

Protokoll T10

Siedepunkt und Dampfdruck einer reinen Substanz (Statische Methode)

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

07. Juli 1999

Einführung

Die Aufgabe bestand darin, die molaren Verdampfungsenthalpien und Verdampfungsentropien von Wasser und n-Propanol zu bestimmen. Dazu wurde der Dampfdruck der zu untersuchenden Substanzen in Abhängigkeit von einer vorgegebenen Temperatur gemessen.

Der Siedepunkt einer reinen Substanz ist dadurch gekennzeichnet, daß hier der Partialdruck der Substanz — der Sättigungsdampfdruck — mit dem Außendruck übereinstimmt. Trägt man den Siedepunkt als Funktion der Temperatur auf, erhält man die Dampfdruckkurve. Jedem ihrer Punkte entspricht ein Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger und fester Phase.

Die Anwendung der GIBBSschen Phasenregel

$$F = K + 2 - P \quad \begin{array}{l} F = \text{Zahl der Freiheitsgrade} \\ P = \text{Zahl der Phasen} \\ K = \text{Zahl der unabhängigen Komponenten} \end{array} \quad (1)$$

ergibt $F = 1$, also einen Freiheitsgrad für das System. Das bedeutet, daß jeder Temperatur genau ein Partialdruck der reinen Flüssigkeit entspricht.

Wendet man die allgemeine Gleichgewichtsbedingung auf das Phasengleichgewicht flüssig—gasförmig an, so erhält man:

$$\mu_g = \mu_l \quad (2)$$

Da diese Bedingung auch für zwei benachbarte Punkte auf der Dampfdruckkurve gilt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mu_g^A &= \mu_l^A & \mu_g^B &= \mu_l^B \\ \mu_g^B - \mu_g^A &= \mu_l^B - \mu_l^A \end{aligned}$$

und schließlich

$$d\mu_g = d\mu_l$$

Die Kombination dieser Beziehung mit dem totalen Differential des chemischen Potentials

$$d\mu = -SdT + VdP \quad (3)$$

ergibt durch Umformung und Verallgemeinerung auf Gleichgewichte zwischen beliebigen Phasen die CLAPEYRON-Gleichung:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\alpha \leftrightarrow \beta} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta} \equiv \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{CLAPEYRON-Gleichung} \quad (4)$$

Um daraus die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung zu entwickeln, sind drei Näherungen bzw. Annahmen notwendig:

1. Das Volumen ist groß gegenüber dem Volumen der flüssigen Phase

$$V_g \gg V_l \quad \Rightarrow \quad \Delta V \approx \Delta_g \quad (5)$$

2. Die Gasphase läßt sich als ideales Gas behandeln

$$V_g \approx \frac{RT}{P} \quad (6)$$

3. Im Phasengleichgewicht gilt zwischen der Phasenumwandlungsenthalpie und Phasenumwandlungsentropie die Beziehung:

$$(H_a - H_b) \equiv \Delta H = T \Delta S \quad (7)$$

Für das Verdampfungsgleichgewicht ergibt sie sich zu:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{g \leftrightarrow l} = \frac{P \cdot \Delta_V H}{R \cdot T^2} \quad \text{CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung} \quad (8)$$

Sie gilt entlang der Dampfdruckkurve. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie, kann man diese Gleichung integrieren und erhält dann unter der Bedingung $P_1 = P^* = 101325 \text{ Pa}$ durch Einsetzen in Gleichung (7) eine Gleichung zur Bestimmung der Verdampfungsentropie am normalen Siedepunkt:

$$\int_{P_1}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_V H}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P^*} \right) = -\frac{\Delta_V H}{RT} + \frac{\Delta_V H}{RT_S^*}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P^*} \right) = -\frac{\Delta_V H}{RT} + \frac{\Delta_V S}{R} \quad (9)$$

Mit Gleichung (9) läßt sich aus einer Darstellung von $\ln \left(\frac{P}{P^*} \right)$ gegen $\frac{1}{T}$ die molare Verdampfungsenthalpie (Anstieg) und die molare Verdampfungsentropie (Achsenabschnitt) bestimmen.

Die molare Verdampfungsentropie für nicht assoziierte Flüssigkeiten unter Normaldruck ist in Näherung durch die Regel von PICTET und TROUTON gegeben.

$$\Delta_V S \approx 21 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 87.7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (10)$$

Aus dieser Regel kann die Größe der molaren Verdampfungsenthalpie bei bekannter normaler Siedetemperatur durch die Beziehung

$$\Delta_V S = \frac{\Delta_V H(T_S^*)}{T_S^*}$$

bei Normaldruck ($P^* = 101325 \text{ Pa}$) abgeschätzt werden.

Versuchsdurchführung

Als Versuchsapparatur diente ein statisches Isoteniskop nach SMITH und MENZIES (vgl. Abb. 1). Der Kolben mit der Untersuchungsflüssigkeit (K) befindet sich ebenso wie das Hilfsmanometer (U) in einem Wasserbad, dem durch die Heizplatte (H) eine Temperatur vorgegeben wurde, die im Verlauf des Experiments etwa zwischen $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert wurde. Das Hilfsmanometer (H) füllt sich während der ersten Phase des Versuches mit dem Kondensat der Untersuchungsflüssigkeit und trennt so die im Kolben (K) siedende Flüssigkeit von der Außenatmosphäre.

Von der einen Seite wirkt der zu messende Dampfdruck, von der anderen Seite eine "künstliche Atmosphäre" als Außendruck, die durch Evakuierung der gesamten Apparatur über (2) mittels einer Membranpumpe erzeugt wird. Bei gleichem Niveaustand im Hilfsmanometer ist der Dampfdruck gleich dem Außendruck und kann so direkt am Hauptmanometer (M) abgelesen werden.

Während der Versuchsdurchführung wird der Niveaustand im Hilfsmanometer durch regulierten, stetigen Luftstrom über Hahn 1 und die Glasspitze (Sp) nahezu konstant gehalten und etwa alle 5 K eine genaue T,P-Messung vorgenommen.

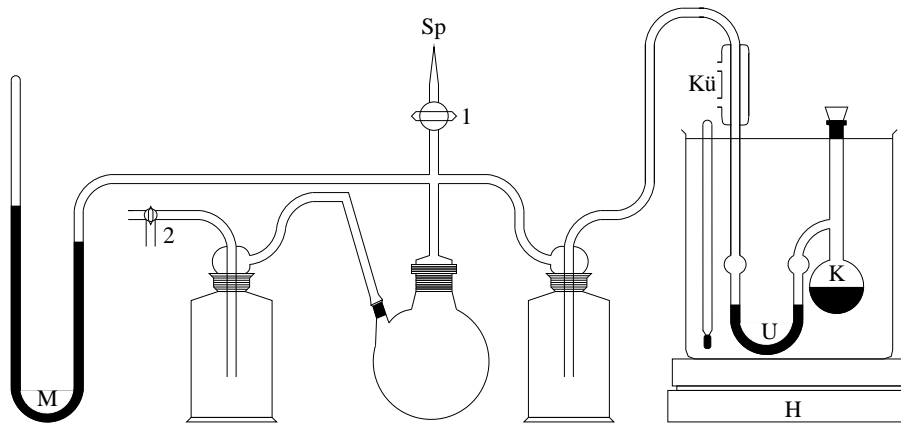


Abbildung 1: statisches Isotenoskop nach SMITH und MENZIES

Meßwerte

H ₂ O — 1. Messung		
T [°C]	$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$	P [Pa]
43.0	-5.09	626.6
48.0	-4.75	873.3
53.0	-4.39	1253.2
57.0	-4.25	1439.9
61.0	-4.10	1673.2
65.5	-3.83	2199.8
70.0	-3.70	2506.5
74.0	-3.46	3173.1
78.3	-3.32	3653.0

H ₂ O — 2. Messung		
T [°C]	$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$	P [Pa]
40.5	-5.38	466.6
46.0	-4.49	1133.2
50.0	-4.47	1159.9
55.1	-4.39	1253.2
61.0	-4.16	1586.5
65.6	-4.04	1786.5
69.8	-3.78	2319.8
74.5	-3.57	2853.1
78.0	-3.39	3426.4

n-Propanol — 1. Messung		
T [°C]	$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$	P [Pa]
40.7	-5.30	506.6
45.0	-5.11	613.3
50.4	-4.78	853.3
55.2	-4.49	1133.2
60.1	-4.23	1479.9
64.9	-4.05	1773.2
69.6	-3.85	2146.5
74.2	-3.64	2666.4
78.0	-3.42	3319.7

n-Propanol — 2. Messung		
T [°C]	$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$	P [Pa]
42.1	-5.50	413.3
46.5	-4.78	853.3
51.0	-4.23	1479.9
55.0	-4.18	1546.5
60.1	-4.13	1633.2
64.7	-4.05	1773.2
68.4	-3.92	2013.2
74.1	-3.65	2639.8
78.2	-3.41	3346.4

Auswertung

Aufgaben

- Bestimmen Sie aus der Darstellung $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$ sowie die Verdampfungsentropie $\Delta_V S$.
- Stellen Sie den Dampfdruck als Funktion der Temperatur dar. Bestimmen Sie aus der Steigung der Tangenten in einigen Punkten die Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H(T_S)$, indem Sie die CLAUSIUS–CLAPEYRON–Gleichung in ihrer differentiellen Form anwenden.
- Entnehmen Sie den Diagrammen die Siedetemperaturen der Substanzen bei P^* (101325 Pa). Vergleichen Sie die Werte mit den Literaturwerten.

4. Vergleichen Sie die experimentell bestimmte Verdampfungsentropie mit dem Wert der TROUTONSchen Regel und diskutieren Sie den Unterschied.

1. Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie und der Verdampfungsentropie

$$y = ax + b$$

$$\ln\left(\frac{P}{P^*}\right) = \underbrace{\frac{-\Delta_V H}{R}}_a \cdot \frac{1}{T} + \underbrace{\frac{\Delta_V S}{R}}_b \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} -\Delta_V H &= a \cdot R \\ \Delta_V S &= b \cdot R \end{aligned}$$

lineare Regression

$$a = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x^2} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\sigma_x^2}$$

$$b = \langle y \rangle - a \langle x \rangle$$

Messung		a	u _a	b	u _b	Δ _V H [J · mol ⁻¹]	Δ _V S [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]
H ₂ O	1.	-5446	181	12	5	45278 ± 1504	100 ± 41
	2.	-4827	545	10	15	40132 ± 4531	83 ± 124
n-Propanol	1.	-5519	101	12	3	45885 ± 840	100 ± 24
	2.	-5120	784	11	22	42568 ± 6518	92 ± 174

2. Bestimmung der Verdampfungsentropie

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{g \leftrightarrow l} = \frac{P \cdot \Delta_V H}{R \cdot T^2}$$

$$\Delta_V H = \left(\frac{dP}{dT}\right) \cdot \frac{R \cdot T^2}{P}$$

$$\Delta_V H = \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right) \cdot \frac{R \cdot T^2}{P} \quad \Delta P = P_2 - P_1 \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta_V H = \left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right) \cdot \frac{R \cdot T_2^2}{P_2}$$

		P ₁ [Pa]	P ₂ [Pa]	T ₁ [K]	T ₂ [K]	Δ _V H [J · mol ⁻¹]
H ₂ O	1.	626.6	873.3	316.15	321.15	48446.405
		3173.1	3653.0	347.15	351.45	31373.989
	2.	466.6	1133.2	313.65	319.15	90572.378
		2853.1	3426.4	347.65	351.15	49008.476
n-Propanol	1.	506.6	613.3	313.85	318.15	34048.413
		2666.4	3319.7	347.35	351.15	53091.573
	2.	413.3	853.3	315.25	319.65	99553.766
		2639.8	3346.4	347.25	351.35	52856.921

3. Vergleich der Siedetemperaturen mit Literaturwerten

Bestimmung des Siedepunktes T_S

$$T_S = \frac{1}{x_0} = -\frac{a}{b}$$

Messung		T _S [K]	u _{T_S} [K]	Literaturwert [K]
H ₂ O	1.	446	196	373.15
	2.	468	669	
n-Propanol	1.	449	101	370.35
	2.	458	920	

4. Vergleich der experimentell bestimmten Verdampfungsentropie mit der TROUTONSchen Regel

Die TROUTONSche Regel (10) gilt nur für nicht assoziierte Flüssigkeiten. Da Wasser aber aufgrund seines Dipol-Charakters Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet — es handelt sich also um eine assoziierte Flüssigkeit —, kann die TROUTONSche Regel in diesem Fall nicht angewandt werden.

Ähnliches gilt für das n-Propanol: Durch den polaren Charakter der Hydroxyl-Gruppe bildet auch diese Verbindung Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Der Hauptfehler bei der Versuchsdurchführung dürfte in der Schwierigkeit gelegen haben, die Flüssigkeitsmenisken im U-Rohr des Hilfsmanometers auf gleichem Niveau zu halten, besonders am Anfang, wenn noch wenig Kondensat vorhanden ist. So kam es jeweils bei der zweiten Messung, wie auch deutlich aus den Diagrammen hervorgeht, zu einem Überdruck auf der Seite der Außenatmosphäre, der sich durch einen Luftdurchtritt durch das U-Rohr bemerkbar machte und so die große Abweichung in den Meßwerten erklärt.

Eine mögliche Fehlerquelle könnte auch noch eine mangelnde Ablesegenauigkeit am Hauptmanometer gewesen sein, da die Skala nur auf einer Seite direkt ablesbar ist und sich der gesamte Ablesevorgang so in die Länge zieht. Allerdings reicht dieser Fehler nicht aus, um die relativ großen Fehlerbereiche zu erklären, die zum Teil größer als der eigentliche Meßwert sind.

Zwar liegen für alle Werte die Literaturwerte innerhalb des Fehlerbereiches, allerdings ist dieser so groß, daß auf grobe Meßungenauigkeiten geschlossen werden muß.

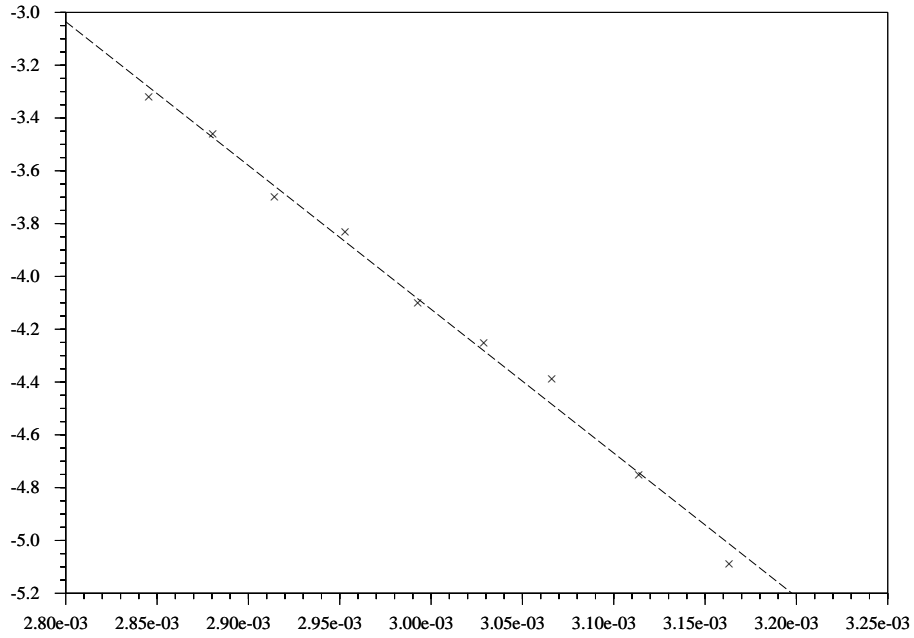


Abbildung 2: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für Wasser, 1. Messung

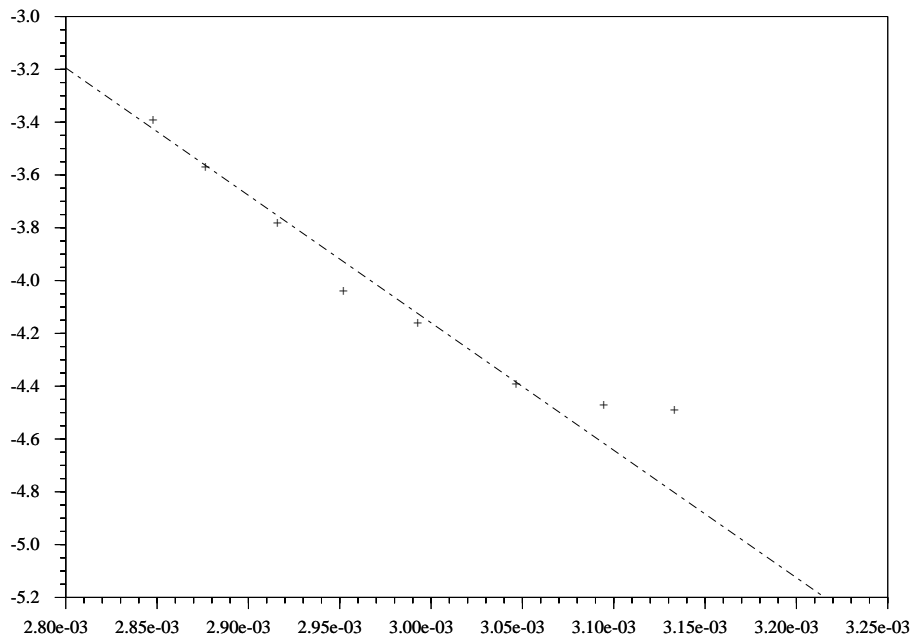


Abbildung 3: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für Wasser, 2. Messung

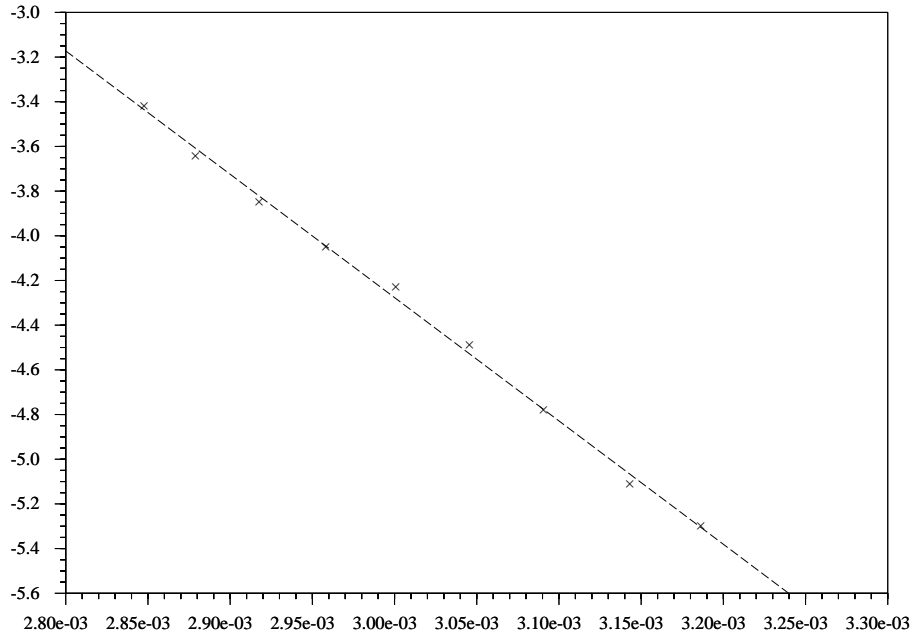


Abbildung 4: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für n-Propanol, 1. Messung

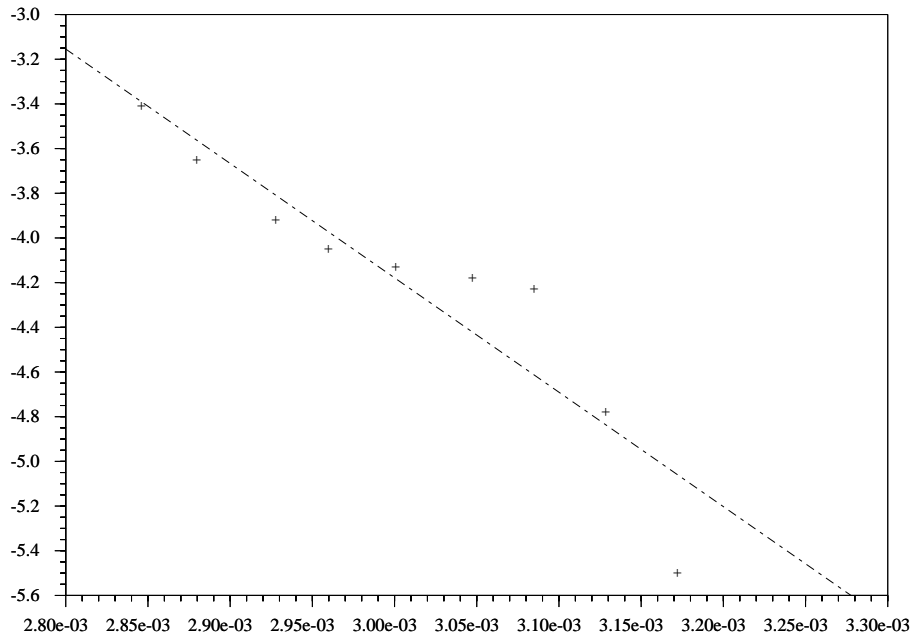


Abbildung 5: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für n-Propanol, 2. Messung

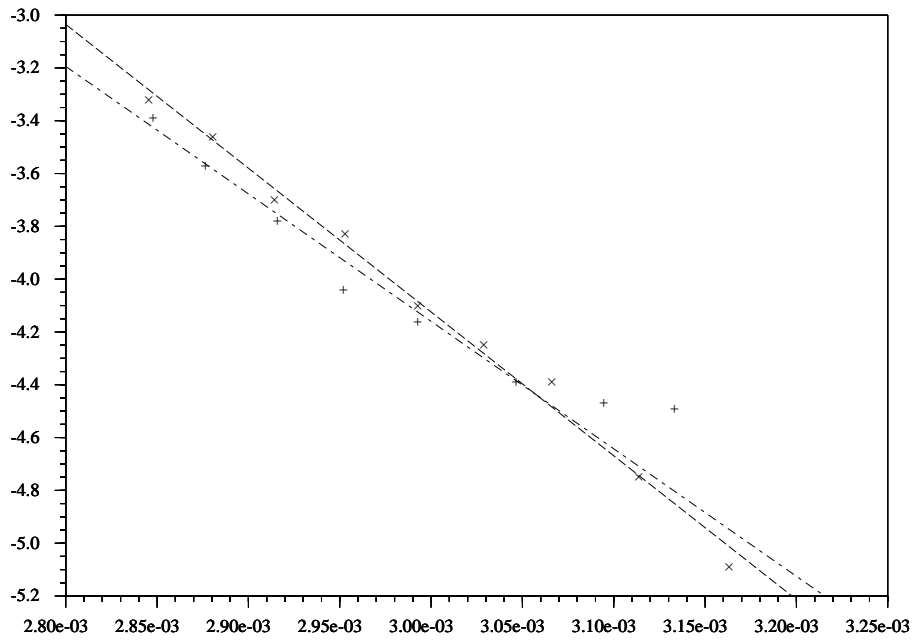


Abbildung 6: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für Wasser

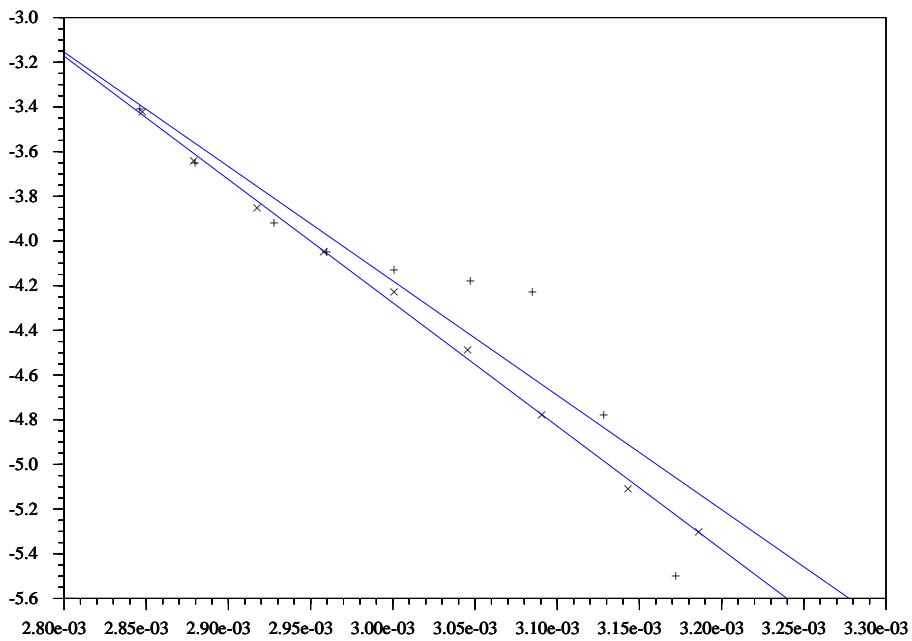


Abbildung 7: Auftragung von $\ln\left(\frac{P}{P^*}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für n-Propanol

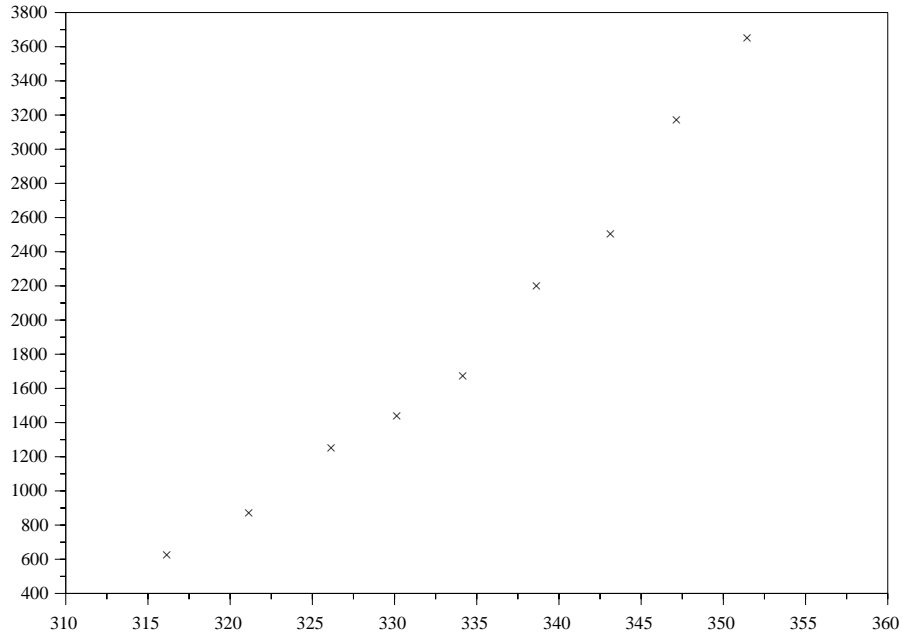


Abbildung 8: Dampfdruckkurve für Wasser, 1. Messung

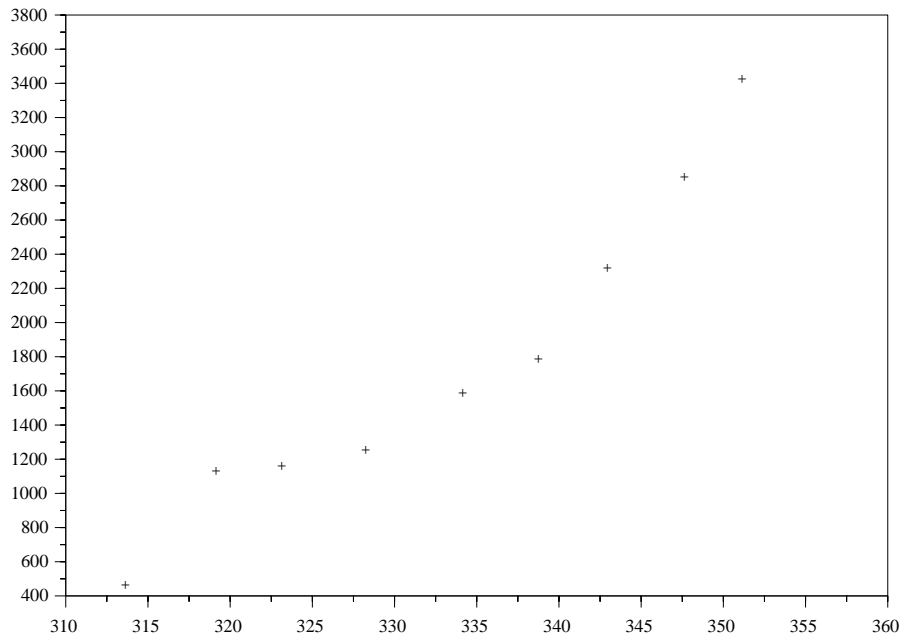


Abbildung 9: Dampfdruckkurve für Wasser, 2. Messung

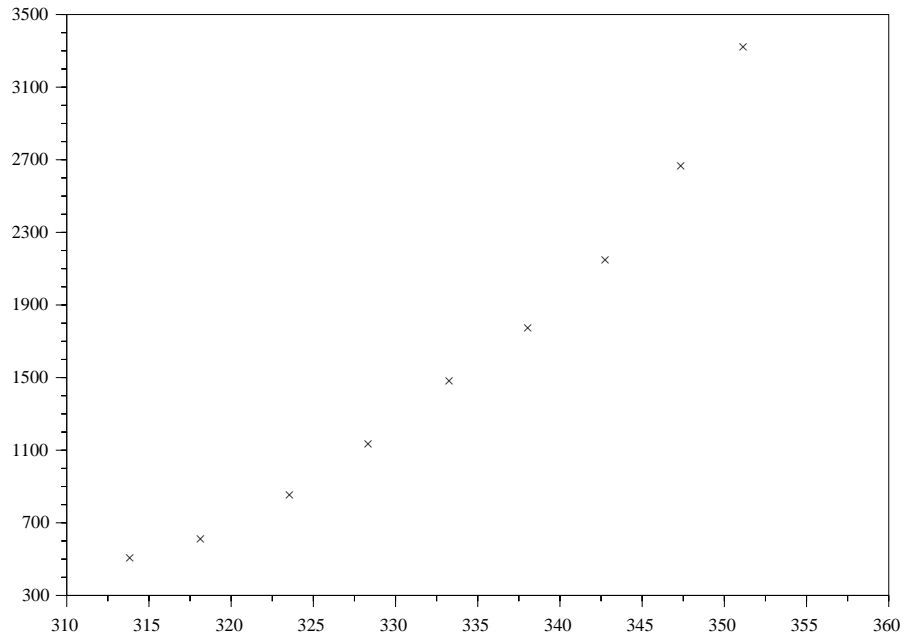


Abbildung 10: Dampfdruckkurve für n-Propanol, 1. Messung

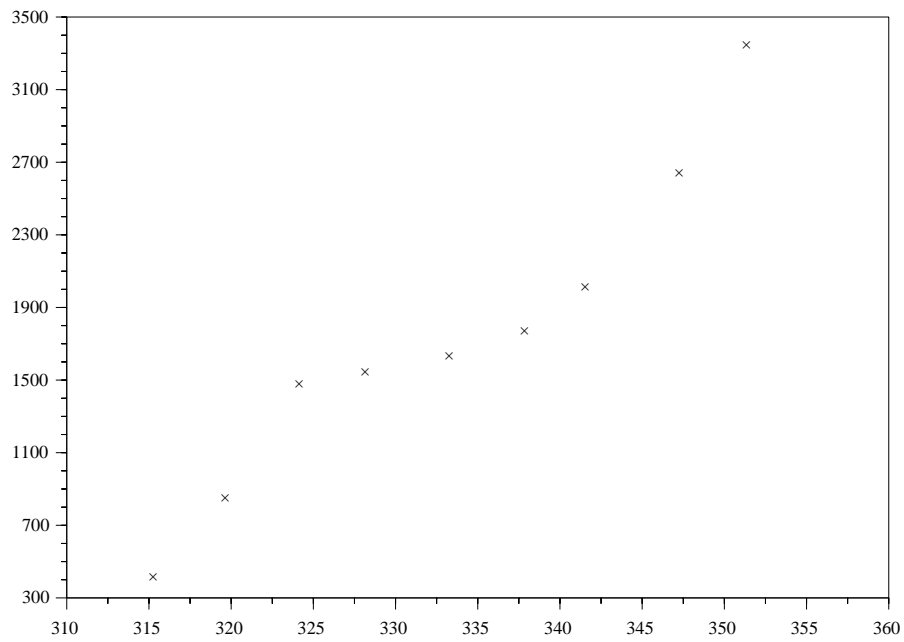


Abbildung 11: Dampfdruckkurve für n-Propanol, 2. Messung

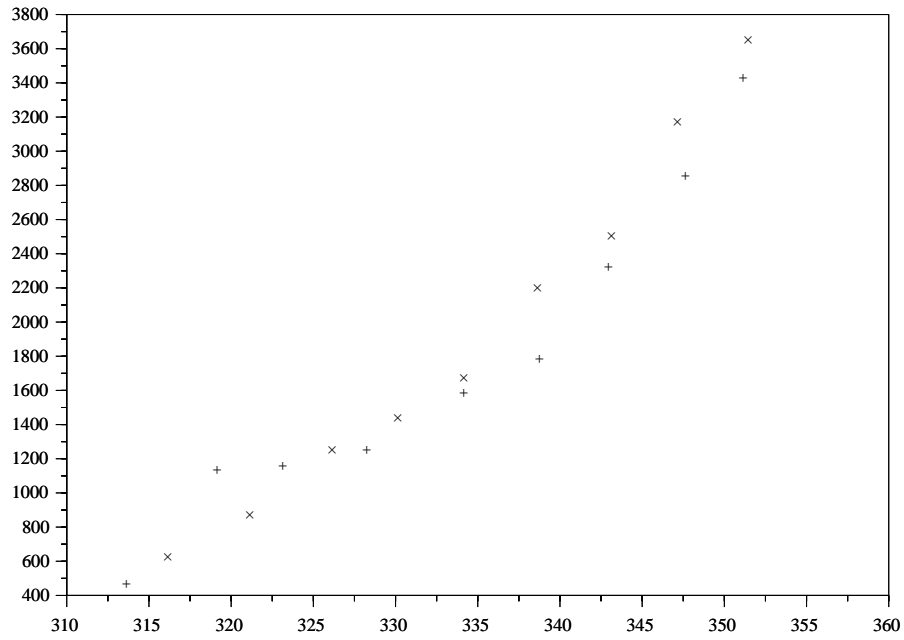


Abbildung 12: Dampfdruckkurve für Wasser

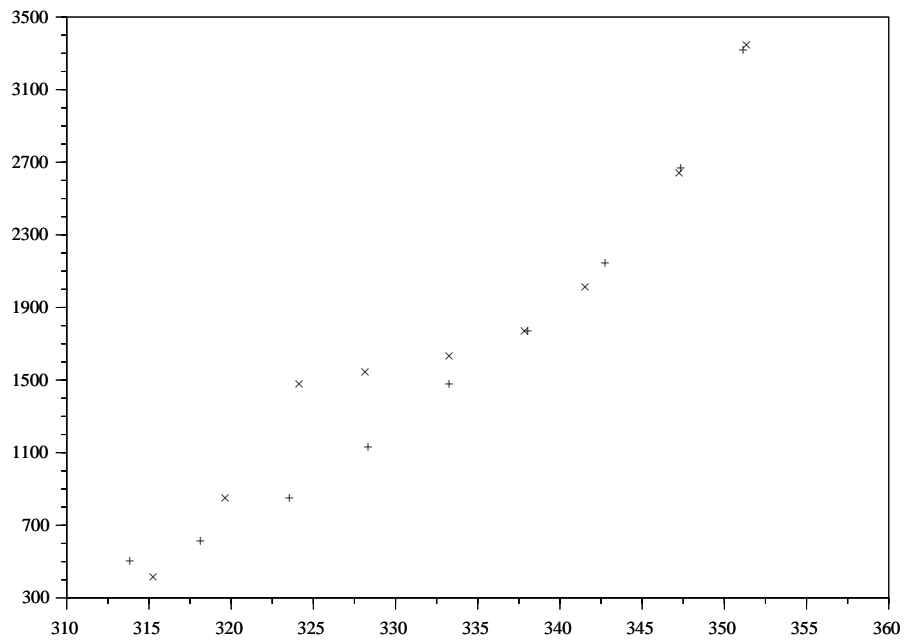


Abbildung 13: Dampfdruckkurve für n-Propanol