Tlak syté páry – závislost na teplotě

Úvod:

Měření závislosti tlaku syté páry na teplotě má význam pro zjišťování teplot varu kapalin a jejich směsí při různých tlacích a naopak k výpočtu složení par jejich směsí při různých teplotách varu, pokud se řídí Raoultovým zákonem. Tlaku sytých par můžeme využít též k výpočtu výparného tepla kapalin.

Úkol:

1) Stanovit závislost tlaku syté páry na teplotě přímým měřením tlaku a teploty vroucí kapaliny,

2) graficky vyjádřit linearizovanou závislost tlaku sytých par na teplotě dané kapaliny a vypočítat hodnoty konstant Augustovy rovnice,

3) vypočítat hodnoty konstant Antoineovy rovnice, porovnat je s hodnotami uváděnými v tabulkách a graficky vyjádřit linearizovanou závislost tlaku sytých par na teplotě,

4) aplikací Clausiovy – Clapeyronovy rovnice vypočítat hodnoty molárního a měrného výparného tepla.

Teoretický úvod:

Závislost tlaku sytých par na teplotě formuluje nejjednodušeji Augustova rovnice

$$p = e^{b - \frac{a}{T}}$$

nebo její linearizovaný tvar

$$\ln p = b - \frac{a}{T}$$

V uvedených rovnicích se tlak p uvádí v pascalech (Pa) a absolutní teplota T v kelvinech (K).

Jinou formulací této závislosti je Antoineova rovnice uváděná obvykle v linearizovaném tvaru

$$\log p = A - \frac{B}{t + C}$$

nebo také

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C}$$

anebo i

$$\ln p = A - \frac{B}{t+C}$$

Pro hodnoty konstant *A, B* a *C* uváděné v tabulkách se vyjadřuje tlak *p* zpravidla v kilopascalech (kP) a teplota *T* v kelvinech (K) nebo teplota *t* ve °C. Podle toho zda jsou tlaky logaritmovány přirozeně nebo dekadicky a teploty dosazovány v kelvinech nebo °C, nabývají hodnoty konstant *A, B* a *C* různých hodnot.

Hodnoty konstant Augustovy rovnice zjistíme nejlépe z grafu závislosti ln *p* na 1/*T* a tvaru regresní rovnice.

Hodnoty konstant Antoineovy rovnice vypočteme dosazením naměřených hodnot tlaků sytých par p_1, p_2 a p_3 a teplot t_1, t_2 a t_3 do tří rovnic a dostaneme pro konstantu *A*

$$A_1 = \ln p_1 + \frac{B}{t_1 + C} \text{ nebo } A_2 = \ln p_2 + \frac{B}{t_2 + C} \text{ nebo } A_3 = \ln p_3 + \frac{B}{t_3 + C},$$

pro konstantu *B*

$$B_1 = \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{(t_1 + C) \cdot (t_2 + C)}{t_1 - t_2} \text{ nebo } B_2 = \ln \frac{p_2}{p_3} \cdot \frac{(t_2 + C) \cdot (t_3 + C)}{t_2 - t_3} \text{ nebo také}$$

$$B_3 = \ln \frac{p_1}{p_3} \cdot \frac{(t_1 + C) \cdot (t_3 + C)}{t_1 - t_3}$$

a pro konstantu *C*

$$C = \frac{\ln \frac{p_1}{p_2} \cdot (t_1 - t_3) \cdot t_2 - \ln \frac{p_1}{p_3} \cdot (t_1 - t_2) \cdot t_3}{\ln \frac{p_1}{p_3} \cdot (t_1 - t_2) - \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot (t_1 - t_3)}$$

Pro výpočet konstanty *C* lze odvodit i zdánlivě odlišný tvar, který je ale totožný s výše uvedeným.

Protože tlaky p_i počítáme ze vzorců $p_i = \Delta h_i \, . \, \rho_{Hg} \, . \, g$ a v logaritmickém členu se vyskytuje poměr tlaků, můžeme konstanty *B* a *C* počítat přímo z hodnot

$$\Delta h_i = h_{at} - h_m \, ,$$

kde h_{at} je rozdíl výšek hladin rtuti ve rtuťovém barometru a h_m rozdíl výšek hladin rtuti na U-manometru připojeném na ebuliometr:

$$B_1 = \ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}\cdot\frac{(t_1+C)(t_2+C)}{t_1-t_2} \text{ nebo } B_2 = \ln\frac{\Delta h_2}{\Delta h_3}\cdot\frac{(t_2+C)(t_3+C)}{t_2-t_3} \text{ atd.}$$

$$C = \frac{\ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}\cdot(t_1-t_3)\cdot t_2 - \ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_3}\cdot(t_1-t_2)\cdot t_3}{\ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_3}\cdot(t_1-t_2) - \ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}\cdot(t_1-t_3)}$$

Kontrolu správnosti dosazení příslušných hodnot do vzorce pro výpočet konstanty C si usnadníme zavedením pomocných hodnot

$$a = \ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_3}\cdot(t_1-t_2) \text{ a } b = \ln\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}\cdot(t_1-t_3)..$$

Po výpočtu a zkontrolování jejich hodnot je pak dosadíme do vzorce

$$C = \frac{b\,t_2 - a\,t_3}{a-b}$$

Protože dosazování obecného výrazu pro výpočet konstanty C do výrazů pro výpočet konstant A a B jejich výpočet značně komplikuje, doporučuje se dosadit číselnou hodnotu konstanty C po jejím výpočtu z experimentálních dat do výrazů pro výpočet číselné hodnoty konstanty B a podobným způsobem vypočítat i číselnou hodnotu konstanty A.

Při výpočtu číselné hodnoty konstanty C dodržujeme zásadu volby teplot a jim příslušných tlaků sytých par tak, aby rozdíly teplot byly zatíženy minimální relativní chybou, tj., aby jejich hodnoty byly maximální, protože rozdíly teplot jsou násobeny vysokými hodnotami teplot, zvláště pak u verzí počítajících s absolutními teplotami. Proto usilujeme o měření v nejširším intervalu okrajových teplot a počítáme s teplotami ve °C. Hodnoty konstant C, B a A zaokrouhlujeme až po výpočtu konstant A na 4 platná místa, abychom při doporučeném postupu jejich výpočtu nehromadili chyby vyplývající z předčasného zaokrouhlování hodnot konstant C a B.

Aby byly členy pravé strany linearizované Augustovy rovnice sčítatelné, musí mít stejnou jednotku. Proto musí mít konstanta b jednotku [K]. Podobně musí mít konstanty B a C v Antoineově rovnici jednotku [°C] dosazujeme -li teploty ve °C a [K] dosazujeme-li teploty v kelvinech.

Konstant Antoineovy rovnice můžeme použít k výpočtu ΔH_v- molárního a Δh_v- měrného výparného tepla kapaliny o molární hmotnost M úpravou Clausiovy-Clapeyronovy rovnice a dosazením za ln (p_1/p_2):

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_v}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \text{ odkud } \Delta H_v = \frac{\ln\frac{p_1}{p_2}\cdot R}{\frac{T_1-T_2}{T_1 T_2}} = \frac{\ln\frac{p_1}{p_2}\cdot R\cdot T_1\cdot T_2}{T_1-T_2}$$

$$\text{a } \Delta h_v = \frac{\ln\frac{p_1}{p_2}\cdot R\cdot T_1\cdot T_2}{M\,.\,(T_1-T_2)}$$

Z Antoineovy rovnice je

$$\ln p_1 = A-\frac{B}{T_1+C}\;,\; \ln p_2 = A-\frac{B}{T_2+C} \text{ a } \ln\frac{\mathrm{p}_1}{\mathrm{p}_2} = B\cdot\left(\frac{1}{T_2+C}-\frac{1}{T_1+C}\right)$$

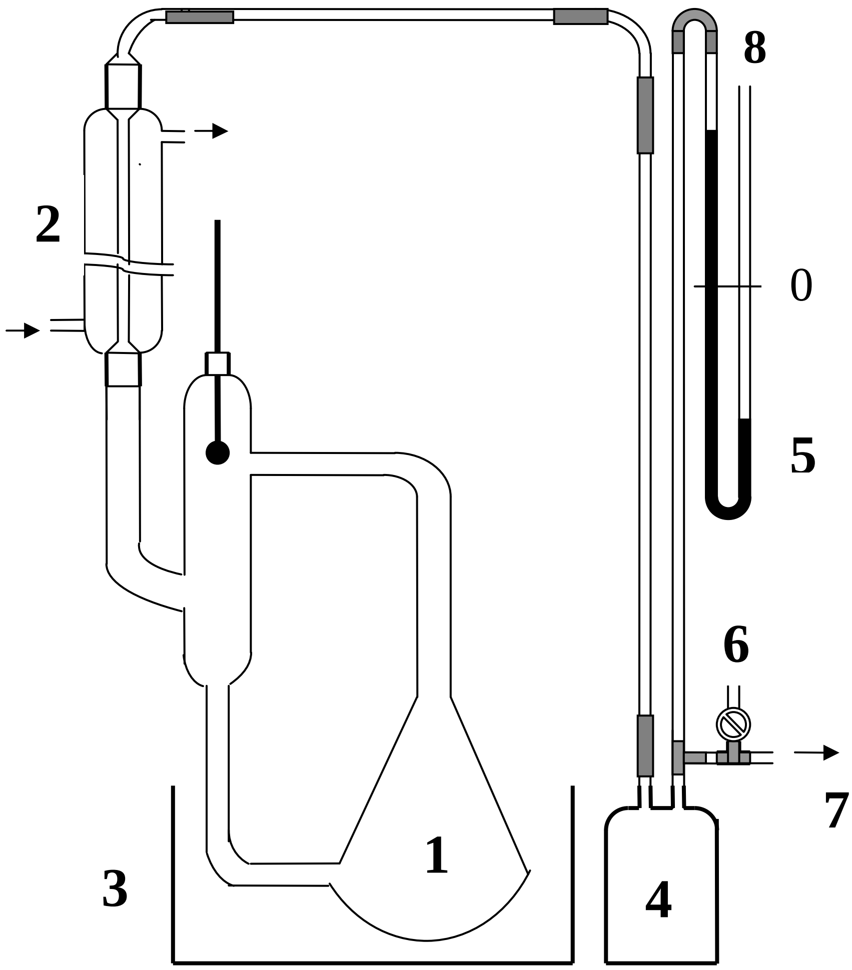
Dosazením do předchozích rovnic a úpravami dostaneme

$$\Delta H_v = \frac{B\cdot R\cdot T_1\cdot T_2}{(T_1+C)\cdot(T_2+C)} \text{ a } \Delta h_v = \frac{B\cdot R\cdot T_1\cdot T_2}{M\cdot(T_1+C)\cdot(T_2+C)}$$

Pro výpočet molárního měrného výparného tepla však musíme vypočítat hodnoty konstant v kelvinech a proto musíme použít pro jejich výpočet Antoineovy rovnice ve verzi s absolutními teplotami.

Protože výparné teplo závisí na teplotě, je třeba do shora uvedených rovnic dosazovat za teploty T_1, T_2: $T_1 = T_2 = T$, kde T je absolutní teplota, pro kterou platí jí příslušné hodnoty výparných tepel ΔH_v^T ,Δh_v^T .

Sestava aparatury:



1 - ebuliometr, 2- kondenzátor a chladič, 3- vodní lázeň, 4- pojistná láhev, 5- U-manometr plněný rtutí, 6- kohout nebo tlačka regulace podtlaku, 7- připojení vývěvy, 8- pryžové hadičky

Postup při měření:

Odečteme a zapíšeme teplotu a rozdíl výšek hladin rtuti h_{at} (mm) na rtuťovém barometru. Závislost tlaku syté páry na teplotě stanovíme nejsnáze na aparatuře sestavené podle shora uvedeného obrázku. Świętoslawského ebuliometr (1) s varnými kamínky ponořený do vodní termostatické lázně (3) naplníme až po hrdlo měřenou kapalinou.

Při měření na sestavené aparatuře chráníme obličej obličejovými štíty před možným nebezpečím imploze.

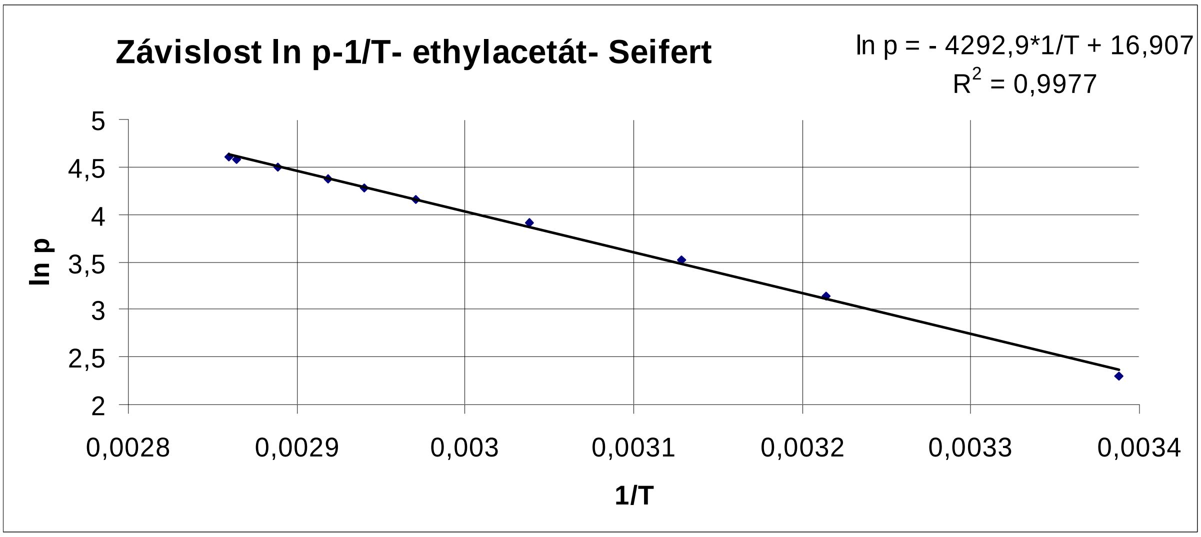
Pak úplně uzavřeme kohout nebo tlačku regulace podtlaku (6), uvedeme do chodu vývěvu, sledujeme rozdíl výšek rtuti v U-manometru (5) a občas poklepeme držákem tyč , na které je upevněna aparatura, abychom předešli utajenému varu, ke kterému někdy dochází, i když jsou do baňky ebuliometru vhozeny varné kamínky.

Jakmile dojde k varu, pootevřeme kohout nebo tlačku (6) regulace podtlaku, abychom právě udrželi teplotu vroucí kapaliny na teplotě lázně vyrovnané s teplotou laboratoře. Počkáme na ustálení teploty varu a podtlaku, odečteme a zapíšeme teplotu varu *t* (°C) a rozdíl výšek hladin rtuti h_m (mm) v U- manometru. Nedojde-li k varu ani při maximálním podtlaku vyvozeném vývěvou, začneme pozvolna zahřívat vodní lázeň za stálého poklepávání tyče stojanu dokud nedosáhneme varu kapaliny. Odečteme teplotu varu a rozdíl výšek hladin rtuti v U-manometru. Pak pootevřeme tlačku nebo kohout regulace podtlaku a zvýšíme teplotu lázně asi o 5 °C a přivíráním tlačky nebo kohoutu 6 opatrně zvyšujeme podtlak až do dosažení teploty varu. Zapíšeme odečtené hodnoty teploty a rozdílu výšek hladin rtuti v U-manometru a pokračujeme v měření postupným zvyšováním teploty po intervalech asi 5 °C a snižováním podtlaku až do dosažení nulového podtlaku. Pak můžeme měřit dál postupným ochlazováním lázně a měřením rozdílu výšek hladin v U-manometru až do dosažení teploty varu při laboratorní teplotě nebo při maximálním podtlaku vyvozeném vývěvou.

Vyhodnocení výsledků měření:

Naměřené a vypočtené hodnoty zapíšeme do tabulky např. podle vzoru a grafem znázorníme linearizovanou závislost tlaku sytých par na teplotě podle Augustovy rovnice:

č.m.	t/℃	h-m/mm Hg	2h-m/mm Hg	h-at/mm Hg	Δh=E2-D	p/kPa	1/T	ln p
1	22	340	680	755	75	9,962791	0,003388	2,298857
2	38	290	580	t=22℃	175	23,24651	0,003214	3,146155
3	46,5	250	500	ρHg=13541	255	33,87349	0,003128	3,522633
4	56	189	378	kg/m3	377	50,07963	0,003038	3,913614
5	63,5	136	272		483	64,16037	0,00297	4,161386
6	67	107	214		541	71,86493	0,00294	4,274788
7	69,5	79	158		597	79,30381	0,002918	4,373286
8	73	40	80		675	89,66512	0,002889	4,496082
9	76	10	20		735	97,63535	0,002864	4,58124
10	76,5	0	0		755	100,2921	0,00286	4,608087

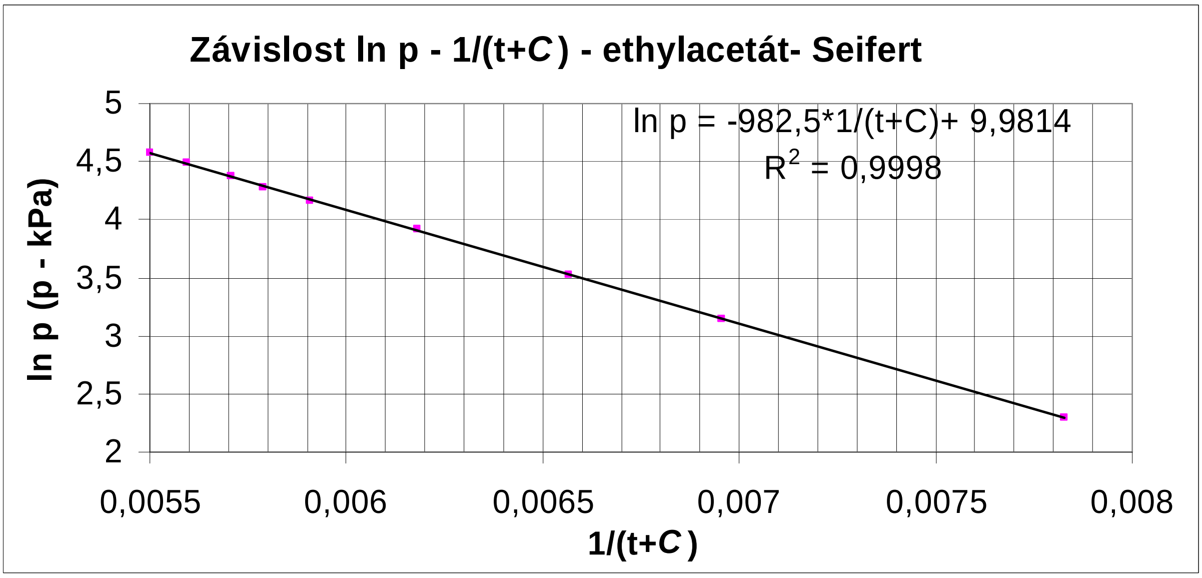


Shora uvedeným postupem vypočteme hodnoty konstant *C*,*B* a *A* a graficky vyjádříme Antoineovu rovnici:

č.m.	t/°C	p/kPa	a/°C	b/°C	b*t2	a*t3	***C*/°C**
1	22	9,963	77,60190649	87,1961488	4882,984	5897,745	105,7677
2	56	50,08					
3	76	97,64					

t/°C	lnp	1/(t+ ***C***)
22	2,298857	0,00782671
38	3,146155	0,00695567
46,5	3,522633	0,00656738
56	3,913614	0,00618171
63,5	4,161386	0,0059078
67	4,274788	0,00578812
69,5	4,373286	0,00570556
73	4,496082	0,00559385
76	4,58124	0,00550153

Po výpočtu konstant *B* a *A* zaokrouhlíme jejich hodnoty: *A* = 9,982, *B* = 981,6 °C a *C* = 105,8 °C, vypočteme hodnoty 1/(t+*C*) a nakreslíme graf podle linearizované Antoineovy rovnice:



Z grafů odečteme hodnoty konstant Augustovy a = 19,91, b = 4 293 K a Antoineovy rovnice A = 9,981 a B = 982,5 °C.

Diskuse výsledků:

Platnost obou rovnic byla úspěšně ověřena. Rozdíl hodnot konstant A a B vypočtených a odečtených z grafu je zřejmě způsoben tím, že k jejich výpočtu bylo použito pouze tří vybraných hodnot, zatímco z grafu byly odečteny jejich hodnoty ze všech naměřených, avšak s použitím vypočtené hodnoty konstanty C. Hodnoty vypočtené a odečtené z grafu jsou ve velmi dobré shodě. Při volbě jiné trojice výchozích hodnot pro výpočet těchto konstant bychom dospěli k jiným výsledkům a k jiné shodě.

Hodnoty konstant uváděné v tabulkách Vohlídal a kol.:Chemické a analytické tabulky, Grada Publ.2001 pro ethylacetát: A = 6,227, B = 1245 a C = 217,9 pro teploty t ve °C a log p s tlaky p v kPa a v tabulkách Ing. Holeček, Csc.:Chemicko-inženýrské tabulky ,VŠChT 2001: A = 14,14, B = 2791 a C = - 57,15 pro teploty T v kelvinech a ln p s tlaky p v kPa a teplotní interval 260 K až 385 K. Aby byly hodnoty konstant zjištěné z experimentálních výsledků srovnatelné s tabelovanými, musíme hodnoty přirozených logaritmů přepočítat na dekadické násobením hodnotou log e = 0,4343:

$$\log p = 0{,}4343 \ln p = 0{,}4343(A - B/(t+C))$$

Rozdílná hodnota konstanty C oproti hodnotě ve Vohlídalových tabulkách ovlivňuje výpočet konstant B a A, které jsou rovněž rozdílné. Záporná hodnota konstanty C v Chemicko-inženýrských tabulkách je způsobená dosazováním teplot v kelvinech a podstatně širším teplotním intervalem platnosti hodnot.

Použijeme-li k výpočtům hodnot ln p experimentálně zjištěných nebo tabelovaných hodnot, dostaneme prakticky stejné výsledky, lépe však pro užší teplotní interval, ve kterém měříme, vyhovují hodnoty vypočtené z experimentálních dat, pokud byly správně změřeny.

Z průběhu grafů je zřejmá dobrá práce experimentátorů.

Příloha:

Tabulky a grafy jsou uvedeny v předchozím odstavci.

***Kontrolní otázky*:**

1) Napište rovnice vyjadřující závislost tlaku sytých par kapaliny na teplotě a) v exponenciálním, b) v linearizovaném tvaru.

2) Jak zjistíte hodnoty konstant a a b Augustovy rovnice ? Jaké jsou jejich jednotky?

3) Jak zjistíte hodnoty konstant *A*, *B* a *C* Antoineovy rovnice ? Jaké jsou jejich jednotky?

4) Čím jsou způsobeny rozdíly v hodnotách konstant *A*, *B* a *C* Antoineovy rovnice zjištěné výpočtem a odečítáním z grafu ?

5) Lze tyto rozdíly eliminovat ? Jestli ano, tedy jak ?

6) Mají hodnoty konstant rovnic vyjadřujících závislost tlaku sytých par na teplotě praktický význam ? Jestli ano, tedy jaký ?

7) Konkretizujte význam těchto konstant např. při výpočtu teplot varu ideálních směsí.

8) Jak byste zjistili teplotu varu ideální binární směsi za a) atmosférického, b) jiného daného tlaku ?

9) Jak využijete hodnot konstant Antoineovy rovnice k výpočtu hodnot molárního a měrného výparného tepla kapaliny?