

Wyznaczanie entalpii parowania wody na podstawie pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary

ćwiczenie nr 33

opiekun ćwiczenia: dr Michał Wasiak

Zakres zagadnień obowiązujących do ćwiczenia

1. Druga zasada termodynamiki.
2. Równanie Clausiusa–Clapeyrona. Wyprowadzenie i interpretacja.
3. Równowaga: ciecż–para.
4. Budowa, działanie i zastosowanie ebulliometru oraz termometru Beckmanna.

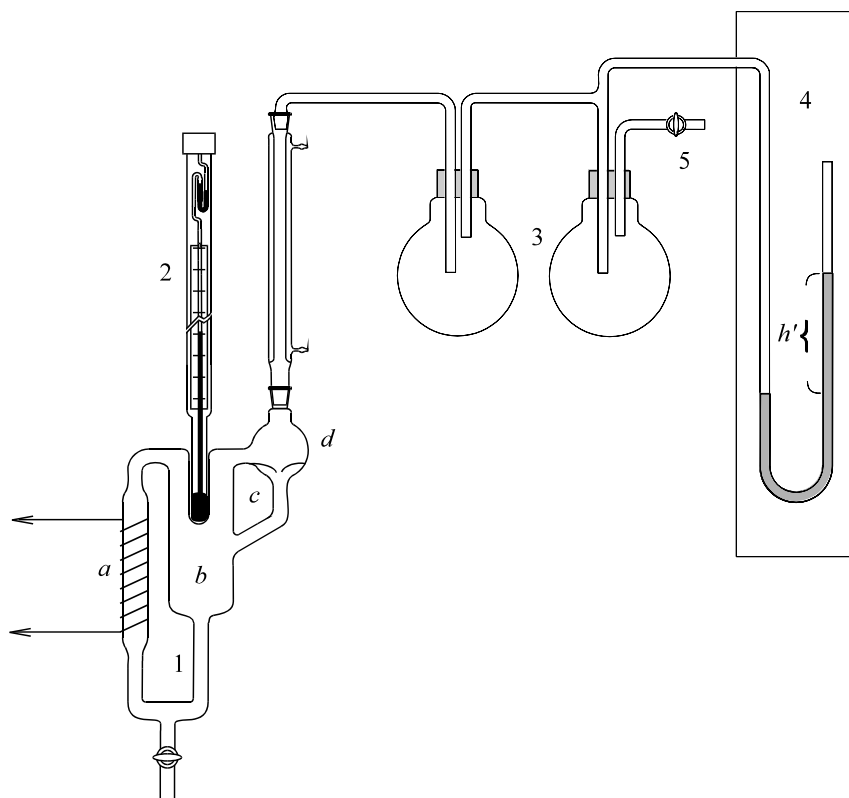
Literatura

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.
2. Sobczyk L., Kiszka A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1982.
3. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.
4. Praca zbiorowa pod red. Basińskiego A., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.
5. Sobczyk L., Kiszka A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1977.
6. Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, WNT, Warszawa 1985.
7. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
8. Buchowski H., Ufnalski W., *Gazy, ciecze, płyny*, WNT, Warszawa 1994.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej entalpii i entropii parowania wody na podstawie pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary.

Układ pomiarowy

W omawianym ćwiczeniu, pomiaru prężności pary nasyconej dokonuje się metodą dynamiczno – recyrkulacyjną. W metodzie tej, po ustaleniu się określonego ciśnienia pary nasyconej, mierzy się temperaturę, przy której współistnieją pod danym ciśnieniem fazy ciekła i gazowa (Rys. 1).



Rys. 1. Układ do pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary

Aparatura do pomiaru temperaturowego współczynnika prężności pary składa się z ebuliometru (1) zaopatrzonego w różnicowy termometr Beckmanna (2) i połączonego ze zbiornikiem powietrza (3). Zbiornik powietrza zmniejsza wahania ciśnienia pochodzące od nierównomiernego wrzenia cieczy w ebuliometrze w czasie pomiaru. Cała aparatura jest szczelna i może być w niej utrzymywane dowolne ciśnienie, którego wartość w milimetrach słupa wody odczytuje się na manometrze (4). Nadciśnienie (rozumiane jako ciśnienie wyższe od ciśnienia atmosferycznego) oraz podciśnienie (ciśnienie niższe od atmosferycznego), uzyskuje się w układzie wdmuchując lub

wyciągając powietrze ze zbiornika przy pomocy gruszki przez kran (5). Stan równowagi termodynamicznej ciecż–para można zrealizować w ebulliometrze Świętosławskiego (1). Konieczność konstrukcji tego typu aparatów wynika stąd, że miernika temperatury – termometru Beckmanna (2), nie można zanurzyć ani do wrzącej ciecży, ani umieścić w fazie gazowej. Gniazdo termometryczne powinno być opłukiwane strumieniem ciecży i pary, pozostających w stanie równowagi termodynamicznej. W ebulliometrze, szklany pojemnik *a* owinięty jest drutem oporowym w celu doprowadzenia ciecży do wrzenia. Tworząca się para i porywana przez nią wrząca ciecż są wyrzucane na ścianki gniazda termometrycznego *b* wypełnionego rtęcią. Ciecż spływa z powrotem przez rurkę *c* do zbiorniczka *a*. Pewne ilości pary przedostają się do chłodnicy, gdzie ulegają skropleniu. Skroplona ciecż spływa boczną rurką przez tzw. kroplomierz *d*, dający możliwość obserwacji szybkości wrzenia ciecży. Jeżeli wrzenie ciecży odbywa się zbyt gwałtownie, to wskazania termometru są zawyżone. Zbyt słabe ogrzewanie ciecży prowadzi do zaniżonych wskazań temperatury. Intensywność grzania powinna być dostosowana do typu ebulliometru oraz rodzaju ciecży. W przypadku ebulliometru używanego w naszym laboratorium, z kroplomierza powinno spływać około 10 kropeł wody w ciągu minuty.

Jak wcześniej wspomniano, do pomiaru temperatury wrzenia stosuje się różnicowy termometr Beckmanna (Rys. 2), przeznaczony do dokładnych pomiarów niewielkich zmian temperatury. Skala termometru obejmująca tylko 5 stopni (deg) daje możliwość odczytu temperatury z dużą dokładnością: $\pm 0,01$ stopnia, zaś przy użyciu lupy $\pm 0,005$ stopnia. Punkt na skali, w którym zatrzymuje się rtęć w termometrze Beckmanna nie wskazuje temperatury ani w stopniach Celcjusza ani Kelwina. Jest to punkt względny, w odniesieniu, do którego możemy mierzyć jedynie zmiany temperatury układu. *Wyznaczone przy użyciu termometru Beckmanna różnice temperatury*

w stopniach (deg) są równe wartościom różnic temperatury wyrażonym w °C lub w K. Termometru Beckmanna można używać do badań w różnym zakresie temperatury dzięki temu, że jest on zaopatrzony w dwa zbiorniki rtęci: górny i dolny, połączone wyskalowaną rurką kapilarną. W zależności od interesującego nas zakresu pewną ilość rtęci można przelewać ze zbiorniczka górnego do dolnego lub odwrotnie. Czynność tę nazywa się nastawianiem termometru.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

lupa, gruszka gumowa.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów

Napięcie na autotransformatorze ustala prowadzący zajęcia. Nie należy opróżniać ebulliometru. Woda podwójnie destylowana, którą jest napełniony ebulliometr nie musi być wymieniana przed wykonaniem każdego doświadczenia. Ebulliometr łatwo ulega uszkodzeniu, a jego naprawa jest trudna i kosztowna.

1. Badaną ciecz – wodę doprowadzić w ebulliometrze do wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym b . Kran jest wówczas otwarty.
2. Po ustaleniu się **równowagi**., przy pomocy lupy na termometrze Beckmanna, odczytać wartość temperatury wrzenia wody τ_b pod ciśnieniem b . W rzeczywistości, jest to punkt wrzenia odczytany w stopniach (deg), któremu w dalszej części opracowania ćwiczenia przypisze się wartość temperatury w skali bezwzględnej T_b .
(równowaga w ebulliometrze jest osiągnięta gdy odczytywana temperatura jest stała dla 3 kolejnych odczytów dokonanych w odstępach jednej minuty)
3. Na barometrze umieszczonym w laboratorium odczytać ciśnienie atmosferyczne b [Pa] odpowiadające temperaturze τ_b .
4. Poprzez wdmuchiwanie lub wyciąganie powietrza przy pomocy gruszki gumowej, zmieniać co 20 mm H₂O (po 10 mm na dolnej i górnej skali manometru) wartość ciśnienia panującego w układzie i po ustaleniu się stanu **równowagi**, dokonać odczytu wysokości słupa wody h' z dokładnością $\pm 0,5$ mm H₂O oraz odpowiadającej mu temperatury τ (punktu wrzenia). Wartość h' określona jest różnicą poziomów cieczy manometrycznej (wody). Dokonać co najmniej 10 pomiarów h' oraz τ dla nadciśnienia i podciśnienia.

Najwygodniejszy sposób wykonania pomiarów polega na początkowym wdmuchnięciu, lub wyciągnięciu, powietrza do uzyskania maksymalnego nad- lub podciśnienia (ok. 200 mm H₂O), a następnie zmniejszaniu jego wartości przez delikatne odkręcanie i zakręcanie zaworu, w momencie uzyskania pożądanej wartości ciśnienia.

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

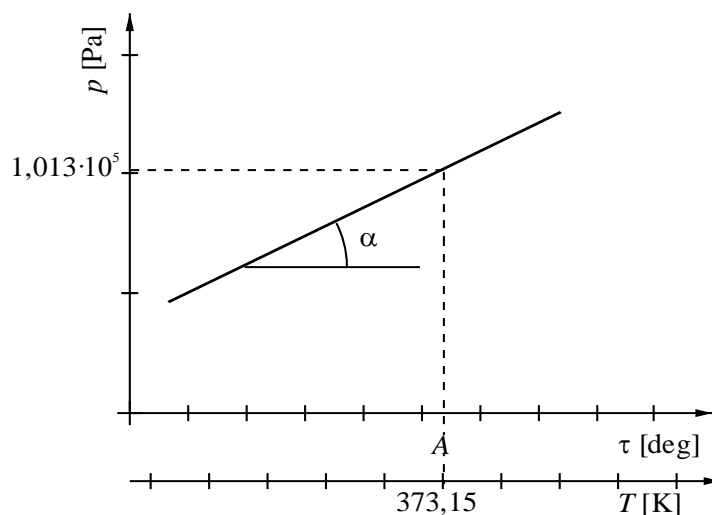
1. Wartości h' odczytane na manometrze w mm H₂O przeliczyć na wartości ciśnienia p' w jednostkach układu SI (Pa) przyjmując, że:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}; g = 9,80665 \text{ m s}^{-2}$$

2. Obliczone wartości p' [Pa] dla nadciśnienia dodaje się do ciśnienia barometrycznego b i uzyskuje się $p = b + p'$. Dla podciśnienia p' odejmuje się od b : $p = b - p'$. Otrzymuje się w ten sposób wartości prężności pary p w funkcji temperatury τ

w odniesieniu do wszystkich punktów eksperymentalnych.

3. Na papierze milimetrowym sporządzić wykres zależności $p = f(\tau)$ wg rysunku 2. Proponuje się przyjąć skale: 1 cm \rightarrow 0,05 deg; 4 cm \rightarrow 1000 Pa.



Rys. 2. Doświadczalnie uzyskana zależność prężności pary od temperatury

4. W celu przyporządkowania wszystkim wartościom τ bezwzględnych wartości temperatury T w skali Kelwina należy:
 - na dodatkowo wykreślonej osi T , równoległej do osi τ (Rys. 2), zaznaczyć normalną temperaturę wrzenia wody $T_{ntw} = 373,15$ K odpowiadającą ciśnieniu $1,013 \cdot 10^5$ Pa (punkt A na rysunku).
 - znając położenie punktu A, opisać oś temperatury T zachowując tę samą skalę co w przypadku τ , czyli: 1 cm \rightarrow 0,05 K. Wartości T (odczytane z dokładnością $\pm 0,005$ K) i odpowiadające poszczególnym punktom τ , zamieścić w tabeli wyników.

5. Korzystając z wykresu $p = f(T)$, obliczyć metodą graficzną wartość temperaturowego współczynnika prężności pary $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{graf}$. W badanym zakresie

ciśnienia oraz temperatury: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta p}{\Delta \tau} = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \operatorname{tg} \alpha$. Współczynnik ten należy

obliczyć również metodą najmniejszych kwadratów $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{num}$. Do obliczeń należy

stosować tę ostatnią wartość.

6. Wiedząc, że molowe objętości wody w stanie pary β i cieczy α w jej normalnej temperaturze wrzenia ($T_w = 373,15 \text{ K}$ i $p = 101325 \text{ Pa}$) wynoszą:

$$V_m^\beta = 30,062 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}; V_m^\alpha = 0,019 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

obliczyć zmianę objętości molowej wody w procesie parowania $\Delta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha$.

8. Obliczyć molową entalpię parowania ΔH_{par} wody w jej normalnej temperaturze wrzenia korzystając z równania Clausiusa–Clapeyrona:

$$\Delta H_{par} = \frac{dp}{dT} T_w \Delta V_m$$

9. Obliczyć molową entropię parowania wody w tych samych warunkach:

$$\Delta S_{par} = \frac{\Delta H_{par}}{T_w}$$

i porównać z wartością literaturową oraz wartością ΔS_{par} wynikającą z reguły Troutona.

10. Przeprowadzić dyskusję uzyskanych wyników doświadczalnych. Do sprawozdania dołączyć czytelny wykres wykonany na papierze milimetrowym.

Tabele wyników pomiarów i obliczeń

Nadciśnienie nr pomiaru	h' [mm H ₂ O]	p' [Pa]	$p = b + p'$ [Pa]	τ [deg]	T [K]
1. ⋮ 10.					
Podciśnienie nr pomiaru	h' [mm H ₂ O]	p' [Pa]	$p = b - p'$ [Pa]	τ [deg]	T [K]
1. ⋮ 10.					

b [Pa]	τ_b [deg]	T_b [K]

$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{graf}$ [Pa K ⁻¹]	$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{num}$ [Pa K ⁻¹]	ΔH_{par} [J mol ⁻¹]	ΔS_{par} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]