

TISZTA FOLYADÉK EGYENSÚLYI GŐZNYOMÁSA

A) Elméleti bevezető

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

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

, 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 és a lecsapódás sebessége - abszolút értékben - egyenlő lesz, a folyadékból a gőzbe tartó anyagáram hatását pontosan kompenzálja a gőzből a folyadékba tartó anyagáramé:

$$i_{\text{párolgás}} + i_{\text{kondenzáció}} = 0 \quad 2)$$

, így mindkét fázis mennyisége változatlan. E feltétel akkor teljesülhet, ha azonos lesz az egyes áramokat előidéző potenciálok értéke a két fázisban. Mivel anyagáramokról van szó, és az anyaghoz, mint extenzitáshoz intenzív mennyiségként a kémiai potenciál tartozik, a kémiai potenciálok kiegyenlítetttsége kell hogy legyen az egyensúly sztatikai feltétele:

$$\mu_{\text{folyadék}} = \mu_{\text{gőz}} \quad 3)$$

Az egyensúlyban a kémiai potenciáloknak nem pusztán egyenlőnek, hanem változatlannak is kell lennie, ezért a fenti egyenlet differenciális formában is kell hogy teljesüljön:

$$d\mu_{\text{folyadék}} = d\mu_{\text{gőz}} = 0 \quad 4)$$

A termosztatikában 3) egyenletet, illetve annak többkomponensűtöbbfázisú rendszerekre általánosított 3a) formáját

$$\mu_{i,j} = \mu_{i,k} \quad 3a)$$

szokták felírni a fázisegyensúly általános feltételeként. A 3a) egyenletben a j-edik és a k-adik fázisok közötti fázishatáron át oda-vissza közlekedni képes i-edik komponens kémiai potenciáljai szerepelnek.

Esetünkben a fázisok egykomponensűek, így a 3) egyenletben szereplő kémiai potenciálok helyett (természetesen izoterm-izobár) moláris szabadentalpia írható:

$$G_{m,\text{folyadék}} = G_{m,\text{gőz}} \quad 5)$$

illetve

$$dG_{m,\text{folyadék}} = dG_{m,\text{gőz}} \quad 6)$$

A 6) egyenletbe behelyettesíthető a szabadentalpia teljes differenciálja:

$$V_{m,\text{folyadék}} dp - S_{m,\text{folyadék}} dT = V_{m,\text{gőz}} dp - S_{m,\text{gőz}} dT \quad 7)$$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad 8)$$

Itt tekintetbe vettük, hogy izobár esetben $dH=T \cdot dS$, mely az ugyancsak konstans hőmérséklet (izotermia) miatt $\Delta H=T \cdot \Delta S$ 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:

$$\Delta S_m = S_{m,göz} - S_{m,folyadék} \quad 9)$$

$$\Delta V_m = V_{m,göz} - V_{m,folyadék} \quad 10)$$

$$\Delta H_m = H_{m,göz} - H_{m,folyadék} \quad 11)$$

A 11) 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 léghő 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:

$$\Delta V_m \approx V_{m,göz} \approx \frac{RT}{p} \quad 12)$$

Ezt a kifejezést a 8) egyenletbe helyettesítve - s konstans párolgáshővel számolva - könnyen integrálható differenciálegyenletet kapunk:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad 13)$$

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

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad 14)$$

(C integrációs állandó.)

A gyakorlattal sokkal jobban egyező és alig bonyolultabb lesz a Clausius-Clapeyron egyenlet, ha a reális gázok állapotegyenletével számítjuk a móltérfogat-változást, azaz Z kompresszibilitási tényezővel, mint szorzóval vesszük figyelembe a tökéletes gázétól eltérő móltérfogatot:

$$\Delta V_m = \frac{RT}{p} \cdot (Z_{göz} - Z_{folyadék}) = \frac{RT}{p} \cdot \Delta Z \quad 15)$$

Ezúttal 15) szerint helyettesítve a móltérfogat-változást a 8) egyenletbe, az integrálhatósághoz már csak a $\Delta H_m / \Delta Z$ hányados hőmérséklet-függetlenségének kell teljesülnie, s megkapjuk a Clausius-Clapeyron egyenlet széles körben használatos formáját:

$$\ln p = -\frac{\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad 16)$$

$$\text{,ahol } \lambda = \frac{\Delta H_m}{\Delta Z} \quad 17)$$

A 17) egyenlet szerint definiált λ a látszólagos párolgáshő.

Maga a párolgáshő elvileg sem lehet független a hőmérséklettől, hiszen a kritikus hőmérsékleten zérussá kell hogy váljon, tehát a hőmérséklet csökkenő függvénye kell hogy legyen. De ugyanezt lehet elmondani ΔS_m -ről és ΔV_m -ről

is, utóbbi miatt pedig ΔZ -ről. Teljesen ésszerű tehát azt várni, hogy a látszólagos párolgáshő sokkalta kevésbé függjön a hőmérséklettől, mint maga a párolgáshő. A tapasztalatok alátámasztják ezt a várakozást.

A fentiek értelmében az egyensúlyi gőznyomás - hőmérséklet adatpárokat $\ln(p) - 1/T$ diagramon ábrázolva negatív meredekségű egyenest kapunk, mely meredekséget $-R$ -rel szorozva kiszámíthatjuk a látszólagos párolgáshőt.

B) Mérőeszköz

A lehetséges mértékig légmentesített folyadék gőznyomását higanyos U-csöves manométerrel mérjük az ábrán látható készülékben.

Az 1 felülről zárt üvegedényben elhelyezkedő folyadékot és gőzt higanyoszlop zárja el a külső levegőtől. A higanyoszlop a 2 flexibilis csövön át a 3 nivóedényig ér, itt érintkezik a külső levegővel. A nivóedény 5 mérőszalag végére erősítetten függ; a mérőszalagot mozgatni és rögzíteni 6 emelővel lehet.

A mintát tartalmazó üvegedényt a termosztálást biztosító, hőmérővel ellátott 4 vízfürdő veszi körül, melyből a víz a 9 csövön ereszthető le.

Mivel ennek az U-csöves manométernek csak a jobb szárán olvasható le a higany szint, gondoskodni kell arról, hogy a baloldali szárban - az üvegedényben - a higany szintje minden leolvasásnál azonos legyen. E célt szolgálja az üvegedényre felhúzott 8 gumi O-gyűrű. Leolvasás előtt a nivóedényt a mérőszalag és az emelő segítségével addig kell emelni-süllyeszteni, amíg a baloldali higany szint ezen O-gyűrűhöz nem kerül. Az O-gyűrűvel azonos magasságban helyezkedik el az emelő 7 kengyele, ezért a mérőszalagról itt (h_1), meg a nivóedénynél (h_2) leolvasható szintek különbsége (Hgmm-ben) ideális esetben megadja a külső légnyomás(b) és az egyensúlyi gőznyomás különbségét (természetesen ugyancsak Hgmm-ben.):

$$p_{g\ddot{o}z} = b - (h_1 - h_2) \quad (18)$$

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

A valóságban a (18) egyenlethez képest több korrekciót kell végrehajtanunk.

A) *Kengyelkorrekció*: Vízszintező (de legalább egy vízszintesen tartott vonalzó) segítségével ellenőrizni kell, hogy a kengyel valóban azonos szinten áll-e a gumigyűrűvel. Ha leolvasható nagyságú eltérés van, azzal korrigálni kell minden, a kengyelnél leolvasott h_1 higany szintet.

B) *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 (18) egyenlet szerint számított gőznyomásból le kell vonni. A folyadékoszlop magassága egy vonalzóval hozzávetőlegesen megmérhető, rendszerint 1-2cm. 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.

C) *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 Pa-ra való átváltásával együtt kivitelezni:

$$p_{g,z} / Pa = p_{g,z} / Hgmm \cdot \frac{101325 Pa}{760Hgmm} \cdot \frac{760Hgmm+a}{760Hgmm} \quad 19)$$

D) *Levegőkorrakció*: A készülék gondos töltése mellett is behatolhat levegő az üvegedénykébe, melynek következtében a mérhető gőznyomás a gőz/folyadék fázisarányától is függeni fog: minél nagyobb ez utóbbi, annál kisebbnek észleljük a gőznyomást. A korrakció 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 gőzter nagyságához képest elhanyagolható térfogatú buborékká nyomható össze.

Ha a fenti feltételek teljesülnek, a nívóedényben bekövetkező higanyszint-változásból ki lehet számítani a gőzfázis mindenkori 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 eredményeire az alábbiak teljesülnek:

$$p_{göz} + p_{levegő,1} = p_1 = b - (h_{1,korr,1} - h_{2,1})_{korr} \quad 20a)$$

$$p_{göz} + p_{levegő,2} = p_2 = b - (h_{1,korr,2} - h_{2,2})_{korr} \quad 20b)$$

(A h-k mellett az utolsó index a mérés sorszámára - első (1) vagy második (2) - utal, míg a "korr" indexek közül a h_1 melletti a kengyelkorrekcióra, a szögletes zárójel utáni pedig a 19) egyenlet szerinti korrakcióra és átszámításra.)

A fenti egyenleteket egymásból kivonva:

$$p_{levegő,2} - p_{levegő,1} = p_2 - p_1 = (h_{1,korr,1} - h_{2,1}) - (h_{1,korr,2} - h_{2,2})_{korr} \quad 21)$$

, a c) feltétel miatt pedig teljesül, hogy

$$p_{levegő,2} = p_{levegő,1} \cdot \frac{V_1}{V_2} = p_{levegő,1} \cdot \frac{h_{2,1} - h_{2,3}}{h_{2,2} - h_{2,3}} \quad 22)$$

ahol $h_{2,3}$ a higanyszint a nívóedényben a gőzfázis minimális térfogatra összenyomott állapotánál.

A levegő parciális nyomása a 2. mérésben a 22) egyenletből behelyettesíthető a 21)-esbe, s kifejezhető annak értéke az 1. mérésnél:

$$p_{levegő,1} = (p_2 - p_1) \cdot \frac{h_{2,2} - h_{2,3}}{h_{2,1} - h_{2,2}} \quad 23)$$

Feltéve, hogy az 1. mérésnél a baloldali higanyszint a gumigyűrűnél volt, ezzel meg is kaptuk a levegő parciális nyomását a korrakciós mérések hőmérsékletén (célszerűen szobahőmérsékleten). Más mérési hőmérsékletre a tökéletes gázok állapotegyenletével számíthatjuk át.

C) Mérési eljárás és számítások

1. Állapítsuk meg a kengyelkorrekciót. Jegyezzük fel a készülék hőmérője által mutatott értéket: ez a készülék környezetének hőmérséklete.

2. Állapítsuk meg a levegőkorrekciót szobahőmérsékleten: olvassuk le a higanyszinteket úgy, hogy az üvegedényben a higany szintje

a gumigyűrűnél van (1. mérés);

a gumigyűrű és a maximum között van (2. mérés);

a maximumánál van (minimálisra összenyomott gőzfázis, 3. mérés).

Vigyázat, $h_{1,2}$ mérésénél a kengyelkorrekción túlmenően a gumigyűrű és az

üvegedényben lévő higany nivójának különbségét is hozzá kell adni h_1 értékéhez!

Utóbbi vonalzóval mérhető meg.

3. Emeljük fel a nivóedényt legmagasabb állásába, s töltsünk a mérendő folyadék légköri forrponjtjánál néhány fokkal hidegebb vizet a termosztáló edénybe. (Túl meleg víz esetén a higany kifröccsen a nivóedényből.) Egy-két perc várakozás és keverés után beáll az egyensúly, a mérés (a higanyszintek és a hőmérő leolvasása) elvégezhető. Néhány perc természetes hűlés után keveréssel új egyensúly állítható be. A hőmérséklet hideg vagy meleg víz hozzáadásával is szabályozható.

4. Olvassuk le a barométer állását, a laboratórium hőmérsékletét, s határozzuk meg az ott található táblázatból a korrekciós tényezőt. Külön-külön kell korrekciós tényezőt meghatározni a 18) egyenlet b, illetve ($h_{1,corr} - h_2$) értékére, ha a készülék környezetének hőmérséklete és a barométeré legalább 5°C-kal eltér egymástól,

5. A 18) és 19) egyenletekkel kiszámítjuk az egyes hőmérsékletekhez tartozó gőznyomásokat.

6. A 20), 21) és 23) egyenletek segítségével határozzuk meg a szobahőmérsékleti levegőkorrekciót s számítsuk át az egyes mérési hőmérsékletekre. Vonjuk le az 5. szerint kiszámolt gőznyomásokból.

7. Ábrázoljuk eredményeinket $p_{g\ddot{o}z} / \text{Pa} - T / ^\circ\text{C}$ és $\ln p_{g\ddot{o}z} - T^{-1} / \text{K}^{-1}$

diagramokon. Az utóbbi meredekségéből mind grafikusán, mind a legkisebb hibanégyzetek módszerével határozzuk meg a látszólagos párolgáshőt. Vessük össze értékét irodalmi adattal.

