

9. gyakorlat

Párolgáshő meghatározása

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia I., 6.3–6.4 fejezet (137–144. oldal)

9.1 Bevezetés

A folyadékok gőznyomása a hőmérséklet emelkedésével exponenciálisan nő, mivel a Boltzmann-eloszlás alapján egyre több molekula rendelkezik azzal a kinetikai energiával, mely a folyadékfelületről való elszakadáshoz szükséges. Ha a folyadék gőznyomása eléri a külső nyomás értékét, a folyadék forr. Forráspontnak nevezzük azt a hőmérsékletet, melyen a gőznyomás eléri a külső nyomás értékét, standard forráspont esetén 101325 Pa értéket.

A Clapeyron-egyenlet értelmében valamely folyadék gőznyomásának hőmérsékleti koefficiense:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}, \quad (9.1)$$

ahol ΔH a moláris párolgáshő T hőmérsékleten, V_2 ill. V_1 a gőz ill. a folyadék moláris térfogata.

A fenti egyenletből a gőznyomást az alábbi feltételezésekkel lehet kiszámítani:

- Nem túl magas hőmérsékleten a folyadék moláris térfogata sokkal kisebb, mint a gőzé, ezért elhanyagolható ez utóbbi mellett.
- A gőz ideális gázként viselkedik.
- A moláris párolgáshő a vizsgált hőmérsékletintervallumban független a hőmérséklettől. Mindezek alapján a (9.1) egyenlet integrálásával a következő összefüggést kapjuk:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{konst}, \quad (9.2)$$

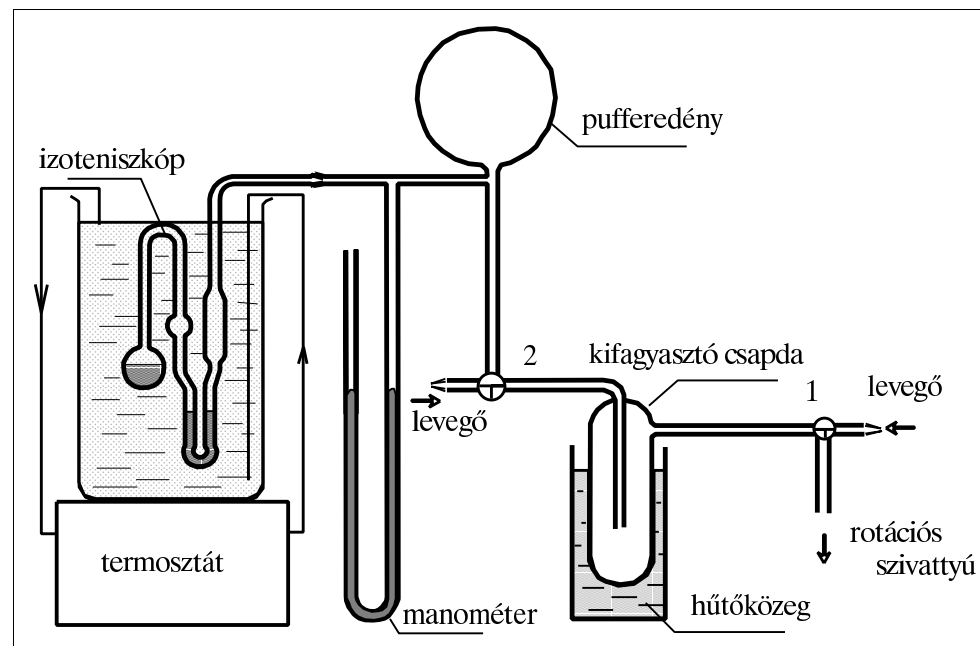
ahol R a moláris gázállandó. Ennek értelmében a gőznyomás logaritmusa lineáris függvénye a hőmérséklet reciprokának. Az egyenes irántangenséből a moláris párolgáshő, a tengelymetszetről pedig a konstans értéke számítható ki.

9.2 A gyakorlat kivitelezése

9.2.1 A mérés előkészítése

A kísérleti berendezés leegyszerűsített rajza a 9.1 ábrán látható. A párolgáshő meghatározására izoteniszkópot használunk, amelynek evakuálása rotációs szivattyúval történik. Az állandó hőmérsékletet ultratermosztáttal biztosítjuk. Az

izoteniszkópot nyitott edényben helyezük el, amelyen keresztül cirkuláltatjuk az ultratermosztát vizét. A cirkulációt úgy kell beállítani, hogy a szívási teljesítmény nagyobb legyen, mint a nyomási.



9.1 ábra: A készülék rajza.

Annak érdekében, hogy a méréseknél használt illékony anyagok gőzei ne jussanak be a rotációs szivattyú olajába, a készülékbe egy cseppfolyós levegővel vagy nitrogénnel hűtött kifagyasztó csapda van iktatva. A mérések megkezdése előtt meg kell győződni a csapda tisztaságáról. Szükség esetén technikai acetonnal alaposan ki kell mosni. Miután a tiszta csapdát nyomásbiztosan csatlakoztatjuk a készülékhez, cseppfolyós levegővel (vagy nitrogénnel) töltött Dewar-edényt helyezünk alá, melyet lassan felfelé mozgatunk mindaddig, míg a csapda 80–90 %-ig nem merül a hűtőközegbe. Ekkor a Dewar-edény helyzetét rögzítjük.

A méréseket a külső p_k nyomás meghatározásával kezdjük. A kitisztított, üres izoteniszkópot a készülékhez csatlakoztatjuk. Az evakuálás megkezdése előtt a készüléken található *három furatú* csapokat az alábbi módon állítjuk be:

- Az 1. csap levegő-szivattyú irányban nyitva, a 2. csap csapda-puffer irányban zárva legyen. Ezután bekapcsoljuk a rotációs szivattyút és az 1. csapot lassan a szivattyú-csapda irányba megnyitjuk.

- A 2. csapatot *lassan* megnyitjuk és olyan állásba hozzuk, hogy a szivattyú a pufferedényen és a kifagyasztó csapdán keresztül, a rendszer izoteniszkóp felé eső részét szívja.

Evakuálás közben figyeljük a manométert, és ha a higanyoszlop helyzete már nem változik, leolvassuk a higanyoszlop két szárának állását (p_1^0, p_2^0). A külső nyomás a két szárnál levő higanyoszlop magasságának különbségével egyenlő Hgmm-ben kifejezve, amennyiben a rendszerben vákuum uralkodik ($p_{\text{belső}} \approx 0$):

$$p_k = p_2^0 - p_1^0, \quad p_2^0 > p_1^0. \quad (9.3)$$

Ezután a 2. csappal a rendszer izoteniszkóp felé eső részét a nyíl irányából lassan fokozatosan levegőztetjük, majd az 1. csap lassú megnyitásával a rotációs szivattyút a külső levegő szívására állítjuk és kikapcsoljuk.

9.2.2 A mérés kivitelezése

A izoteniszkópot leszereljük a készülékről és a mérendő anyaggal megtöltjük úgy, hogy mind a készülék gömbjében, mind az U alakú részében elegendő folyadék legyen. *Mivel a kiadott anyagok gyűlékonyak, a töltést nyílt lángtól távol kell végezni!*

A megtöltött izoteniszkópot a temperáló edénybe helyezük és a vákuumkészülékhez csatlakoztatjuk. A rotációs szivattyút bekapcsoljuk, az 1. csapot fokozatosan nyitjuk a szivattyú-csapda irányba, majd a 2. csapnak a csapda-puffer irányba való óvatos nyitása val az izoteniszkóp szívását megkezdjük és ezt addig folytatjuk, amíg a rendszerben a nyomás annyira csökken, hogy az izoteniszkópban a folyadék forrni kezd, amit az U alakú részben lévő folyadékon igen erőteljesen átáramló levegő- és gőzbuborékok jeleznek.

Ekkor a 2. csapot lezárjuk és ezzel megszüntetjük a további szívást. Az izoteniszkópot enyhén rázogattva a folyadék még 2-3 percig enyhén forr. A forrás megszűnése után az U alakú részben a folyadék eredeti mennyiségének legalább fele (mindenesetre annyi, hogy elegendő legyen a további művelethez) maradjon vissza.

Ekkor a 2. csapot olyan helyzetbe fordítjuk nagyon óvatosan, hogy a készülék belső tere a csonkon keresztül a külső légnyomással kerüljön közvetlen kapcsolatba. A készülékben ezen a csapon keresztül annyi levegőt engedünk, hogy az izoteniszkóp gömbjében lévő folyadék feletti nyomás azonos legyen a manométerben lévő nyomással. Ezt az állapotot úgy lehet elérni, hogy az U alakú részben a folyadékszinteket azonos magasságra hozzuk. Ha ezt beállítottuk, leolvassuk a manométerben a higanyszint helyzetét mindkét szárnál (p_1, p_2) és egyúttal feljegyezzük a rendszer hőmérsékletét is.

Az első hőmérsékleten a mérést háromszor meg kell ismételni, mert csak akkor lehetünk biztosak abban, hogy az összes levegőt eltávolítottuk a rendszerből, ha a mért nyomás reprodukálható. *A rendszerben maradt levegő teljesen megamisíthatja a eredményeket!*

A rotációs szivattyú kikapcsolását az alábbiakban leírt módon végezzük el. A kikapcsolás előtt a rendszert levegőztetni kell, a manométerből az oldatot kiönteni és a rendszert újból vákuum alá helyezni. Ezt a folyamatot addig ismételjük, míg vissza nem kapjuk a külső nyomás értékét. Ekkor már biztosak lehetünk abban, hogy a készülékben nem maradt ismeretlen anyag. Az utolsó belevegőztetés után a szivattyú kikapcsolható.

A mérések pontossága érdekében fontos ellenőrizni, hogy az izoteniszkóp gömbjében lévő folyadék feletti térből teljesen eltávolítottuk-e a levegőt, azaz ott csak a folyadék gőze van jelen. Ezt az ellenőrzést úgy hajtjuk végre, hogy az előzőekben leírt műveletet a folyadékkal töltött készülékkel többször elvégezzük. Ha a leolvasások eltérnek, ez egyértelműen jelzi, hogy a levegőt nem sikerült teljesen eltávolítani, következésképpen a műveletet addig kell megismételni, míg a manométeren azonos $p_2 - p_1$ értéket olvasunk le.

Az előzőekben leírt módon az ismeretlen párolgáshőjű folyadékok gőznyomását 12–18 különböző hőmérsékleten kell meghatározni. Célszerű a méréseket a legalacsonyabb hőmérsékleten kezdeni.

Mivel a gyakorlat során vákuumrendszerrel dolgozunk, a *gyakorlat ideje alatt a balesetek elkerülése érdekében kötelező a védőszemüveg használata!!!*

9.2.3 A mérési eredmények kiértékelése

1. A p_k külső nyomás megadása a (9.3) egyenlet alapján.
2. A mérési adatokból a vizsgált anyag adott hőmérséklethez tartozó gőznyomásának (p) meghatározása az alábbi képlet segítségével:

$$p = p_k - (p_2 - p_1), \quad p_2 > p_1.$$

A mérési adatokat és a számított értékeket foglaljuk össze a következő táblázatban:

t/°C	p_2 /Hgmm	p_1 /Hgmm	T/K	T^{-1}/K^{-1}	p/Pa	ln (p/Pa)

3. A mérési adatok alapján elkészítjük a $p - T$ és $\ln p - 1/T$ grafikonokat. A (9.2) egyenlet alapján illesztünk egyenest, és a meredekségből határozzuk meg a moláris párolgáshőt és szórását.

Megjegyzés: Ha a készülék vákuumcsapjai nehezen mozdulnak, akkor szólni kell a gyakorlatvezetőnek!

Kiskérdések:

1. Hogyan függ a szilárd, folyékony és gázfázisú anyagok kémiai potenciálja a nyomástól és hőmérséklettől?
2. Mit mond a Clausius-Clapeyron egyenlet?
3. Milyen egyszerűsítő feltételezésekkel lehet a Clausius-Clapeyron egyenlet differenciális alakjából az egyszerű exponenciális $P(T)$ összefüggést megkapni?
4. Hogyan magyarázható a fázisátalakulás és a fázisegyensúly a kémiai potenciállal?
5. Mit értünk gőznyomás alatt?
6. Mit nevezünk forráspontnak?
7. Mi az izoteniszkóp?
8. Rajzolja le a víz fázisdiagramját (a jég fázisátalakulásai nélkül)!
9. A mérési eredményekből hogyan számítható ki a párolgáshő?
10. Hogyan mérünk nyomást az U-csöves higanyos manométerrel és hogyan számítjuk ki a mért adatokból a belső nyomást SI mértékegységben?