

3c Určení výparného tepla ze závislosti tlaku par kapaliny na teplotě



Závislost tlaku nasycených par p čistých kapalných látek na teplotě lze vyjádřit Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí v diferenciálním tvaru:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \quad (3.1.)$$

kde molární výparné teplo je závislé na teplotě. Jestliže je však sledovaný teplotní interval malý ($< 5^\circ\text{C}$), můžeme závislost ΔH_V na teplotě zanedbat, rovnice (3.1.), zaintegrovat a používat vztah:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.2.)$$

Vztah mezi p a T varu kapalin je také často popisován empirickou rovnicí

$$\ln p = A/T + C \quad (3.3.)$$

Mají-li látky A a B příbuznou chemickou strukturu, bývá poměr jejich výparných tepel $\Delta H_V^A/\Delta H_V^B$ konstantní v poměrně širokém teplotním rozmezí. Za tohoto předpokladu dostaneme s využitím rovnice (3.1.) vztah:

$$\ln p_B = \frac{\Delta H_V^A}{\Delta H_V^B} \ln p_A + C' \quad (3.4.)$$

kde C' je konstanta. Tato rovnice je podkladem Coxova-Othmerova diagramu.



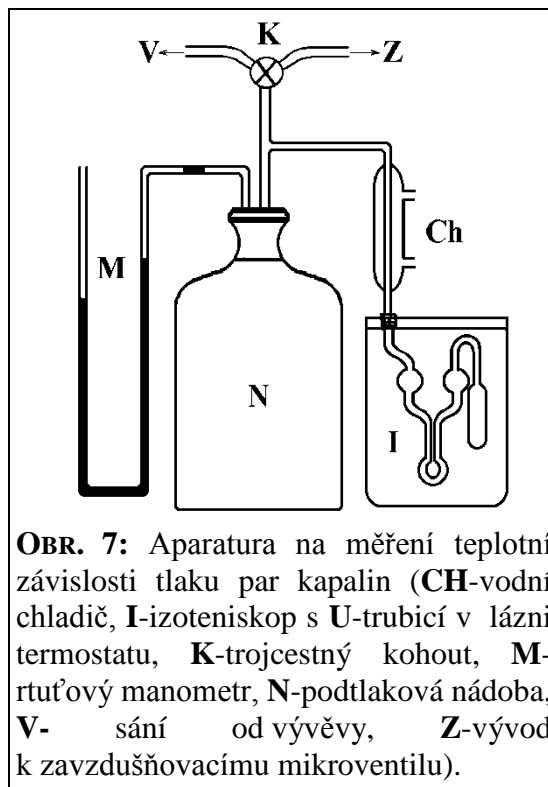
ÚKOL: Stanovte závislost tlaku par alkoholů na teplotě jejich varu včetně změn molárního výparného tepla v sledovaném teplotním intervalu. Pro každý alkohol určete konstanty A a C empirické rovnice (3.3.) a sestrojte Coxův-Othmerův diagram.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Aparatura dle **OBR. 7**. Rotační olejová vývěva, vodní termostat s měřením teploty o přesnosti $0,1^\circ\text{C}$. Methanol, ethanol, propanol.



POSTUP: Sestavíme aparaturu podle **OBR. 7**. Pokud není izoteniskop naplněn, naplníme do něj čistý methanol (ethanol či propanol) tak, aby válcová nádoba byla naplněna ze dvou třetin. Alkohol naléváme do U -trubice pipetou a opakovaným nakláněním ji vpravíme do válcovité části. Poslední podíl ponecháme v U trubici, kde bude sloužit jako indikátor přetlaku. Dle **OBR. 7** nasadíme izoteniskop na zpětný chladič Ch . Pustíme vodu do chladiče. Termostat naplníme co nejstudenější vodou a nastavíme regulaci teploty na výchozí teplotu lázně (tj. cca 15°C). Vývěvou snížíme tlak v aparatuře natolik, až začne alkohol vřít (živý proud bublinek prochází U -trubicí). Jakmile dosáhneme varu, kohoutem K spojíme nádobu N se zavzdušňovacím mikroventilem Z , který musí být uzavřený. Pak trojcestný kohout mezi vývěvou a aparaturou otočíme do polohy, kdy vývěva nasává vzduch z laboratoře (v tomto režimu lze vývěvu vypnout). Ponecháme sledovaný alkohol vřít asi 2 minuty,



OBR. 7: Aparatura na měření teplotní závislosti tlaku par kapalin (**Ch**-vodní chladič, **I**-izoteniskop s U -trubicí v lázni termostatu, **K**-trojcestný kohout, **M**-rtuťový manometr, **N**-podtlaková nádoba, **V**-sání od vývěvy, **Z**-vývod k zavzdušňovacímu mikroventilu).

abychom odstranili vzduch z válcovité části izoteniskopu. Pak mikroventilem připouštíme do podtlakové aparatury vzduch. Jakmile se hladiny v U trubici izoteniskopu vyrovnají, zaznamenáme přesně teplotu a rozdíl hladin rtuti v manometru M (na $0,3\text{ mm}$ přesně).

Další měření provádíme tak, že zvýšíme teplotu lázně v termostatu (pro metanol asi o 5°C , pro metanol asi o 4°C , pro propanol asi o 3°C) a stejným způsobem jako u předcházejícího dílčího měření zjistíme rovnovážný tlak par alkoholu za nové vyšší teploty. Takto postupujeme až k teplotě limitované parametry termostatu (cca 60°C).

Měření dalšího alkoholu provedeme tak, že aparaturu zavzdušníme, termostat vypneme a pro urychlení práce vyměníme vodu v termostatu za studenou. Nahradíme stávající isoteniskop za jiný s dalším alkoholem a měření alkoholu opakujeme dle předchozích instrukcí.



DŮLEŽITÉ: Nezapomeneme změřit tlak v laboratoři na laboratorním barometru. Naměřený rozdíl mezi laboratorním tlakem a tlakem manometru M je tlakem nasycených par nad měřeným alkoholem. Tabelovaná výparná tepla a závislost tlaku nasycených par vody vyhledejte v tabulkové příloze.



PROTOKOL: Laboratorní tlak. **TABULKA 1:** pro každý měřený alkohol: rovnovážné tlaky p (v torr a Pa) a teploty T (v $^\circ\text{C}$ a K), hodnoty $\ln(p)$, $1/T$ (K^{-1}) a pro jednotlivé 5-3 stupňové intervaly ΔH_V (J.mol^{-1}) vypočtené s použitím rovnice (3.2.). **SPOLEČNÝ GRAF 1:** pro všechny alkoholy: závislost tlaku par $\ln(p)$ na hodnotách $1/T$ za teploty varu. **TABULKA 2:** pro každý alkohol: tabelované výparné teplo a teplota varu za standardního tlaku, stanovené konstanty A a C v rovnici (3.4.), průměrná hodnota výparného tepla alkoholů včetně chyby, extrapolací zjištěná teplota varu alkoholů za standardního tlaku vypočtená s použitím konstant A a C . **TABULKA 3:** pro teploty v intervalu $0-100^\circ\text{C}$ (po 5°C) hodnota $\ln(p_A)$ (viz vztah (3.4.) pro vodu dle tabulkové přílohy a hodnota $\ln(p_B)$ tlaku par alkoholů vypočtený s použitím jejich konstant A a C . **SPOLEČNÝ GRAF 2:** Pro každý alkohol závislost $\ln(p_B)$ na $\ln(p_A)$ vody proložená lineární závislostí a doplněná hodnotu poměru výparných tepel $\frac{\Delta H_V^A}{\Delta H_V^B}$.