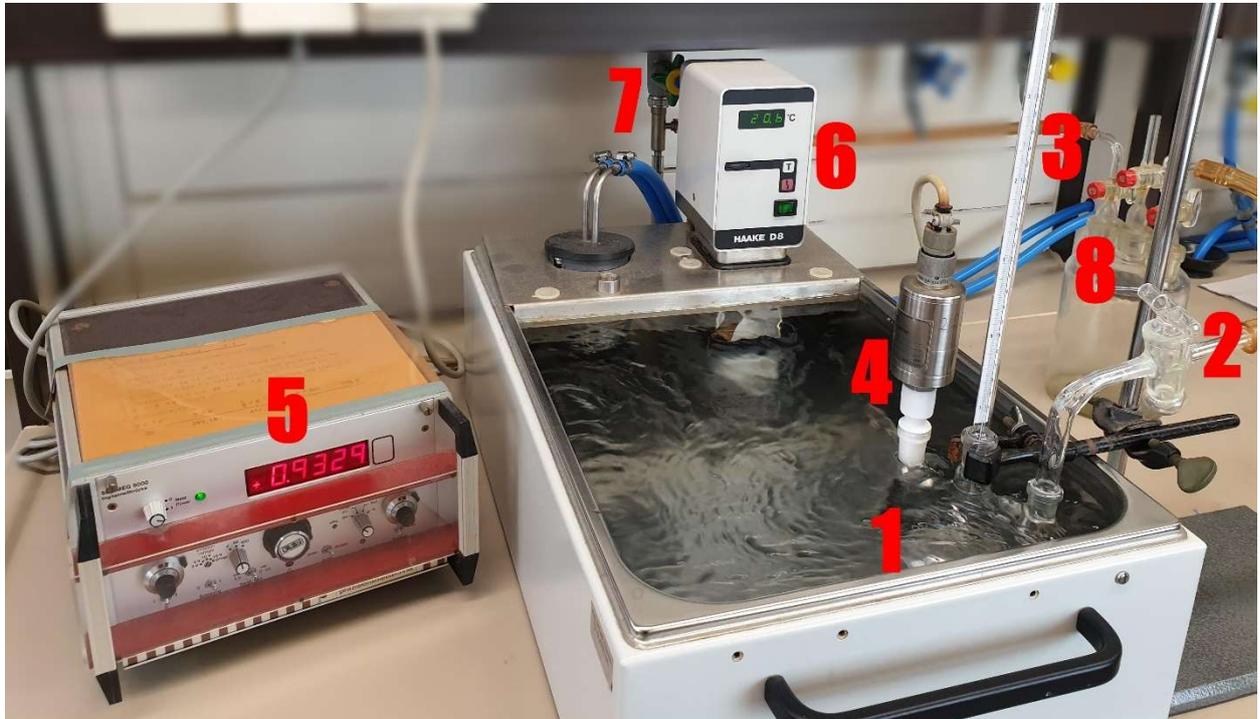


DAMPFDRUCK

EINER REINEN FLÜSSIGKEIT

1. Versuchsplatz



- 1 - Dreihalskolben mit der zu messenden Flüssigkeit im Wasserbad
- 2 – Hahn zum Be- und Entlüften des Dreihalskolbens
- 3 – Thermometer, befindet sich im Dreihalskolben und taucht in die zu messende Flüssigkeit ein
- 4 – Drucksensor, misst den Druck im Dreihalskolben
- 5 – Druckanzeige (bar), zeigt den Druck im Dreihalskolben an
- 6 – Thermostat, regelt die Wasserbadtemperatur und zeigt diese an
- 7 - Wasserstrahlpumpe
- 8 - Woulffsche Flasche

2. Allgemeines zum Versuch

Befindet sich eine reine Flüssigkeit in einem evakuierten Kolben, so werden Moleküle die flüssige Phase verlassen und in die Gasphase eintreten, und zwar solange, bis der Druck des Dampfes im Kolben einen definierten Wert erreicht hat, der nur von der Art der Flüssigkeit und von der Temperatur bestimmt ist. Diesen Druck nennt man **Dampfdruck**. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur an bis zum kritischen Punkt, an dem das Zweiphasen-System in eine homogene Phase übergeht.

Das **Gibbsche Phasengesetz** macht eine Aussage über die Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen, den sog. „**Freiheiten**“ (F) eines Systems, wenn die Zahl der Komponenten (C) und die Zahl der koexistierenden Phasen (P) gegeben sind:

Der in diesem Zusammenhang gelegentlich ebenfalls verwendete Begriff „**Freiheitsgrad**“ ist insofern missverständlich, als es sich nicht etwa um Möglichkeiten an Bewegung von Molekülen (Translation, Rotation, Schwingung) handelt (vgl. spezifische Wärme)

$$F + P = C + 2 \quad (1)$$

Betrachten wir z.B. eine reine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, d. h. ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen in einem Einkomponentensystem, so folgt aus der Phasenregel, dass das System in diesem Zustand über eine „**Freiheit**“ verfügt. Der Dampfdruck p einer reinen Substanz hängt folglich nur von der Temperatur T des Systems ab; d. h. es muss eine Funktion $p = f(T)$ existieren (**Dampfdruckkurve**).

Besteht Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase (') und der gasförmigen Phase ('') bei konstanten Werten von Druck und Temperatur, dann sind die molaren Freien Enthalpien \bar{G}' und \bar{G}'' beider Phasen gleich. Die molaren Freien Enthalpien sind bei Einstoff-Systemen gleich den chemischen Potentialen der reinen Komponenten. Stoffliches Gleichgewicht ist erreicht, wenn die **chemischen Potentiale** in beiden Phasen übereinstimmen.

Es folgt:

$$\bar{G}' = \bar{H}' - T\bar{S}' = \bar{G}'' = \bar{H}'' - T\bar{S}'' \quad (2)$$

\bar{H} = molare Enthalpie

\bar{S} = molare Entropie

T = Temperatur

Daraus folgt:

$$\bar{H}'' - \bar{H}' = \Delta\bar{H} = T(\bar{S}'' - \bar{S}') = T\Delta\bar{S} \quad (3)$$

Bei einer infinitesimal kleinen Änderung von Druck und Temperatur bei währendem Gleichgewicht gilt:

$$\bar{G}' + d\bar{G}' = \bar{G}'' + d\bar{G}''$$

da $\bar{G}' = \bar{G}''$, folgt

$$d\bar{G}' = d\bar{G}'' \quad (4)$$

Dafür können wir auch schreiben:

$$\begin{aligned} d\bar{G}' &= \left(\frac{\partial\bar{G}'}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\bar{G}'}{\partial p}\right)_T dp = \\ d\bar{G}'' &= \left(\frac{\partial\bar{G}''}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\bar{G}''}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \quad (5)$$

Mit

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \bar{V} \quad (6)$$

(\bar{V} = Molvolumen)

erhalten wir

$$-\bar{S}'dT + \bar{V}'dp = -\bar{S}''dT + \bar{V}''dp$$

bzw.

$$\Delta_V \bar{S} dT = \Delta_V \bar{V} dp \quad (7)$$

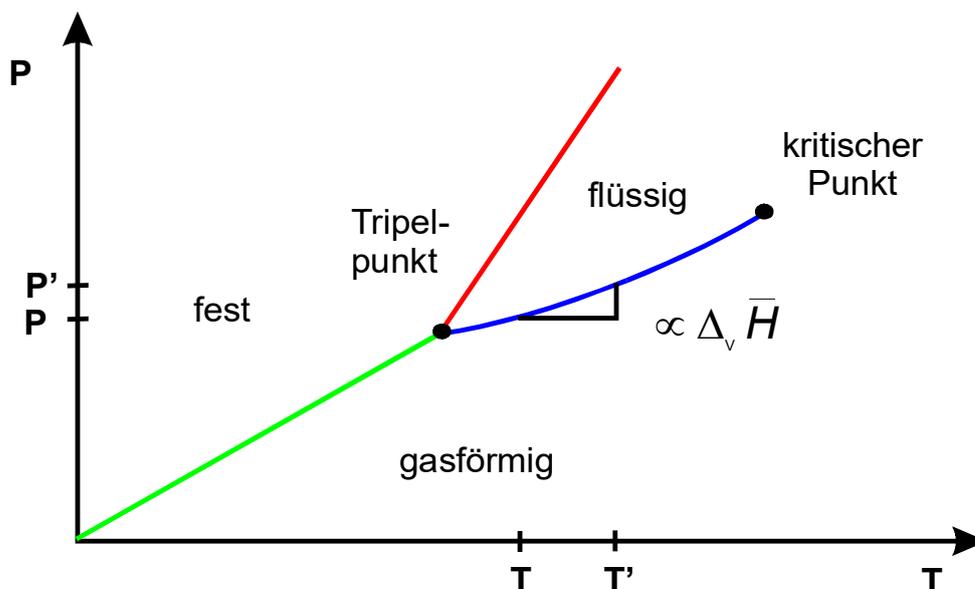
Daraus resultiert die **Clapeyronsche Gleichung**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V \bar{S}}{\Delta_V \bar{V}}$$

Dies ergibt mit Gleichung (3) die **Clausius-Clapeyronsche Gleichung**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V \bar{H}}{T \Delta_V \bar{V}} \quad (8)$$

Die Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur dp/dT hängt also von der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{H}$, der Temperatur und der Differenz der Molvolumina $\Delta_V \bar{V}$ zwischen Dampfphase und flüssiger Phase ab. Analoge Beziehungen gelten für die Gleichgewichte **fest - flüssig** und **fest - dampfförmig**.



In Gleichung (8) können wir in guter Näherung das Molvolumen \bar{V}' der Flüssigkeit gegenüber dem Molvolumen \bar{V}'' des Dampfes vernachlässigen. Beschränkt man sich auf geringe Dampfdrücke, dann kann man für das Molvolumen \bar{V}'' des Dampfes das ideale Gasgesetz annehmen:

$$p \cdot \bar{V} = R \cdot T \quad (9)$$

Damit geht Gleichung (8) über in

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_V \bar{H}}{RT^2} \cdot p \quad (10)$$

bzw. mit $\frac{dp}{p} = d \ln p$ und $\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$

$$d \ln p = -\frac{\Delta_V \bar{H}}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Beschränkt man sich auf kleine Temperaturbereiche, innerhalb derer man die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{H}$ als konstant ansehen kann, so folgt durch Integration von Gleichung (11):

$$\ln p = -\frac{\Delta_V \bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (12)$$

mit der Integrationskonstanten $C = \ln p^* + \frac{\Delta_V \bar{H}}{T^* R}$ p^*, T^* : Referenzzustand

Bei Gültigkeit der getroffenen Voraussetzungen (\bar{V}' klein gegen \bar{V}'' , ideales Gas) ist also der Logarithmus des Dampfdrucks umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur.

Beachten Sie:

Gleichung (12) ist streng genommen nicht korrekt, da man von dimensionsbehafteten Größen wie dem Druck keinen Logarithmus bilden kann. Gleichung (12) wird erst wieder korrekt, wenn man sie differenziert, es resultiert Gleichung (11). Besser als das unbestimmte Integral wie in Gleichung (12) ist das bestimmte Integral:

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_V \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (13)$$

Aus der Auftragung von $\ln(p/p^*)$ gegen $1/T$ erhält man die molare Verdampfungsenthalpie. Es stellt sich heraus, dass die verschiedenen zur Verfügung stehenden Substanzen eine sehr ähnliche Verdampfungsenthalpie haben. Das ist kein Zufall. Es kommen für diesen Versuch ja nur solche Flüssigkeiten in Frage, deren Siedepunkt über, aber nicht weit über der Zimmertemperatur liegt. Andernfalls ist der Dampfdruck so klein, dass die Messung mühsam wird. Sowohl der Siedepunkt, als auch die Verdampfungsenthalpie werden aber auf molekularer Ebene durch die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen bestimmt. Hoch-siedende Flüssigkeiten haben deshalb eine hohe Verdampfungsenthalpie und umgekehrt. Dieser Sachverhalt wird in der Troutonschen Regel konkretisiert, welcher besagt, dass der Quotient von $\Delta_V \bar{H}$ und der Siedetemperatur für viele Flüssigkeiten in etwa $85 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ beträgt.

3. Orientieren Sie sich über

- Thermodynamische Zustandsfunktionen
- Phasenumwandlungen
- Clausius - Clapeyronsche Gleichung
- Änderung der Zustandsfunktionen bei Phasenumwandlungen
- heterogene Gleichgewichte in Einkomponentensystemen ($p - T$ - Diagramme, Tripelpunkt, kritischer Punkt)
- Gibbsches Phasengesetz
- Energie im Vergleich zur thermischen Energie

4. Literatur

- Atkins P.W. „Physikalische Chemie“, 4. Aufl.
Kap. 4 Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe
Kap. 6.2.1 Die Dampfdruckabhängigkeit der Zusammensetzung
Kap. 6.2.2 Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung
- Wedler G. „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl.
Kap. 2.5 Phasengleichgewichte

5. Aufgabe

- a) Die Dampfdruckkurve der Versuchssubstanz ist zu bestimmen.
Für Aceton oder Methanol im Bereich von 20 °C bis 40 °C (in Schritten von 1 °C).
Für Ethanol oder Cyclohexan im Bereich von 20 °C bis 50 °C (in Schritten von 1 °C).
- b) Bestimmen Sie die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_v \bar{H}$ im Bereich der Versuchstemperaturen und vergleichen Sie diese mit dem Literaturwert (z. B. Atkins). Berechnen Sie die Abweichung zum jeweiligen Literaturwert (Quelle angeben) und entscheiden Sie entsprechend, welche Substanz Sie gemessen haben.
- c) Berechnen Sie die bei 20 °C zur Verfügung stehende thermische Energie und vergleichen Sie diese mit der molaren Verdampfungsenthalpie.
- d) Berechnen Sie hieraus die molare Verdampfungsentropie bei 10 °C und 20 °C.
- e) Berechnen Sie die minimale und die maximale Verdampfungsenthalpie.

6. Versuchsdurchführung

Der Kolben mit der zu untersuchenden Substanz wird bei 21 °C Badtemperatur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe evakuiert, bis der (digital ablesbare) Dampfdruck in etwa konstant bleibt. Anschließend wird das System geschlossen und der Thermostat auf 42 °C (Aceton und Methanol) bzw. auf 52 °C (Ethanol und Cyclohexan) gestellt. Nun wird abgewartet bis die Temperatur im Kolben 20 °C beträgt; Ablesen am Thermometer (Lupe benutzen), nicht am Thermostaten. Der sich einstellende Dampfdruck wird abgelesen. Gemessen wird weiter in 1 °C - Schritten bis 40 °C bzw. 50 °C erreicht sind.

6.1 Wichtige Hinweise

Eigentlich sollte die Badtemperatur der Messtemperatur entsprechen. Dann würde es aber sehr lange dauern, bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat und den zeitlichen Rahmen des Praktikums „sprengen“. Daher wird wie oben beschrieben verfahren.

7. Auswertung

Benutzen Sie zur Auswertung, gegebenenfalls nach Hilfestellung durch den Assistenten, ein Software-Paket, wie z. B. Origin oder MS-Excel.

- Tragen Sie Ihre Messwerte in eine Tabelle ein.
- Berechnen Sie $\ln\left(\frac{p}{p^*}\right)$ und $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$

Wählen Sie für p^* und T^* ein beliebiges Messwertepaar.

- Erzeugen Sie eine Graphik
- Beschriften Sie die Achsen und kommentieren Sie das Diagramm (Datum, Ihren Namen, was wurde gemacht, weitere Versuchsparameter).
- Fitten Sie eine Gerade an.
- Bestimmen Sie aus der Steigung die molare Verdampfungsenthalpie.

Aus Gleichung (3) erhält man dann bei gegebener Temperatur die Werte für die molare Verdampfungsentropie $\Delta_V \bar{S}$.

7.1 Fehlerrechnung

Bestimmen Sie die Fehlerbalken des Druckes und zeichnen Sie diese in das $\ln\left(\frac{p}{p^*}\right)$ gegen $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$ -Diagramm ein. Nehmen Sie dafür an, dass der absolute Fehler für den gesamten Messbereich $\Delta p = 0,005$ bar beträgt.

Es ist zu beachten, dass die Fehlerbalken durch die logarithmische Auftragung nicht gleich groß sind. Nachdem diese eingezeichnet sind, fitten Sie zwei Geraden an, von denen eine vom oberen Punkt des größten Fehlerbalkens zum unteren Punkt des kleinsten Balkens verläuft und eine vom unteren Punkt des größten Fehlerbalkens zum oberen Punkt des Kleinsten verläuft. Bestimmen Sie aus diesen Geraden dann die minimale und die maximale Verdampfungsenthalpie (Siehe Excel-Beiblatt). Diskutieren Sie den Verlauf der Geraden durch die Fehlerbalken und vergleichen Sie die erhaltenen Verdampfungsenthalpien.

8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Aceton:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H319	Verursacht schwere Augenreizung
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen
P233	Behälter dicht verschlossen halten
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden
P241	Explosionsschutz elektrische/ Lüftungs-/ Beleuchtungsgeräte verwenden
P242	Funkenarmes Werkzeug verwenden
P305 + P351 + P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen

Methanol:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H301 + H311 + H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen
H370	Schädigt die Organe (Augen, Zentralnervensystem)
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen
P233	Behälter dicht verschlossen halten
P280	Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/Gesichtsschutz/ Gehörschutz tragen
P301 + P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen
P303 + P361 + P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen
P304 + P340 + P311	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt

Ethanol:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H319	Verursacht schwere Augenreizung
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden
P305 + P351 + P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
P403 + P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten

Cyclohexan:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden
P301 + P310 + P331	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. KEIN Erbrechen herbeiführen
P302 + P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen