Január 1950
Ročník IV. CHEMICKÉ ZVESTI č. 1.

Termodynamický výpočet teploty normálneho kyslíko-acetylénového plameňa

BLAHOSLAV STEHLÍK

Sváráč, ktorý sa zaujíma o teplotu kyslíko-acetylénového plameňa, siahne po príručke D. Séériana „Étude des flammes de soudure".[1]) Princíp termodynamického výpočtu teploty plameňa sa tu opisuje takto: Teplo Q uvoľnené spaľovaním sa rovná teplu prijatému složkami plameňa pri ich zohriatí z 0^0 na $T°K$. Keď tepelná kapacita složiek plameňa je $\Sigma(C_p^1 x)$, teplota plameňa je daná vzťahom

$$T = \frac{Q}{\Sigma(C_p^T x)}$$

Na jadre normálneho kyslíko-acetylénového plameňa prebieha reakcia

$$C_2H_2 + O_2 = 2\ CO + H_2 + 106.500\ cal.$$

pri čom vodík čiastočne disociuje:

$$H_2 \rightleftarrows 2\ H - 107.500\ cal.$$

Keď disociačný stupeň vodíka pri teplote T je α, platí vzťah

$$106.500 - 107.000\ \alpha = T\ [2\ C_{CO}^T + (1-\alpha)\ C_{H_2}^T + 2\alpha\ C_H^T].$$

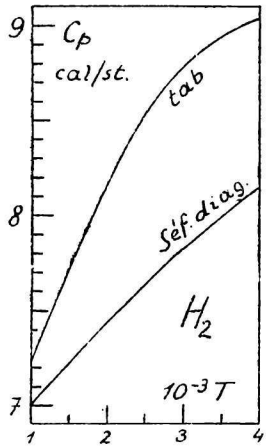
Teplota T sa nájde skusmo. Vyhovuje hodnota $T = 3250°K$, pri ktorej $\alpha = 0{,}28$, $Q = 76.540$ cal a $\Sigma(C_p^T x) = 23{,}5$ *cal*/stup.

Proti Séérianovmu výkladu treba vzniesť niekoľko námietok, keď si uvedomíme toto: Premena počiatočných látok (t. j. smesi $C_2H_2 + O_2$), ktoré sa vháňajú do horáka pri teplo e T_1, na látky konečné (t. j. smes $2\ CO + (1-\alpha)\ H_2 + 2\alpha H$), ktoré majú teplotu plameňa T_2, nezávisí podľa Lomonosovovho zákona o zachovaní energie na ceste, ktorou zmena prebehla.. Možno si ju preto myšlienkove rozložiť na dva deje: Reakcia prebehne vopred izotermne pri teplote T_1 a potom sa vyvinutým reakčným teplom zohrejú konečné látky z teploty T_1 na teplotu T_2. Teplota plameňa je teda daná vzťahom

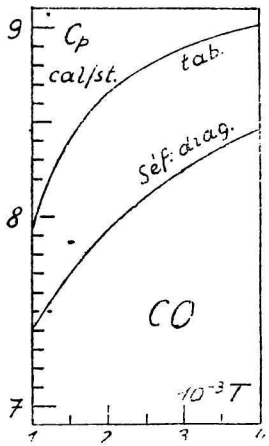
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} [\Sigma\ C_p\ x)].\ dT.$$

1. Nie je správne počítať so zohrievaním složiek plameňa od $0°K$, ale od teploty T_1, pri ktorej sa plyny vháňajú do horáka.

2. Nie je správne počítať s tepelnou kapacitou složiek plameňa pri teplote plameňa T, ale s jej závislosťou na teplote pri celom zohrievaní. Ostatne ani sám Séférian sa svojho výkladu nedrží. Používa totiž diagram závislosti C_p na T, ktorý nesúhlasí s hodnotami uvedenými v tabuľke (viď obr. 1 a 2). Ako prišiel k nesprávne označenému diagramu, nie je jasné.



Obr. 1.



Obr. 2.

3. Nie je uvedené, pre ktorú teplotu platia hodnoty reakčných tepiel. *E. B. Millard*[2]) uvádza tieto tvorné teplá merané pri konštantnom tlaku a pri 298°K: CO má 26.390 *cal* a C_2H_2 má —54.230 *cal*. Z toho tepelné zafarbenie reakcie

$$C_2H_2 + O_2 = 2\ CO + H_2$$

je podľa Hessovho zákona

$$W_{298} = 54.230 + 2 \times 26.390 = 107.010\ cal.$$

Disociačné teplo vodíka prekontrolujeme výpočtom z disociačných konštant K_1 a K_2, ktoré platia pri teplotách T_1 a T_2, podľa vzťahu

$$W_p = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{T_2 - T_1} RT_1T_2,$$

ktorý sa odvodzuje z rovnice reakčnej izobáry

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{RT^2},$$

kde R je plynová konštanta. Keď pri $T_1 = 3000°K$ je $\log K_1 = -1{,}390$ a pri $T_2 = 3400°K$ je $\log K_2 = -0{,}463$, potom pri priemernej teplote 3200°K je

$$W_{3200} = \frac{(-0{,}463 + 1{,}390) \cdot 2{,}30}{3400 - 3200} \quad 1{,}986 \quad 3400 \quad 3200 =$$

$$= 108.00\ cal.$$

Séférian použil zrejme prvé reakčné teplo pri zvyčajnej teplote a druhé pri teplote vysokej, čo nie je správne.

4. Disociačný stupeň vodíka pri 3250°K nie je 0,28, ale 0,30, ako vypočítame neskoršie.

5. Keby bolo $\alpha = 0{,}28$, bola by tepelná kapacita složiek plameňa podľa diagramu závislosti C_p na T $\Sigma (C_p\ x) = 2 \times 8{,}29 + 0{,}72 \times 7{,}90 + 0{,}28 \times 2 \times 4{,}97 = 25{,}0$ a nie 23,5 *cal*/stup. Potom by pre teplotu plameňa vyšla hodnota 76.540 : 25 = 3060°K. S hodnotou $\alpha = 0{,}30$ bolo by $Q = 106.500 - 107.000 \times 0{,}3 = 74.400$, $\Sigma (C_p\ x) = 25{,}0$ a $T = 2980°K$. Podľa toho by sa zdalo, že teplota $T = 3250°K$ nevyhovuje. Pretože však táto hodnota, ako sa ukáže novým výpočtom z daných čísel, je v podstate správna, vidno, že diagram závislosti C_p na T je chybný.

Nový výpočet.

Teplotu plameňa vypočítame vopred za predpokladu, že do horáka vstupujú plyny pri teplote 0°C. Pritom vykonáme súbežne tri výpočty, pri ktorých použijeme

I. iba Séférianove číselné dáta,

II. správnejšie hodnoty pre reakčné teplá,

III. okrem toho aj novšie hodnoty pre disociačné konštanty vodíka, ktoré uvádza E. Justi.[3])

Pretože tabuľka molárnych tepiel prevzatá Séférianom od H. E. Johnstona a C. O. Dawsona[5]), súhlasí s hodnotami vypočítanými zo špecifických tepiel c_p, ktoré uvádza E. Justi[4]), podľa vzťahu $C_p = M.c_p$, kde M je molekulová váha plynu, môžeme používať Justiho tabuľky pre špecifickú entalpiu i_0 definovanú vzťahom

$$i_0 = \int_0^t c_p \, dt.$$

Molárna entalpia $I_0 = Mi_0$.

Tepelné zafarbenie okysličovania C_2H_2 pri konštantnom tlaku a pri 273°K je podľa Kirchhoffovho zákona

$$W_{273} = W_{298} - \int_{273}^{293} (C_{C_2H_2} + C_{O_2} - 2C_{CO} - C_{H_2}) . dT =$$

$$= 107.010 + 260 + 160 - 240 - 80 = 106.990 \doteq 107.000 \ cal.$$

Pre hypotetické disociačné teplo vodíka pri tlaku 1 atm. a pri 0°K uvádza E. Justi hodnotu $W_0 = -102.600$ cal. Z toho

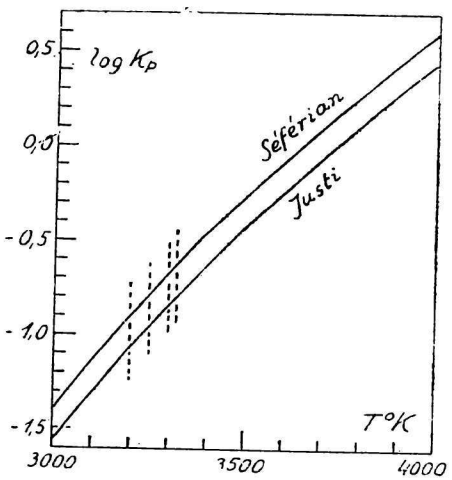
$$W_{273} = W_0 + \int_0^{273} (C_{H_2} - 2C_H) . dT =$$

$$= -102.600 + 1500 - 2700 = 103.800 \ cal.$$

Tabuľka I.

Teplá v *kcal*.

	T	K_p	α	$2I_{o(CO)}$	$(1-\alpha).I_{o(H_2)}$	$2\alpha I_{o(H)}$	Q_2	Q_1
I	3200	0,127	0,271	48,63	16,75	7,87	73,35	77,32
II								78,83
	3250	0,163	0,299	49,63	16.52	8,85	74,90	74,33
								75,54
	3330	0,216	0,345	50,62	15,85	10,24	76,51	69,90
								71,67
III	3200	0,087	0,233	48,63	17,73	6.74	73,10	82,86
	3250	0,112	0,260	49,53	17,44	7,70	74,67	79,97
	3300	0,149	0,291	50 42	17,19	8,56	76,17	76,86
	3320	0,159	0,302	50,76	16,89	9,15	76,80	75,60



Obr. 3.

Ďalšie výpočty uvedené v tab. I. sa obmedzujú na teploty 3200°, 3250°, 3300° a prípadne aj 3320°K. Z diagramu závislosti Séférianových i Justiho hodnôt log K_p na T (obr. 3) zistíme hodnoty K_p a z nich disociačný stupeň vodíka pri celkovom tlaku 1 atm. Pretože smes plynov v plameni obsahuje 2 objemy CO, $1-\alpha$ objemu H_2 a 2α objemu H v celkovom objeme $2 + (1-a) + 2\alpha = 3 + \alpha$, sú parciálne tlaky (v atmosférach).

$$p_{H} = \frac{2\alpha}{3+\alpha} \qquad p_{H_2} = \frac{1-\alpha}{3+\alpha}$$

Potom rovnovážna konštanta je

$$K_p = \frac{p_H^2}{p_{H_2}} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)\,(3+\alpha)}$$

Disociačný stupeň vypočítame teda riešením rovnice

$$(4 + K_p)\,\alpha^2 + 2\,K_p\,\alpha - 3\,K_p = 0,$$

t. j. dosadzovaním do vzťahu

$$\alpha = \frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 3\,K_p\,(4+K_p)}}{4 + K_p}$$

Z entalpií i_0 složiek plameňa vypočítame teplo potrebné na ich zohriatie od 273°K do zvolených teplôt:

$$Q_1 = 2\,I_{o\,(CO)} + (1-\alpha)\,I_{o\,(H_2)} + 2\,\alpha\,I_{o\,(H)}$$

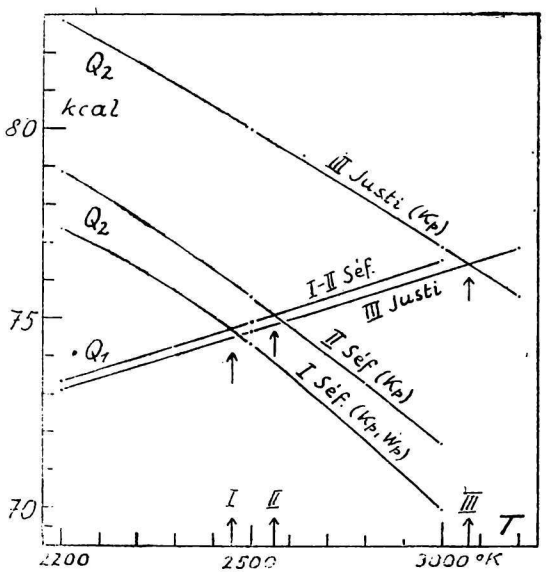
Teplo uvoľnené reakciou pri 273°K vypočítame podľa vzťahu

$$Q_2 = 107.000 - 103.800\,\alpha$$

v prípadoch II) a III) a pre porovnanie tiež podľa vzťahu

$$Q_2 = 106.500 - 107.000\,\alpha$$

v prípade I). Z diagramu závislosti Q_1 a Q_2 na T (obr. 4) vyhľadáme napokon teplotu, ktorá je charakterizovaná rovnosťou $Q_1 = Q_2$, t. j. priesečníkom obidvoch kriviek. Je to:



Obr. 4.

I. 3245°K zo Séférianových dát,

II. 3256°K pri použití správnejších hodnôt pre reakčné teplá a

III. 3307°K s Justiho hodnotami Kp pre disociáciu H_2.

Je pozoruhodné, 1) že Séférian cez všetky počtové chyby trafil dobre teplotu plameňa a 2) že výpočet teploty je značne závislý na znalosti Kp pre H_2.

Položme si ďalšiu otázku: Aká bude teplota plameňa, keď sa do horáka vháňajú plyny pri teplote t°C? Podľa zákona o zachovaní energie možno si dej rozložiť myšlienkove tak, že počiatočné látky vopred ochladíme na 0°C a potom pripojíme úlohu, ktorú sme už vyriešili.

Počítajme vopred s počiatočnou teplotou 1°C. Keď C_2H_2 má podľa Justiho v blízkosti 0°C špecifické teplo 0,40 *cal*/stup. a O_2 má 0,235 *cal*/stup., potom ochladením $C_2H_2 + O_2$ o 1° získame teplo

$$0{,}46 \,.\, 26 + 0{,}233 \quad 32 = 18 \; cal.$$

Spolu s teplom, ktoré sa uvoľní reakciou pri 0°C, je to $Q_1 + 18$. Toto teplo sa rovná teplu Q_2, ktoré sa spotrebuje na zohriatí konečných látok z 0°C na teplotu plameňa. Závislosti Q_1 a Q_2 na T sú v menšom rozsahu teplôt prakticky lineárne a dajú sa písať všeobecným tvarom

$$Q_1 = k_1 \, T + q_1$$
$$Q_2 = k_2 T + q_2,$$

kde k_1 a k_2 sú smernice priamok a q_1 a q_2 ich úseky na ose Q. Pre ich priesečník platí vzťah.

$$T = \frac{q_1 - q_2}{k_2 - k_1}$$

Keď počiatočné látky majú teplotu 1°C, sú hodnoty Q_1 o 18 *cal* zvýšené:

$$Q_1 = k_1 T + q_1 + 18.$$

Pre ich priesečník s priamkou

$$Q_2 = k_2 T + q_2$$

platí vzťah

$$T = \frac{q_1 - q_2 + 18}{k_2 - k_1}$$

Zvýšenie teploty počiatočných látok z 0° na 1°C sa teda prejaví vo zvýšení teploty plameňa o hodnotu

$$\Delta T = \frac{18}{k_2 - k_1}$$

Keď teplota počiatočných látok je t°C, je zvýšenie teploty plameňa

$$\Delta T = \frac{18}{k_2 - k_1} \, t.$$

Pri použití Séférianových hodnôt *Kp* je

$$k_1 = \frac{71.670 - 75.540}{3300 - 3250} = -79,$$

$$k_2 = \frac{76.500 - 74.900}{3300 - 3250} = 32,$$

$$\Delta T = \frac{18}{32 + 79} = 0{,}17,$$

$$T = 3256 + 0{,}17\ t.$$

Pri použití Justiho hodnôt *Kp* je

$$k_1 = \frac{76.860 - 75.600}{3320 - 330} = -63,$$

$$k_2 = \frac{76.800 - 76.170}{3320 - 3300} = 32,$$

$$\Delta T = \frac{18}{32 + 63} = 0{,}19,$$

$$T = 3037 + 0{,}19\ t.$$

Séférianov prehľad doterajších meraní je doplnený v tab. II.

Tabuľka II.

Metóda	Autor	Plameň $T^{\circ}K$	Složenie plam. % CO	H_2	H
exp.	Henning a Tingwaldt[6])	3390			
	Séférian[1])	3185			
poč.	Montagne[7])	3287	60	20	20
	R band[8])	3150	62	23,5	14,5
	Séférian[1])	3250	61	22	17
	Stehlík	3307+ +0,19 t	61	21	18

Súhrn

Termodynamický výpočet teploty normálneho kyslíko-acetylénového plameňa podaný D.Séférianom [1]) sa podrobil kritike. Výpočet s novšími číselnými dátami vedie k teplote plameňa

$$T = (3307 + 0{,}19\,t)^\circ\ K,$$

kde $t^\circ C$ je teplota plynov vháňaných do horáka.

Došlo 23. novembra 1949.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

S u m m a r

B. Stehlík: *Thermodynamic calculation of the temperature of the normal oxygen-acetylenic flame.*

D. Séférian's method of calculation has been discussed. Taking the recent numerical data the calculation gives for the temperature of the flame

$$T = (3307 + 0{,}79t)^\circ\ K,$$

where $t^\circ C$ is the initial temperature.

Received November 23, 1949.

Institute of Physical Chemistry.
Slovak Technical University,
Bratislava.

L i t e r a t ú r

1. *D.Séférian:* Étude des flammes de soudure. Paris. (Rok neuvedený).
2. *E. B. Millard:* Physical chemistry for colleges. Nový York a Londýn 1946. Str. 315.
3. *J. D'Ans, E. Lax:* Taschenbuch für Physiker und Chemiker Berlín 1943. Str. 853.
4. Ibid. str. 1054.
5. *H. E. Johnston, C. O. Dawson:* J. Amer Chem. Soc. *56*, 271, 1045 (1934).
6. *Henning, Tingwaldt:* Z. angew. Chem. *58*, 805 (1928).
7. *P. Montagne:* Disert., Paríž 1934.
8. *G. Ribaud:* C. R. *190*, 369 (1930.

Vitamín C v rozličných druhoch ovocia

FRANTIŠEK VALENTIN DANICA ŽUFFOVÁ

Askorbová kyselina — vitamín C — je v prírode najrozšírenejší vita-

Zvlášť hojne ho produkuje rastlinná ríša. Klasickým zdrojom tohto vitamínu sú pomaranče a citróny, hoci mnohé iné druhy ovocia alebo zeleniny majú ho oveľa viac.

Na stanovenie vitamínu C sa používa mnoho metód. Najužívanejšia je však metóda *Tillmansova,* pracujúca s 2,6- dichlórfenolindofenolom. Z ostatných treba spomenúť metódu *Martiniho* s metylénovou modrou. V novšom čase sa hojne používa metóda polarografická; v USA pracujú aj s dinitrofenylhydrazínom. Všetky tieto metódy sú založené na redukčných vlastnostiach l-askorbovej kyseliny. Na jej stanovenie bude preto viac či menej vhod-

každý redox-indikátor. Kyselina l-askorbová v kryštalickom stave je stála.