Cel ćwiczenia

Wyznaczenie entalpi parowania wybranych rozpuszczalników organicznych poprzez oznaczenie wpływu temperatury na ich prężność pary.

Zakres materiału

Równanie Clausiusa-Clapeyrona (wyprowadzenie z założeniami). Zależność prężności pary od temperatury. Definicja temperatury wrzenia i ciśnienia pary nasyconej. Metody wyznaczania prężności pary. Wykres fazowy normalny, wykres fazowy wody (anomalny). Zasady termodynamiki, ciepło reakcji, ciepła przemian fazowych (np.: ΔH_{par}, ΔH_{skrapl}, ΔH_{subl}, ΔH_{krzep} i in.), pojemność cieplna, ciepło molowe, ciepło właściwe.

Wprowadzenie

Prężnością pary nazywamy ciśnienie cząstkowe par pozostających w stanie równowagi z cieczą. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta energia cząsteczek tworzących ciecz, co sprawia, że większa ich ilość jest w stanie pokonać siły wzajemnego przyciągania i przejść w stan pary. Zewnętrznym przejawem tego zjawiska jest wzrost prężności pary różnych substancji wraz ze wzrostem temperatury układu. Zależność tę opisuje jedna z postaci równania Clausiusa-Clapeyrona.

Układ jednoskładnikowy w warunkach izotermiczno-izobarycznych może być zbudowany z jednej, dwóch lub trzech faz pozostających ze sobą w stanie równowagi. Ilość faz mogących ze sobą współistnieć zależy od temperatury i ciśnienia panującego w układzie i jest cecha charakterystyczną każdej substancji. Wartości temperatury i ciśnienia w których istnieją określone fazy przedstawia się zazwyczaj na dwuwymiarowych wykresach fazowych będących rzutem na płaszczyznę p, T linii i punktów przecięcia się płaszczyzn molowej entalpii swobodnej poszczególnych faz z trójwymiarowego wykresu G, p, T. Pola na wykresie zależności ciśnienia od temperatury obrazują warunki istnienia pojedynczych faz (zgodnie z regułą faz Gibbsa w warunkach izotermiczno-izobarycznych układ będzie miał dwa stopnie swobody gdyż $s = \alpha - \beta + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$), linie obrazują warunki współistnienia dwóch faz (zgodnie z regułą faz Gibbsa w warunkach izotermiczno-izobarycznych układ będzie miał jeden stopień swobody gdyż $s = \alpha - \beta + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$) zaś punkty ściśle określone warunki istnienia w równowadze trzech faz (zgodnie z regułą faz Gibbsa w warunkach izotermiczno-izobarycznych układ nie będzie miał stopni swobody gdyż $s = \alpha - \beta + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$).

Warunkiem stanu równowagi fazowej w układzie jednoskładnikowym jest równość potencjału danej substancji we wszystkich fazach czyli równość molowych entalpii swobodnych wszystkich jednoskładnikowych faz. Dla układu dwufazowego, jednoskładnikowego opisuje to równanie:

$$G_m^i = G_m^j$$

gdzie:

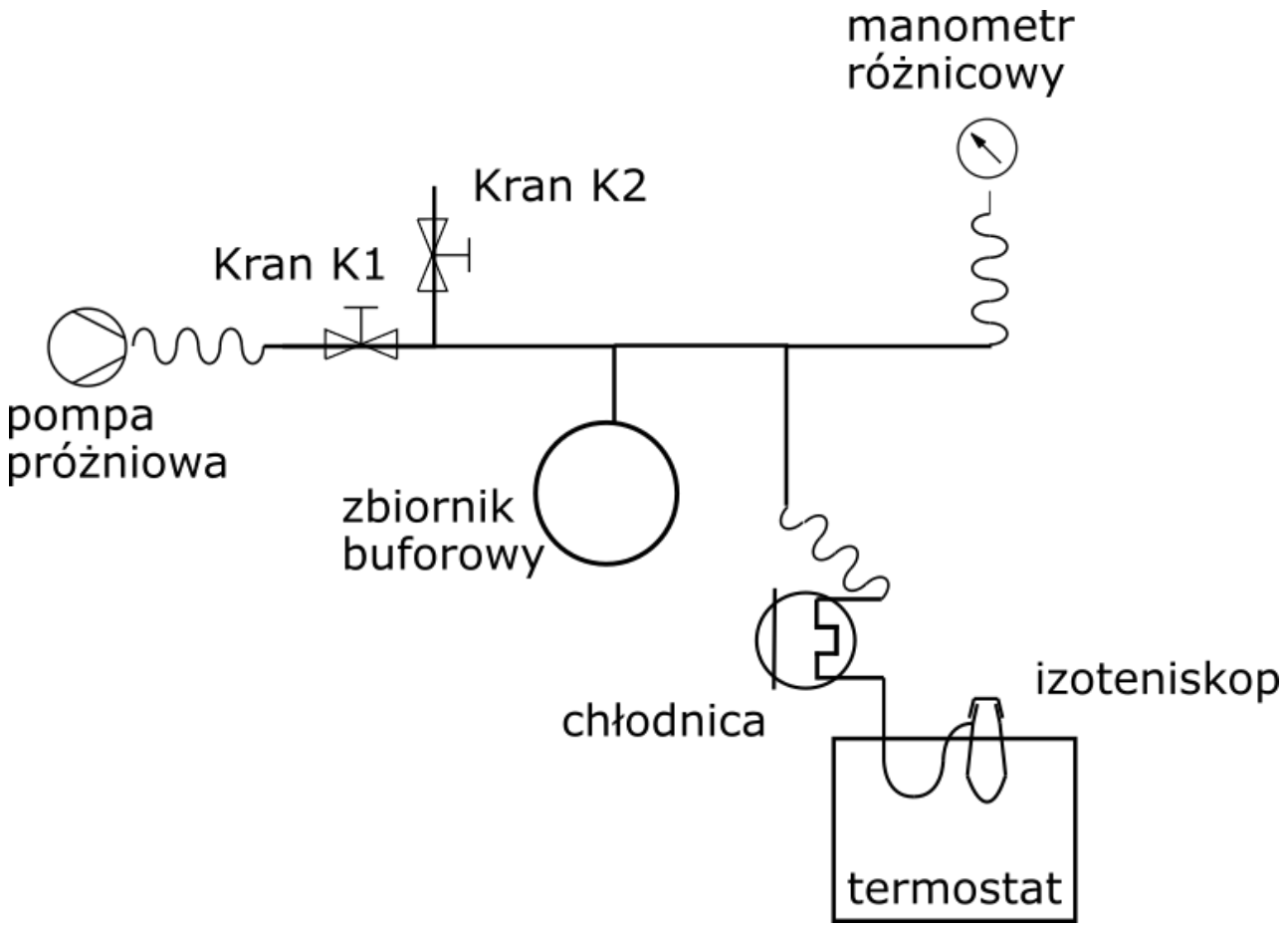
G_m^i – molowa entalpia swobodna fazy i,
G_m^j – molowa entalpia swobodna fazy j.

Sprzęt, szkło i odczynniki

Ilość niezbędnego sprzętu, szkła jak również ilość i rodzaj potrzebnych odczynników zależna jest od ilości osób w zespole, zadanych przez prowadzącego ćwiczenie parametrów. Poniższa lista ma jedynie charakter orientacyjny.

1) Układ do pomiaru prężności pary (Rysunek 1) składający się z aparatury szklanej wyposażonej w dwa krany próżniowe, pompy próżniowej, różnicowego manometru i termostatu.
2) Izoteniskop.

3) Rozpuszczalniki organiczne o czystości cz.d.a.(w nawiasach podano temperatury wrzenia pod ciśnieniem 1 atm.): heptan (98,5 ^{o}C); oktan (125,0 ^{o}C); toluen (110,6 ^{o}C); alkohol amylowy I i II rz. (129,0 ^{o}C i 120,0 ^{o}C).
4) Pipety Pasteura.



Rysunek 1 Układ do pomiaru prężności pary metodą izoteniskopową.

Wykonanie

Aby możliwe było opracowanie wyników i wyznaczenie entalpii parowania zespół musi wykonać pomiary, dla co najmniej 3 różnych temperatur dla danego rozpuszczalnika. Proponowane zakresy temperatur to: 30, 35, 40, 45, 50 lub 27, 32, 37, 42, 47.

1) Przed rozpoczęciem ćwiczenia należy sprawdzić, czy kran K1 jest zamknięty, a następnie włączyć pompę próżniową by się rozgrzała. W tym celu:
   a. zamknąć zawór zapowietrzający umieszczony na korpusie pompy (2),
   b. włączyć pompę przestawiając przełącznik (1) w pozycję Rot. Pump.
2) Nastawić termostat na najniższą temperaturę pomiaru i włączyć go. W tym celu należy:
   a. ustawić zadaną temperaturę za pomocą termometru kontaktowego przekręcając jego górną część do momentu ustawienia ruchomego druciku na wysokości wartości temperatury niższej od zadanej o około 1 stopień,
   b. ustawić przełącznik mocy grzania w połowie zakresu,
   c. ustawić przełącznik trybu pracy na grzanie z mieszaniem (górne położenie)
   d. w momencie gdy lampka kontrolna przestanie świecić skontrolować za pomocą drugiego termometru faktyczną wartość temperatury wody w łaźni i w przypadku zbyt niskiej wartości delikatnie skorygować ustawienie termometru kontaktowego.
3) Odkręcić zawór doprowadzający wodę do chłodnicy.

4) Do dokładnie oczyszczonego i suchego izoteniskopu wlać pipetą Pasteura badaną ciecz do wysokości bocznej rurki. Nasmarować prawidłowo szlify w izoteniskopie, nałożyć korek i założyć izoteniskop na szlif chłodnicy. Zabezpieczyć szlify klamrami. Zanurzyć izoteniskop w łaźni termostatu poprzez obniżenie położenia chłodnicy w taki sposób by naczynko z cieczą było zanurzone w wodzie.
5) Włączyć manometr różnicowy przyciskiem on/off.
6) Gdy już ustali się temperatura cieczy w termostacie odczekać około 2 minut kran K2 ustawić w takim położeniu, by zamknięty był dostęp powietrza.
7) Otworzyć kran K1. Po takim nagłym wyciągnięciu próżni ciecz w izoteniskopie zaczyna wrzeć, a część jej jest przerzucona wyżej. Gdyby ciecz nie zawrzała delikatnie i bardzo ostrożnie potrząsnąć izoteniskopem trzymając za dolny szlif chłodnicy.
8) Częściowo zamknąć kran K1 i przez kilkanaście sekund wyciągać próżnię, po czym zamknąć kran K1.
9) Wyrównać poziomy cieczy w obu ramionach u-rurki izoteniskopu.
   a. Ostrożnie otwierając kran K2 powoli zwiększać ciśnienie w układzie poprzez dopuszczanie powietrza cały czas utrzymując słup cieczy wewnątrz U-rurki izoteniskopu.
   b. W razie potrzeby ostrożnie operując kranem K1 zmniejszyć ciśnienie wyciągając nadmiar wpuszczonego powietrza Nie wolno jednak dopuścić do tego by do głównej części izoteniskopu dostało przez U-rurkę się powietrze. Gdyby tak się stało, należy ponownie odparować ciecz. W tym celu należy zamknąć kran K1, otworzyć kran K2 aż do osiągnięcia ciśnienia zewnętrznego, a następnie rozpocząć cała procedurę od początku (powtórzyć punkty 2-6).
   c. Gdy poziom cieczy w U-rurce izoteniskopu ustali się i nie będzie ulegał zmianie w ciągu pół minuty odczytać wskazanie manometru czyli różnicę ciśnienia atmosferycznego i ciśnienia panującego w układzie.
10) Powtórzyć pomiar dla aktualnej temperatury. W tym celu:
   a. zapowietrzyć układ otwierając kran K2 przy zamkniętym kranie K1.
   b. czynności opisane w punktach 7-9 powtarzać dotąd, dopóki nie otrzyma się co najmniej dwóch kolejnych wyników nie różniących się bardziej niż o 5 %.
11) W analogiczny sposób (punkty 2, 5 oraz 7-10) wykonać pomiary w wyższych temperaturach.
12) W razie potrzeby uzupełnić ciecz w izoteniskopie. W tym celu:
   a. przed ściągnięciem izoteniskopu zapowietrzyć układ poprzez otwarcie kranu K2 i odczekanie do momentu wyrównania ciśnienia wewnątrz aparatury z ciśnieniem atmosferycznym (czyli do momentu gdy wartość wskazywana przez manometr zbliży się do zera),
   b. zdjąć korek izoteniskopu,
   c. dolać cieczy,
   d. uzupełnić brakujący smar jeśli zachodzi taka potrzeba,
   e. założyć korek.
13) Odczytać i zanotować ciśnienie atmosferyczne (barometr w sali 210).
14) Zakończyć pracę aparatury. W tym celu przy zamkniętym kranie K1:
   a. wyłączyć pompę przestawiając przełącznik trybu pracy (1) na pozycję 0,
   b. zapowietrzyć pompę odkręcając zawór zapowietrzenia (2),
   c. zapowietrzyć aparaturę odkręcając kran K2,
   d. gdy wskazania manometru zbliżą się do wartości 0 mmHg ostrożnie zdjąć izoteniskop,
   e. wytrzeć papierem szlify i zlać pozostałą ciecz do odpowiedniego naczynia,
   f. zakręcić wodę chłodzącą,
   g. izoteniskop wypłukać dokładnie acetonem, a w przypadku zabrudzenia smarem wytrzeć do sucha papierem, umyć ostrożnie detergentem i wypłukać acetonem.

Opracowanie wyników

Sprawozdanie należy przygotować zgodnie z obowiązującym schematem. W części dotyczącej opracowania wyników należy zawrzeć następujące elementy.

1) Zestawić w tabeli wyniki pomiarów różnicy ciśnienia pomiędzy ciśnieniem wewnątrz aparatury a ciśnieniem atmosferycznym dla kolejnych temperatur. Przeliczyć zmierzone wartości na ciśnienie panujące w układzie w jednostkach SI.
2) Wyliczyć wartości średnie dla każdej temperatury i wartości ln(p)
3) Wyniki pomiarów należy nanieść na wykresy p = f (T) oraz ln p = f (1/T).
4) W oparciu o równanie dopasowanej prostej do zależności ln p = f (1/T) wyliczyć ΔH parowania i porównać otrzymaną wartość z danymi literaturowymi.

Bibliografia

Podczas przygotowywania niemniejszej instrukcji wykorzystano poniższe materiały źródłowe.

1) Krzysztof Pigoń, Zdzisław Ruziewicz; Chemia fizyczna, tom 1; PWN; Warszawa; 2007; strony 126-141

2) Pracownicy Katedry Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej; Instrukcja do ćwiczenia „Określenie zależności prężności pary od temperatury”, Politechnika Krakowska, Kraków