

Folyadék – gőz fázisátalakulás vizsgálata

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia I.*, 6.3–6.4 fejezet

Gyakorlat típusa: Egyéni

Gyakorlat célja: Folyadék–gőz fázisátalakulás termodinamikai paramétereinek meghatározása.

1. Bevezetés

1.1. Egykomponensű rendszerek

Egy folyadék spontán módon gőzzé alakulhat, egy nyitott edényben addig párolog, amíg az összes folyadék elfogy. Egy zárt térben a folyadék gőzzé alakulása (párolgás) előbb-utóbb, ha elegendő folyadék van a gőztér telítéséhez, dinamikus egyensúlyba kerül a gőz–folyadék átalakulással (lecsapódás, kondenzáció), ún. telített gőz alakul ki. Ennek adott hőmérsékleten jól definiált nyomása van, a telített gőznyomás, vagy másképpen tenzió.

Az egyensúly leírható a folyadék és gőz szabadentalpiájának (Gibbs energiájának) segítségével,

$$G = H - T \cdot S,$$

ahol H az entalpia, S az entrópia, T a (termodinamikai) hőmérséklet. Célszerű a szabadentalpia helyett a kémiai potenciálokkal (parciális, moláris szabadentalpia, μ) számolnunk

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

ahol p a nyomás, n_i az i -edik komponens anyagmennyisége, j pedig a többi (nem változó) komponensre utal. Egykomponensű rendszereknél egyszerűen

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

azaz a moláris szabadentalpia (Gibbs energia). Egyensúlyban a gőz- és folyadékfázis fázis kémiai potenciálja (illetve azok teljes differenciálja (változása)) megegyezik, azaz

$$\mu_f = \mu_g \quad \text{illetve} \quad d\mu_f = d\mu_g$$

ahol az f index a folyadékot, a g index a gőzt jelöli. A szabadentalpia és a kémiai potenciál definíciója alapján, ha az (esetleges) térfogati munkán kívül más munkavégzés nincs,

$$d\mu = V_m dp - S_m dT$$

ahol az m index a moláris mennyiségekre vonatkozik. V_m az adott fázis moláris térfogata, S_m a moláris entrópiája. Így egyensúlyban

$$d\mu_f = d\mu_g = V_{m,f} dp - S_{m,f} dT = V_{m,g} dp - S_{m,g} dT$$

azaz

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,g} - S_{m,f}}{V_{m,g} - V_{m,f}} = \frac{\Delta S_{g-f}}{\Delta V_{g-f}}$$

(Clapeyron-egyenlet). Elegendően alacsony hőmérsékleten (azaz kis gőznyomásoknál) feltételezhetjük, hogy a gőz moláris térfogata sokkal nagyobb, mint a folyadéké, azaz

$$V_{m,g} - V_{m,f} = \Delta V_{g-f} \approx V_{m,g}$$

és a gőz moláris térfogata leírható a tökéletes gázok állapotegyenletével, azaz

$$V_{m,g} = \frac{RT}{p}.$$

Behelyettesítve

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta S_{g-f}}{\left(\frac{RT}{p}\right)} \\ \frac{dp}{dT} \cdot \frac{T}{p} &= \frac{\Delta S_{g-f}}{R} \\ \frac{d(\ln p)}{d(\ln T)} &= \frac{\Delta S_{g-f}}{R}. \end{aligned}$$

Az $\ln p - \ln T$ függvény deriváltjából (meredekségéből) a párolgási entrópia meghatározható. Mivel bármely hőmérsékleten

$$\Delta S_{g-f} = \frac{\Delta H_{g-f}}{T}, \quad (1)$$

ahol ΔH_{g-f} a moláris párolgási entalpia (párolgáshő), így

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{g-f}}{T \cdot \Delta V_{g-f}}$$

(Clausius–Clapeyron-egyenlet). A korábbi feltételezésekkel az egyenletet átrendezve:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{g-f}}{T \cdot \left(\frac{RT}{p}\right)} = \frac{\Delta H_{g-f}}{R} \cdot \frac{p}{T^2} \\ \frac{dp}{dT} \cdot \frac{T^2}{p} &= \frac{d(\ln p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{g-f}}{R}. \end{aligned} \quad (2)$$

Az $\ln p - 1/T$ függvény deriváltjából (meredekségéből az adott hőmérsékleten) a párolgási entalpia meghatározható. Általában a párolgási entalpia nem független a hőmérséklettől. Nem túl nagy hőmérséklet tartományban azonban a változása a tapasztalatok szerint kicsi, így az $\ln p - 1/T$ függvény lineárisnak tekinthető, s a meredeksége $-\Delta H_{g-f}/R$.

1.2. Többkomponensű rendszerek

A kémiai potenciál a rendszerek összetételével is kifejezhető. Gázoknál (gőzöknél) a fugacitás (ideális gázelegyeknél a parciális nyomás (p)), míg oldatoknál az aktivitás (ideális elegyeknél a móltört (x)) függvényeként.

$$\begin{aligned} \mu_g &= \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \\ \mu_f &= \mu_f^0 + RT \ln x, \end{aligned}$$

ahol μ_g^0 a gőz ún. standard kémiai potenciálja, amikor a gőz nyomása a standard nyomás, $p^0 = 1$ bar, μ_f^0 a folyadék standard kémiai potenciálja, ami megfelel a tiszta folyadék kémiai potenciáljának, azaz amikor a folyadék (oldószer) móltörtje egy. Az előzőek alapján a tiszta oldószer esetén (a gőznyomását p^* -gal jelölve) egyensúlyban:

$$\mu_g = \mu_f = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p^*}{p^0} \right) = \mu_f^0$$

$$p^* = p^0 \cdot \exp \left(-\frac{\mu_g^0 - \mu_f^0}{RT} \right).$$

Ha egy A oldószerben egy B nem illékony anyagot oldunk (B nincs a gőztérben), akkor az oldószer móltörtje (x_A , s így kémiai potenciálja, μ_f) csökken, azaz a vele egyensúlyban levő gőz nyomása is csökkenni fog a tiszta oldószerhez képest.

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p^*}{p^0} \right) = \mu_f = \mu_f^0 + RT \ln x_A.$$

Ha a tiszta oldószer tenziója adott hőmérsékleten p^* , belátható, hogy

$$p = p^* \cdot x_A = p^* \cdot (1 - x_B) \quad (3)$$

$$p^* - p = \Delta p = p^* \cdot x_B$$

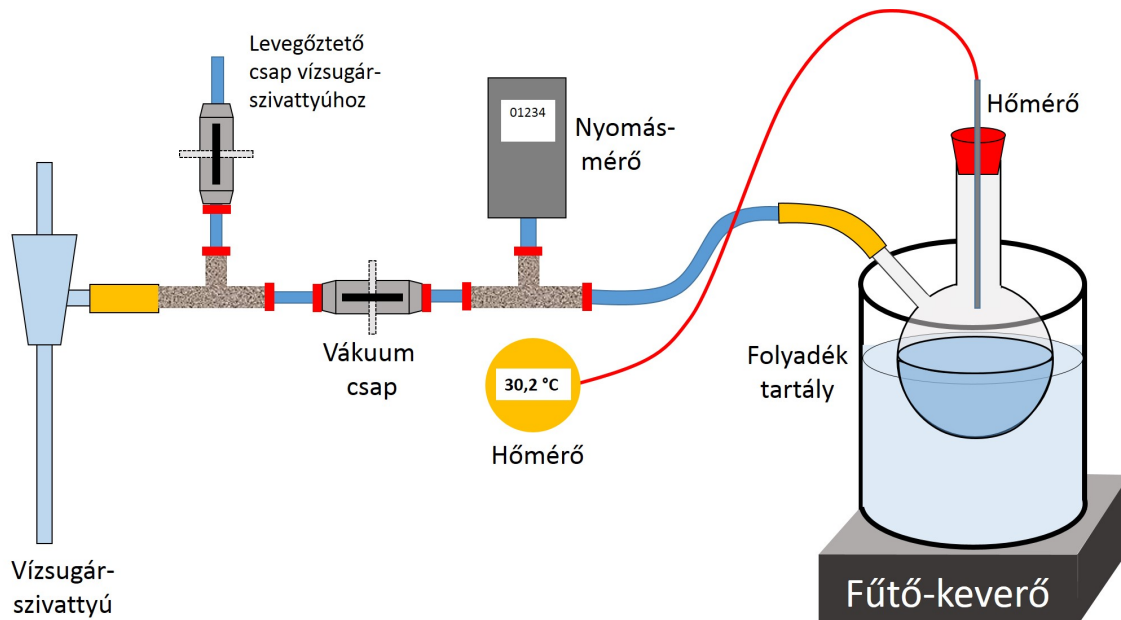
(Raoult-törvény). A gőznyomáscsökkenés ún. kolligatív sajátosság, azaz nem függ az oldott anyag minőségétől, csak mennyiségétől, jelen esetben móltörtjétől. A gőznyomás csökkenése nem illékony oldott anyag jelenléte miatt azt eredményezi, hogy az oldat forráspontja, amikor a gőznyomás megegyezik a külső nyomással, növekedni fog. Amennyiben a párolgási entalpia kb. hőmérséklettől független és elegendően híg oldatokról van szó, levezethető, hogy a forráspont-emelkedés (ΔT_{forr}) arányos az oldott anyag molalitásával (\bar{m}_B).

$$\Delta T_{\text{forr}} = \bar{m}_B \cdot \Delta T_{\text{m,forr}} \quad (4)$$

A forráspont-emelkedés szintén kolligatív sajátosság, azaz nem függ az oldott anyag minőségétől, csak mennyiségétől, jelen esetben molalitásától. Az arányossági tényező, $\Delta T_{\text{m,forr}}$, az ún. molális forráspont-emelkedés (vagy ebulioszkópos állandó) csak az oldószertől függ. Értéke víz esetén 0,52 (K kg/mol).

2. A mérések kivitelezése

- Kalibrálják a méréshez használt hőmérőt. Ehhez célszerűen használjanak olvadó jeget tartalmazó vizet, s tegyék bele a hőmérőt. Ha beállt a víz–jég egyensúly, a mutatott hőmérséklet 0°C kellene, hogy legyen. A gyakorlaton használt termoelemes hőmérők megbízhatóan használhatók hőmérséklet-különbség mérésére, de gyakran a nulla pontjuk nem jól kalibrált (1–2 fokos eltéréseket is mutathatnak). Az olvadó jégben mért hőmérséklet (t_{korr}) lesz a korrekciójuk a további mérésekben: $t_{\text{valódi}} = t_{\text{mért}} - t_{\text{korr}}$.
- Töltsenek kb. 60 ml tiszta vizet (desztillált víz, ioncserélt víz, RO (*Reverse Osmosis*) tisztított víz) a folyadéktartályba (lombikba). A víz szintje mindenképpen alacsonyabb legyen, mint a lombik oldalcsatlakozásainak szintje.
- Állítsák össze a mérőberendezést az 1. ábrának megfelelő módon. Ügyeljenek arra, hogy a csatlakozások légzártak legyenek.
- A vízfürdőbe tegyenek annyi, kb. $28\text{--}30^\circ\text{C}$ -os vizet (használjanak egy másik hőmérőt esetleg), hogy a folyadéktartály nagy része benne legyen a vízben. Tegyenek bele egy keverő mágnesset, s lassan kevertessék a vízfürdő vizét, hogy egyenletes legyen a hőmérséklete. Várjanak, amíg a hőmérővel mért gőzhőmérséklet is 28°C fölött lesz.
- A vízsugárszivattyú levegőztető csapját zárják el, a vákuumcsapot nyissák ki.



1. ábra. A mérőberendezés vázlata.

- Nyissák meg a vízugár-szivattyú vízcsapját teljesen. A nagy sebességgel áramló víz miatt keletkező vákuum *leszívja* a rendszert a csapvíz hőmérsékletének megfelelő gőznyomásig. (Pl. 24 °C-os csapvíznél kb. 30 mbar-ig.) Ez a kis nyomás elegendő, hogy a 28–30 °C-os víz a folyadéktartályban forrásba jöjjön. A forraláskor a vízben oldott levegő is eltávozik. Forralják a vizet 2–3 percig.
- Zárják el a vákuumcsapot, s nyissák ki a vízugár-szivattyú levegőztető csapját. Ekkor lehet elzárni a vízugár-szivattyú vízcsapját. (Egyébként a vákuumba *visszaköp* a szivattyú.)
- Várjanak, amíg a folyadéktartály gőzterében (beleértve a nyomásmérőig tartó összekötőcsöveket is), kialakul a telített gőz (kb. 4–5 percet érdemes várni, amíg a nyomásérték állandósul).
- A *fűtő-keverő* fűtését állítsák kb. 25% -os teljesítményre, fokozatosan emeljék a folyadék – gőz rendszer hőmérsékletét, s olvassák le két fokonként a gőznyomás értékeket 30–70 °C tartományban. Cél-szerű a hőmérőn leolvasni két fokonként (pl. 30,0, 32,0, 34,0 °C), s a kiértékeléskor számolni a valódi hőmérsékleteket, ha korrekció szükséges.
- A mérések végén a vákuumcsapot nyissák ki, levegőztessék be a rendszert, mielőtt szétszerelnék.
- Ismételjék meg a gyakorlatot egy, a gyakorlatvezető által kijelölt minőségű (NaCl, KCl, KNO₃) és összetételű (1–2 mol/kg molalitású) oldattal. Ha a gyakorlatvezető nem jelöl ki mást, 1 mol/kg NaCl oldatot kell készíteni. Az oldatok készítéséhez 60 g vizet használjanak. Ez az oldatmennyiség elegendő a folyadéktartály feltöltéséhez. (Elegendő táramérleggen mérni a tömegeket.)

3. A mérési adatok értékelése

Só fajtája, bemérési tömege:..... Víz bemérési tömege:

t_{kor} = °C, Oldat = mol/kg

- Készítsék el a következő táblázatokat.

Víz					
$t_{\text{mért}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{valódi}} / ^\circ\text{C}$	p / mbar	p / Pa	$1 / (T / \text{K})$	$\ln(p / \text{Pa})$
30,0					
...					

Oldat					
$t_{\text{mért}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{valódi}} / ^\circ\text{C}$	p / mbar	p / Pa	$1 / (T / \text{K})$	$\ln(p / \text{Pa})$
30,0					
...					

- Ábrázolják a gőznyomásokat (p / Pa) a tiszta víz és az oldat esetén a (valódi) hőmérséklet ($t / ^\circ\text{C}$) függvényében egy ábrán. Hogyan értelmezik a különbséget?
- Ábrázolják az $\ln(p / \text{Pa}) - 1/(T / \text{K})$ függvényeket tiszta víz és az oldat esetén, egy ábrán.
- Feltételezve, hogy a párolgási entalpia ebben a hőmérséklet tartományban hőmérséklettől független, az $\ln(p / \text{Pa}) - 1/(T / \text{K})$ függvényekre illesszenek egyenest, s a meredekségükből határozzák meg a párolgási entalpiák értékét (ld. (2) egyenlet).
- Az entalpiák ismeretében számolják ki a párolgási entrópiákat a *normális* forrásponton, 100°C -on. Hogyan változik a párolgási entrópia a hőmérséklet növekedésével? Milyen hőmérsékleten lenne nulla az értéke?
- Átlagolják az $(\ln(p_{\text{oldat}} / \text{Pa}) - \ln(p_{\text{víz}} / \text{Pa}))$ különbségeket, s ebből számítsák ki az oldatban a víz móltörtjét ((3) egyenlet logaritmizált alakja). Hogyan viszonyul ez a bemérésekből számítható móltörthöz? Értelmezzék a különbséget!
- Az $\ln(p / \text{Pa}) - 1/(T / \text{K})$ függvényekre illesztett egyenesek segítségével számolják ki, mennyi lenne a tiszta víz és az oldat *normális* forráspontja, azaz amikor a tenzió $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$. Azaz mekkora $1/T$ értéknél lenne $\ln(101325)$ a nyomás logaritmusosa?
- A *normális* forráspontkülönbség alapján számolják ki, mekkora az oldott anyag molalitása ((4) egyenlet)! Ez hogy viszonyul a bemérésekből számolható molalitáshoz? Értelmezzék a különbséget!

Ellenőrző kérdések

1. Mi a szabadentalpia (Gibbs energia) és mi a kémiai potenciál?
2. Mi a feltétele a folyadék- gőz egyensúlynak a kémiai potenciálokkal kifejezve?
3. Milyen egyszerűsítő feltételezésekkel lehet a Clapeyron és a Clausius–Clapeyron egyenleteket megkapni?
4. Mit a tenzió? Hogyan változik a hőmérséklet növekedésével?
5. Mit nevezünk forráspontnak? Hogyan változik a nyomás növelésével?
6. 4,49 g KCl-t oldunk 60,29 g vízben. Mekkora az oldatban a KCl molalitása és móltörtje? $M_r(\text{KCl}) = 74,55$; $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,01$
7. Hogyan határozza meg a gyakorlaton a párolgási szabadentalpiát, párolgási entalpiát és a párolgási entrópiát?
8. Ha 35°C -on a tenzió 50 mbar és 37°C -on a tenzió 55 mbar, mekkora a párolgási entalpia 36°C -on? $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$
9. Ha 35°C -on a tenzió 50 mbar és 37°C -on a tenzió 55 mbar, mekkora a párolgási entrópia 36°C -on? $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$