

TISZTA FOLYADÉK EGYENSÚLYI GŐZNYOMÁSA

KÖTELEZŐ TANANYAG

Az elméleti bevezetőn felül kötelező tananyag: László Krisztina, Grofcsik András, Kállay Mihály, Kubinyi Miklós: *Fizikai Kémia I Kémiai Termodinamika* „7.1. A *p-T* fázisdiagram” című fejezete (69-71. oldal)

A tankönyv letölthető az alábbi linken:

https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0028_LaszloK_Fizikai-kemia1/LaszloK_Fizikai%20kemia_3_3.html

ELMÉLETI BEVEZETŐ

E mérés során egykomponensű rendszer folyadék-gőz fázisegyensúlyát tanulmányozzuk. Egy ilyen rendszer a Gibbs-féle fázis szabály szerint egy szabadsági fokú:

$$SZ = K - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \quad 1)$$

SZ: szabadságfokok száma

K: komponensek száma

F: fázisok száma

, tehát egy intenzív paramétert adhatunk meg szabadon, a többi egyensúlyi értéke ezáltal már kötött. Így rendszerünkben a hőmérséklet rögzítése meghatározza az egyensúlyi gőznyomást, vagy a nyomás rögzítése az egyensúlyi hőmérsékletet. (Az egymással egyensúlyban álló gőz és folyadék fázisarányát azonban egyik módon sem rögzíthetjük, az extenzív paramétereiktől - bemért anyagmennyiség, térfogat - függ.) A folyadék- és gőzfázisok közötti egyensúly akkor következik be, amikor a párolgás (ipárolgás) és a lecsapódás sebessége (ikondenzáció) - abszolút értékben - egyenlő lesz, a folyadékból a gőzbe tartó anyagáram hatását pontosan kompenzálja a gőzből a folyadékba tartó anyagáramé:

$$\dot{i}_{\text{párolgás}} + \dot{i}_{\text{kondenzáció}} = 0 \quad 2)$$

, így mindkét fázis mennyisége változatlan. E feltétel egykomponensű rendszerekben akkor teljesülhet, ha azonos lesz az egyes fázisokban a moláris szabadentalpia (G_m).

$$G_{m,\text{folyadék}} = G_{m,\text{gőz}} \quad 3)$$

illetve

$$dG_{m,\text{folyadék}} = dG_{m,\text{gőz}} \quad 4)$$

A 4) egyenletbe behelyettesíthető a szabadentalpia teljes differenciálja ($dG_m = V_m dp - S_m dT$):

$$V_{m,\text{folyadék}} dp - S_{m,\text{folyadék}} dT = V_{m,\text{gőz}} dp - S_{m,\text{gőz}} dT \quad 5)$$

G: szabadentalpia [J]

S: entrópia [J/K]

V: térfogat [m³]

T: hőmérséklet [K]

P: nyomás [Pa]

G_m: moláris szabadentalpia [J/mol]

S_m : moláris entrópia [J/(mol·K)]

V_m : moláris térfogat [m³/mol]

,s ezt az egyenletet átrendezve kapható meg a Clapeyron-egyenlet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad 6)$$

H: entalpia [J]

H_m : moláris entalpia [J/mol]

Itt tekintetbe vettük, hogy izobár esetben $dH=TdS$, mely az ugyancsak konstans hőmérséklet (izotermia) miatt $\Delta H=T\Delta S$ formára integrálható.

A Clapeyron-egyenlet természetesen az itt tárgyalt folyadék-gőz egyensúlyon túlmenően bármely egykomponensű-kétfázisú fázisegyensúly leírására alkalmas.

A különbségeket úgy írjuk föl, hogy a párolgás irányát tekintjük pozitívnak:

$$\Delta S_m = S_{m,gőz} - S_{m,folyadék} \quad 7)$$

$$\Delta V_m = V_{m,gőz} - V_{m,folyadék} \quad 8)$$

$$\Delta H_m = H_{m,gőz} - H_{m,folyadék} \quad 9)$$

A 9) összefüggés szerinti entalpiaváltozás a párolgáshő. Általános esetben mind a párolgáshő, mind a móltérfogat-változás függ a hőmérséklettől és a nyomástól is, így a Clapeyron-egyenlet integrálása komplikálttá válhat. Egyszerűsödik a helyzet, ha figyelembe vesszük, hogy légköri és annál kisebb nyomáson - a mérés e tartományban zajlik - a gőz részint a folyadékénál 2,5 - 4 nagyságrenddel nagyobb móltérfogattal rendelkezik, így nem okoz nagy hibát utóbbi elhanyagolása, részint tökéletes gáznak vehető:

$$\Delta V_m \approx \Delta V_{m,gőz} \approx \frac{RT}{p} \quad 10)$$

R: egyetemes gázállandó

R = 8,314 J/(mol·K)

Ezt a kifejezést a 6) egyenletbe helyettesítve - és konstans párolgáshővel számolva könnyen integrálható differenciálegyenletet kapunk, de az elhanyagolásokat az entalpia jelölésében is kiemeljük. Az ún. látszólagos párolgási entalpiát λ -val jelöljük:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad 11)$$

, melynek integrálja (az eredeti) Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\ln(p) = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad 12)$$

C: integrális állandó

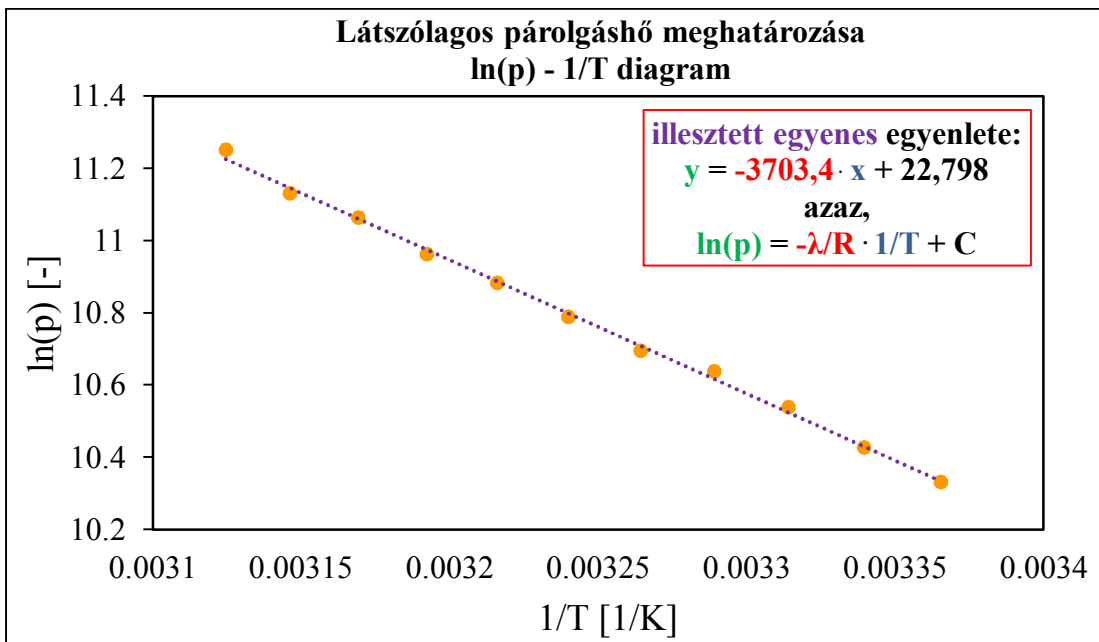
, illetve határok közötti integrálja:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (13)$$

A 11) egyenlet szerint definiált λ a látszólagos párolgáshő.

Az $\ln(p)$ az egyensúlyi gőznyomás természetes alapú logaritmus. Azonban, a logaritmizálás nem végezhető el mértékegységeken, hiszen egy mértékegység logaritmusának nincs fizikai értelme. Ezért logaritmus után kizárólag dimenziómentes szám állhat. A probléma feloldható, ha a nyomást elosztjuk a dimenziójával (pl. $(p) = 2325 \text{ Pa} / 1 \text{ Pa} = 2325$). Ezt jelzi a zárójel a kifejezésben.

A Clausius-Clapeyron egyenlet (12) alapján adott hőmérsékleten mért egyensúlyi gőznyomás (p) természetes alapú logaritmus ($\ln(p)$) és a hőmérséklet reciproka ($1/T$) között egyenes arányosság áll fenn. Az egyensúlyi gőznyomás - hőmérséklet adatpárokat $\ln(p) - 1/T$ diagramon ábrázolva negatív meredekségű (merekedség = $-\lambda/R$) egyenest kapunk, mely meredekséget „- R”-rel szorozva kiszámíthatjuk a látszólagos párolgáshőt.



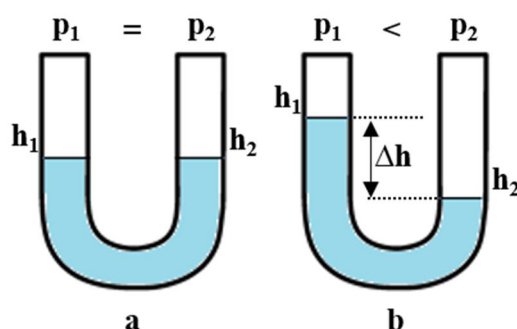
1. ábra $\ln(p) - 1/T$ diagram

LABORGYAKORLAT CÉLJA

A laborgyakorlat célja egy tiszta folyadék látszólagos párolgáshőjének meghatározása, a Clausius-Clapeyron egyenlet alkalmazásával.

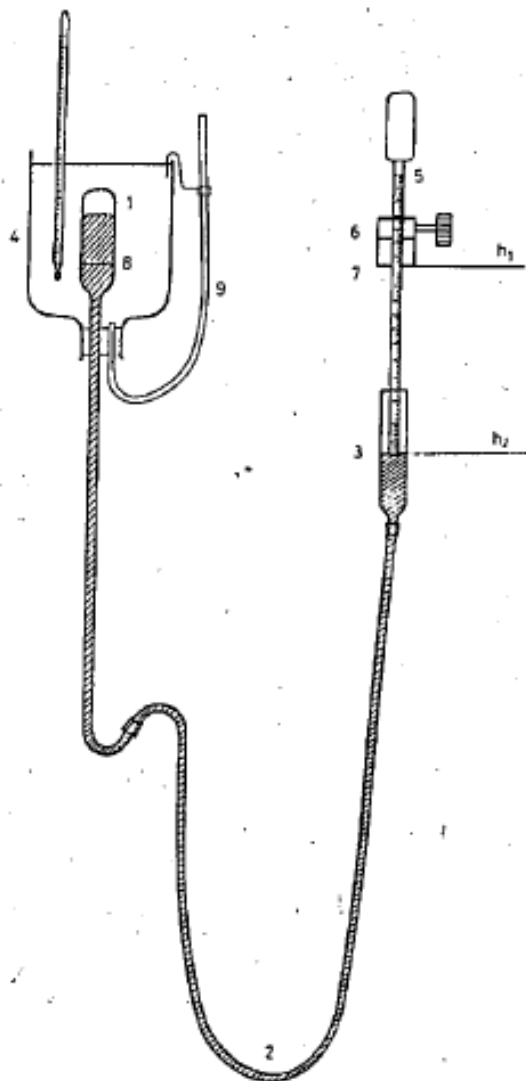
MÉRŐESZKÖZ

A Clausius-Clapeyron egyenlet alkalmazásához, ismernünk kell különböző hőmérsékleten a vizsgált folyadék egyensúlyi gőznyomását. A lehetséges mértékig légmentesített folyadék gőznyomását higanyos U-csöves manométerrel mérjük. Ha egy U csöves manométer két szárának a végén a nyomás egyenlő, akkor az U cső mindkét szárában azonos magasságban lesz a higany szint (2.a). Ha a nyomás eltérő, akkor a higany szint is eltérő lesz (2.b). Ez utóbbi esetben a higany szintek különbségéből (Δh) adódik az U-cső két száránál uralkodó nyomások különbsége ($p_2 - p_1$).



2. ábra Folyadékszint U-csöves manométerben a) azonos nyomás b) eltérő nyomás esetén

A 3. ábrán a laboratóriumban használt mérőkészülék vázlatja látható. Az felülről zárt üvegedényben (1) elhelyezkedő mérendő folyadékot és gőzét higanyoszlop zárja el a külső levegőtől. A higanyoszlop a flexibilis csövön (2) át a nívóedényig (3) ér, itt érintkezik a külső levegővel. A nívóedény mérőszalag (5) végére erősítetten függ; a mérőszalagot mozgatni és rögzíteni emelővel (6) lehet. A mintát tartalmazó üvegedényt a termosztálást biztosító, hőmérővel ellátott vízfürdő (4) veszi körül, melyből a víz a leeresztő csövön (9) ereszthető le. A vízfürdő hőmérsékletének változtatásával a gőznyomás különböző hőmérsékleteken határozható meg az U-csöves manométer segítségével.



3. ábra Mérőeszköz 1) felülről zárt üvegedény; 2) flexibilis cső; 3) nivóedény; 4) vízfürdő; 5) mérőszalag; 6) emelő; 7) kengyel; 8) O-gyűrű; 9) leeresztő cső

Mivel ennek az U-csöves manométernek csak a jobb szárán olvasható le a higany szint, gondoskodni kell arról, hogy a baloldali szárban - az felülről zárt üvegedényben - a higany szintje minden leolvasásnál azonos legyen. E célt szolgálja az üvegedényre felhúzott gumi O-gyűrű (8). (Az ábrán az O-gyűrű a higany és a mérendő folyadék határán helyezkedik el.) Az O-gyűrűvel azonos magasságban helyezkedik el az emelő kengyele (7). Leolvasás előtt a nivóedényt a mérőszalag és az emelő segítségével addig kell emelni-süllyeszteni, amíg a baloldali higany szint (a zárt üvegedényben) az O-gyűrűhöz nem kerül (ahogy az ábrán is látható). A mérőszalagról a kengyelnél (h_1), meg a nivóedénynél (h_2) leolvasható szintek különbsége (Hgmm-ben) ideális esetben megadja a külső légnyomás ($p_{\text{külső}}$) és az egyensúlyi gőznyomás különbségét (természetesen ugyancsak Hgmm-ben.)

$$p_{\text{gőz}} = p_{\text{külső}} - (h_1 - h_2) \quad 14)$$

A külső levegő nyomását higanyos barométerrel mérjük, amely mellett a laboratórium levegőjének hőmérsékletét mutató hőmérő is található.

KORREKCIÓK

A valóságban a 16) egyenlethez képest több korrekciót kell végrehajtanunk.

1) Kengyelkorrekció: Ideális esetben az O-gyűrű (ami bal szárban lévő higany szintet (h_1) jelöli) egy vonalban helyezkedik el az emelő kengyelével (ahol a h_1 leolvasásra kerül). Vízzintező (de legalább egy vízszintesen tartott vonalzó) segítségével ellenőrizni kell, hogy a kengyel valóban azonos szinten áll-e az O-gyűrűvel. Ha leolvasható nagyságú eltérés van (h_{kengyel}), azzal korrigálni kell minden, a kengyelnél leolvasott h_1 higany szintet:

$$h_{1,korr} = h_1 \mp h_{\text{kengyel}} \quad 15)$$

Ennek megfelelően a 16)-os egyenlet módosul:

$$p_{g\ddot{o}z} = p_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} - ((h_{1,korr} - h_2)) \quad 16)$$

2) Hőmérsékleti korrekció: A higany sűrűsége a hőmérséklet növekedésével csökken, tehát adott Δh szintkülönbség magasabb hőmérsékleten kisebb nyomáskülönbséget jelent. A barométerhez mellékeltek egy táblázatot, mely a hőmérséklet és a nyomás függvényében megadja az „a” korrekciós tényezőket. (Ezek a laboratórium hőmérsékletén természetesen negatív számok.) A korrekciót célszerű a gőznyomás ($p_{g\ddot{o}z}$ [Hgmm]) Pa-ra való átváltásával együtt kivitelezni:

$$p_{g\ddot{o}z} [Pa] = p_{g\ddot{o}z} [Hgmm] \cdot \frac{101325 Pa}{760 Hgmm} \cdot \frac{760 Hgmm + a}{760 Hgmm} \quad 17)$$

a: hőmérsékleti korrekciós tényező

3) Korrekció a hidrosztatikai nyomással: Az ábra bal oldalán lévő higanyoszlopra a gőznyomáson kívül a betöltött folyadék hidrosztatikai nyomása is hat a gumigyűrű szintjénél; ezt a 16) egyenlet szerint számított gőznyomásból le kell vonni. A folyadékoszlop magassága egy vonalzóval hozzávetőlegesen megmérhető, rendszerint 1-2 cm. A mérésnél használt szerves folyadékok sűrűsége táblázatokból kiolvasható, többnyire jó nagyságrenddel kisebb, mint a higanyé, így e korrekcióra 1-2 Hgmm adódik. Ennek elhanyagolása általában 1%-nál kisebb (additív és pozitív irányú) hibát okoz.

4) Levegőkorrekció: A készülék gondos töltése mellett is behatolhat levegő az üvegedénykébe. Tehát a zárt edényben a higanyoszlopra a gőztérbe beszorult levegő parciális nyomása is hat. Vagyis az U-csöves manométerrel mért nyomás az egyensúlyi gőznyomásnak, a levegő parciális nyomásának és a folyadék hidrosztatikai nyomásának összege (ez utóbbi a 2. pontban leírtak alapján elhanyagolható). A beszorult levegő következtében a mérhető gőznyomás a gőz/folyadék fázisaránytól is függeni fog. A levegőkorrekció elvégzéséhez ismernünk kell a gőzfázis térfogatát s néhány – a gyakorlatban elég jól teljesülő - feltevéssel kell élnünk:

- a) a levegő a folyadékban nem oldódik;
- b) a folyadék térfogata állandó;
- c) a bezárt levegő és az egész gőzfázis tökéletes gáz;

- d) a bezárt levegő a nívóedény emelésével a mérés közbeni gőztér nagyságához képest elhanyagolható térfogatú buborékká nyomható össze.

Ha a fenti feltételek teljesülnek, a nívóedényben bekövetkező higanyszintváltozásból ki lehet számítani a gőzfázis mindenkorai térfogatát: amennyit nőtt/csökkent a higany térfoga a nívóedényben, ugyanannyit csökkent/nőtt az üvegedényben, hiszen a flexibilis csőben lévő higany térfogata állandó. Mivel a mérhető "gőznyomás" a folyadék egyensúlyi gőznyomásának és a levegő parciális nyomásának az összege, utóbbi pedig függ a rendelkezésre álló térfogattól, két, azonos hőmérsékleten, de eltérő gőz/folyadék fázisarányal elvégzett mérés alapján, a levegőkorrekció hőmérsékletén, a beszorult levegő parciális nyomása kiszámítható. A levegőkorrekció elhanyagolása, jelentős, körülbelül 10 %-os hibát okoz. A laborgyakorlat során az idő rövideje miatt azonban ezt elhanyagoljuk.

MÉRÉS MENETE

1. Állapítsuk meg a kengyelkorrekció értékét egy vonalzó segítségével, jegyezzük fel, hogy a kengyel az O-gyűrű alatt vagy felett helyezkedik el. Jegyezzük fel a készülék hőmérője által mutatott értéket: ez a készülék környezetének hőmérséklete.
2. Olvassuk le a barométer állását, a laboratórium hőmérsékletét, s határozzuk meg az ott található táblázatból az „ a ” korrekciós tényezőt. Külön-külön kell korrekciós tényezőt meghatározni a 16) egyenlet $p_{\text{külső}}$, illetve $(h_1 - h_2)$ értékére, ha a készülék környezetének hőmérséklete és a barométeré legalább 5 °C-kal eltér egymástól.
3. Emeljük fel a nívóedényt legmagasabb állásába, s töltsünk a mérendő folyadék légköri forrójánál néhány fokkal hidegebb vizet a termosztáló edénybe. (Túl meleg víz esetén a higany kifröccsen a nívóedényből.) Egy-két perc várakozás és keverés után beáll az egyensúly, a mérés (a higanyszintek (h_1, h_2) és a hőmérő (T) leolvasása) elvégezhető. Néhány perc természetes hűlés után keveréssel új egyensúly állítható be. A hőmérséklet hideg vagy meleg víz hozzáadásával is szabályozható. Az adatokat legalább 10 egyensúlyi állapotban kell feljegyezni.

JEGYZŐKÖNYV

1. **Elméleti bevezető:** Negyed oldalban foglalja össze saját szavaival a mérés elméleti hátterét és célját.
2. **Számítások**
 - a) A 15) és 16) egyenletekkel számítsa ki az egyensúlyi gőznyomás értékét H_{gmm} -ben
 - b) A 17) egyenlettel felhasználásával végezze el a hőmérsékleti korrekciót és az egyensúlyi gőznyomás értékek átváltását Pa-ba
 - c) Ábrázolja az eredményeket $\ln(p) - 1/T$ diagramon excelben (vagy más erre alkalmas programban), a mérési adataikra illesszen egyenest és a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján határozza meg a látszólagos párolgáshőt (λ_1)
 - d) Számítsa ki a látszólagos párolgáshőt a 16) egyenlet segítségével, két tetszőlegesen kiválasztott egyensúlyi pont alapján (λ_2)
 - e) Az irodalomban keressen meg a mért folyadék látszólagos párolgáshőjét (λ_3), a forrást tüntesse fel a jegyzőkönyvben
3. **Eredmények értékelése:** Hasonlítsa össze a számított párolgáshöket az irodalmi adattal, és értékelje az eredményeket.
4. **Kitöltött mérési adatlap a mérésvezető aláírásával**