwej strefy i powierzchni adsorpcyjnej) lub
- pomiar, w odrębnym badaniu, spadku ciśnienia w danym typie łapacza jako funkcji prędkości przepływu przez układ (jednak pomiar może być niedokładny szczególnie w przypadku łapaczy ciekłych).

Czas niezbędny do wyłapania odpowiedniej ilości substancji określa się w badaniach wstępnych lub przez oszacowanie. Zamiast stosowania łapaczy par i późniejszej analizy, można bezpośrednio podłączyć aparaturę analityczną, np. chromatograf. Przed obliczeniem prężności par w określonej temperaturze niezbędne jest wykonanie badań wstępnych w celu wyznaczenia maksymalnej prędkości przepływu, w której następuje całkowite nasylenie gazu nośnego parami badanej substancji. Stan taki osiągany jest wówczas, gdy gaz nośny przechodzi przez kolumnę odpowiednio wolno, ale bez wpływu na zwiększenie wartości obliczanej prężności par.

W zależności od rodzaju badanej substancji do jego oznaczania stosować powinno się specyficzne metody analityczne (np. chromatografię gazową lub metodę wagową).

Oznaczyć należy ilość substancji przenoszonej przez znaną objętość gazu nośnego.

### 1.6.6.3. Obliczanie prężności pary

Prężność pary obliczana jest z gęstości pary według wzoru:

$$p = \frac{W RT}{V M}$$

gdzie:

- $p$  – prężność par wyrażona w Pa,  
 $W$  – masa substancji odparowanej wyrażona w g,  
 $V$  – objętość gazu nasyconego wyrażona w m<sup>3</sup>,  
 $R$  – uniwersalna molowa stała gazowa wyrażona w J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  
 $T$  – temperatura wyrażona w K,  
 $M$  – masa cząsteczkowa substancji badanej wyrażona w g mol<sup>-1</sup>.

Zmierzoną objętość skorygować należy w zależności od różnic temperatury i ciśnienia pomiędzy przepływomierzem i termostatowaną kolumną. W przypadku gdy przepływomierz zlokalizowany jest za łapaczem par, konieczne może się okazać wprowadzenie poprawek wynikających z odparowywania składników z łapacza<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104, Decision of the Council C(81) 30 final.

1.6.7. Metoda wirującej kulki <sup>1), 2), 3)</sup>

## 1.6.7.1. Aparatura

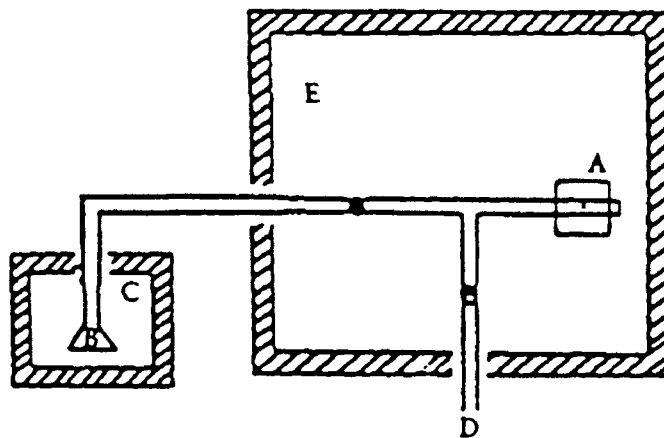
W metodzie tej wykorzystać należy lepkościomierz obrotowy pokazany na rysunku A.15. Schemat przeprowadzania pomiarów pokazano na rysunku A.14.

Typowy aparat zawiera głowicę pomiarową z wirującą kulką umieszczoną w zamkniętej komorze o stałej temperaturze, regulowanej z dokładnością do  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Pojemnik z próbką umieszczony jest w oddzielnej komorze, o temperaturze regulowanej z dokładnością do  $0,01^{\circ}\text{C}$ . Celem zapobieżenia kondensacji par, pozostałe części aparatu są utrzymywane w wyższej temperaturze. Cała aparatura podłączona jest przez zawory do wysokiej próżni, do pompy o podobnych parametrach.

W głowicy pomiarowej znajduje się rurka z umieszczoną w niej stalową kulką o średnicy od 4 do 5 mm. Kulka zawieszona jest i ustabilizowana w polu magnetycznym, dzięki zastosowaniu układu stałych magnesów i cewki. Kulka wprowadzana jest w obrót przez wirujące pole wytworzone przez cewki. Na podstawie pomiarów namagnesowania kulki za pomocą ruchomych cewek zmierzyć można prędkość obrotów kulki.

**Rysunek A.14.**

Przykład zestawu doświadczalnego do wyznaczania prężności pary metodą wirującej kulki  
Aparat do wyznaczania prężności par



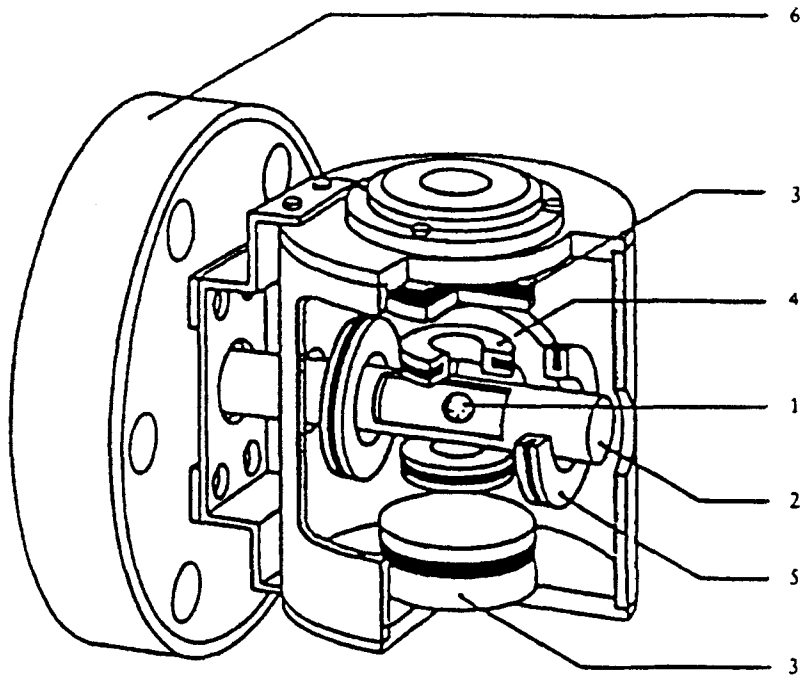
- A. Głowica pomiarowa wirnika
- B. Komora próbki
- C. Termostat
- D. Próżnia (pompa turbinowa)
- E. Termostat powietrzny

<sup>1)</sup> Messer G., Rohl, P., Grosse G., and Jitschin W. (1987). J. Vac. Sci. Technol. (A), 5(4), 2440.

<sup>2)</sup> Comsa G., Fremerey J.K. and Lindenau B., J.Vac.Sci. Technol., 1980, Vol. 17 (2), 642.

<sup>3)</sup> Fremerey J.K., J.Vac.Sci.Technol (A), 1985, Vol. 3 (3), 1715.

**Rysunek A.15.**  
Przykład głowicy pomiarowej wirnika



1. Kulka
2. Rurka z podłączeniem do próżni
3. Magnesy stałe
4. Cewki do stabilizacji pionowej
5. Cewki napędowe
6. Kryza łącząca

#### 1.6.7.2. Procedura pomiaru

Gdy kulka osiągnie wystarczającą prędkość obrotową  $V(o)$ , zwykle wynoszącą około 400 obrotów na sekundę, wyłączyć należy zasilanie i oczekiwać hamowania ruchów obrotowych kulki, spowodowanego tarciem o cząsteczki gazu.

Mierzyć należy spadek prędkości obrotowej kulki w funkcji czasu. Jeżeli tarcie spowodowane polem magnetycznym jest porównywalne do tarcia powodowanego przez gaz, wówczas prężność gazu obliczyć można ze wzoru:

$$p = \frac{\pi c r \rho}{\sigma 10 t} \cdot \ln \frac{V(t)}{V(o)}$$

gdzie:

- $c$  – średnia prędkość cząstek gazu,
- $r$  – promień kulki,
- $\rho$  – gęstość kulki,
- $\sigma$  – współczynnik stycznego przenoszenia pędu ( $\epsilon = 1$  dla idealnie kulistej powierzchni kulki),
- $t$  – czas,
- $V(t)$  – prędkość obrotowa po czasie  $t$ ,
- $V(o)$  – początkowa prędkość obrotowa.

Równanie to można także zapisać w następującej postaci:

$$p = \frac{\pi c r \rho}{\sigma 10} \cdot \ln \frac{t_n - t_{n-1}}{t_n \cdot t_{n-1}}$$

gdzie  $t_n, t_{n-1}$  są czasami wymaganymi dla danej liczby obrotów  $N$ . Przedziały czasu  $t_n$  i  $t_{n-1}$  następują jeden po drugim i wówczas  $t_n > t_{n-1}$ .

Średnią prędkość cząstki gazu ( $c$ ) obliczyć należy ze wzoru:

$$c = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

gdzie:

- $T$  – temperatura,
- $R$  – uniwersalna molowa stała gazowa,
- $M$  – masa molowa.

## 2. WYNIKI BADAŃ

W celu sprawdzenia liniowości przebiegu krzywej prężności pary określonej każdą z powyższych metod, należy wyznaczać prężność par dla co najmniej dwóch temperatur. Korzystniejsze jest jednak wykonanie pomiarów dla trzech lub więcej temperatur w zakresie od 0 do 50°C.

## 3. SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie powinno zawierać, z uwzględnieniem zakresu przeprowadzonych badań, następujące informacje:

- opis zastosowanej metody,
- dokładny opis substancji (identyfikacja i zanieczyszczenia) i wstępny etap oczyszczania, jeżeli zostało zastosowane,
- co najmniej dwie wartości prężności pary i wartości odpowiednich temperatur,
- wszystkie nieopracowane wyniki,
- wykres zależności  $\log p$  od  $1/T$ ,
- obliczenie prężności pary w 20°C i w 25°C.

Jeżeli zaobserwowano przemianę substancji (zmianę stanu fizycznego, rozkład), należy podać:

- rodzaj przemiany,
- temperaturę, w której przemiana nastąpiła pod ciśnieniem atmosferycznym,
- prężność pary w temperaturze o 10°C i 20°C niższej od temperatury przemiany i w temperaturze wyższej o 10°C i 20°C od temperatury przemiany (chyba że przemiana nastąpiła ze stanu ciekłego w stan gazowy).

Ponadto w sprawozdaniu zamieszcza się wszystkie informacje i uwagi niezbędne do interpretacji wyników, szczególnie dotyczące zanieczyszczeń i fizycznej postaci substancji.

## METODA SZACOWANIA

### WPROWADZENIE

Obliczanie wartości prężności par ma zastosowanie do:

- wyboru właściwej metody pomiarowej,
- oszacowania prężności par lub jej wartości granicznej w przypadkach, gdy z przyczyn technicznych nie można wykonać pomiarów żadną z metod eksperymentalnych (włączając w to bardzo niską wartość prężności par),
- zidentyfikowania takich przypadków, dla których uzasadniona jest rezygnacja z wykonywania pomiarów, gdy w temperaturze otoczenia prężność par ma wartość  $< 10^{-5}$  Pa.

### INFORMACJE OGÓLNE O METODZIE SZACOWANIA <sup>1)</sup>

Prężność par cieczy oraz substancji stałych można oszacować stosując zmodyfikowany wzór Watsona <sup>1)</sup>. Do obliczeń wymagana jest oznaczona doświadczalnie normalna temperatura wrzenia. Metoda znajduje zastosowanie do wyznaczania prężności par w zakresie od  $10^5$  do  $10^{-5}$  Pa.

Informacje szczegółowe o metodzie można znaleźć w „Handbook of Chemical Property Estimation Methods” <sup>2)</sup>.

### PROCEDURA OBLICZEŃ

Prężność par oblicza się ze wzoru <sup>2)</sup>:

$$\ln P_{vp} \approx \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b} \left[ 1 - \frac{\left( 3 - 2 \frac{T}{T_b} \right)^m}{\frac{T}{T_b}} - 2m \left( 3 - 2 \frac{T}{T_b} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_b} \right]$$

gdzie:

- $T$  – temperatura pomiaru,
- $T_b$  – normalna temperatura wrzenia,
- $P_{vp}$  – prężność pary w temperaturze  $T$ ,
- $\Delta H_{vb}$  – ciepło parowania,
- $\Delta Z_b$  – współczynnik ściśliwości (oszacowany na 0,97),
- $m$  – współczynnik empiryczny zależny od postaci fizycznej substancji w temperaturze pomiaru.

Następnie:

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F (8,75 + R \ln T_b)$$

gdzie  $K_F$  jest współczynnikiem empirycznym zależnym od polarności substancji. Dla wielu typów substancji współczynnik  $K_F$  jest podany w piśmiennictwie <sup>2)</sup>.

Niejednokrotnie dostępne są dane dotyczące temperatury wrzenia dla ciśnienia zredukowanego. W takim przypadku prężność pary obliczana jest w sposób następujący <sup>2)</sup>:

$$\ln P_{vp} \approx \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1} \left[ 1 - \left( 3 - 2 \frac{T}{T_1} \right)^m \frac{T_1}{T} - 2m \left( 3 - 2 \frac{T}{T_1} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_1} \right]$$

gdzie  $T_1$  jest temperaturą wrzenia przy ciśnieniu zredukowanym  $P_1$ .

### SPRAWOZDANIE

W przypadku wyznaczenia prężności par metodą obliczeniową sprawozdanie powinno zawierać dokumentację obliczeń.

<sup>1)</sup> Watson K.M., Ind. Eng. Chem; 1943, Vol.35, 398.

<sup>2)</sup> Lyman W.J., Reehl, W.F. Rosenblat, D.H.: Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, 1982.