

# A3 Dampfdruckkurve einer leicht flüchtigen Flüssigkeit - Substanz A

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

8. Juli 2011



Karlsruher Institut für Technologie  
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: A

testiert am: 12-07-11

Betreuer:

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'G. Fleig', written over a horizontal line.

# Theoretische Grundlagen

## Chemisches Potential

Das chemische Potential  $\mu$  ist Druck- ~~oder~~ <sup>und</sup> Temperaturabhängig. Man erkennt dies wenn man das chem. Potential mit der freien Enthalpie ersetzt:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G(p, T, n_j)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

In reinen Stoffen gilt:

$$\mu = G_m$$

Die freie Enthalpie ist definiert durch

$$G = H - TS$$

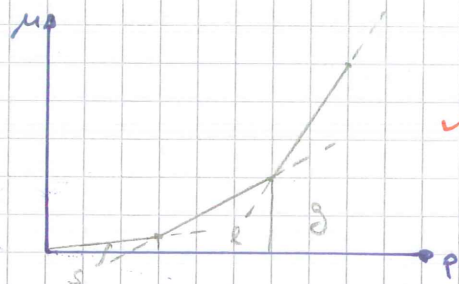
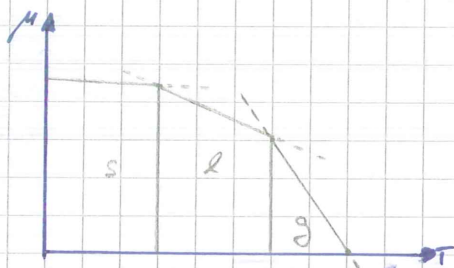
somit ist das totale Differential

$$dG = -SdT + Vdp$$

Nun kann man die Druck- und Temperaturabhängigkeit erkennen:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$



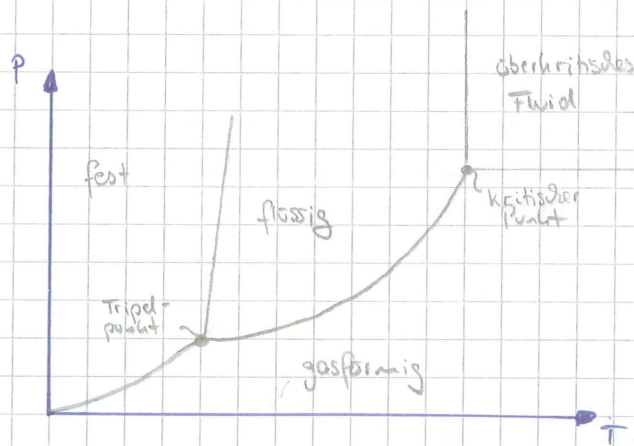
## Phasengrenzlinie

Wenn wir uns entlang der Phasengrenzlinie bewegen, sind die chem. Potentiale der beiden Phasen in GG und wir haben gemäß der Gibbsschen Phasenregel

$F = 2 + K - P$  einen Freiheitsgrad.

Die Phasengrenzlinie wird durch die Clausius-Clopeyron Gleichung beschrieben.

$$\left( \frac{dp}{dT} \right) = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V} \quad (\text{Herleitung} \rightarrow \text{Auswertung 4.})$$



## Ziele und Durchführung

Ziel des Versuchs ist die Bestimmung der:

- Verdampfungsenthalpie
- Verdampfungsentropie
- Siedetemperatur

bei Normaldruck einer leicht flüchtigen Flüssigkeit.

Dazu ermittelt man die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit,

über die sich Rückschlüsse auf obige Eigenschaften machen lassen.

Die Entsorgung unserer Substanz erfolgt in den Abfall / Halogenethyle Lösungsmittel

## Troutonsche Regel

Verdampft eine Flüssigkeit, so nimmt sie gegenüber der bisherige dicht kondensierten

Phase ein großes Volume ein. Dieses Volume ist unabh. von der

Zusammensetzung der Flüssigkeit.

Es gilt für alle Flüssigkeiten ohne spez. WW am Siedepunkt:

$$\Delta_{\text{verd}} S = \frac{\Delta_{\text{verd}} H(T_{\text{sied}})}{T_{\text{sied}}} \approx 85 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Besitzt eine Flüssigkeit H-Brücken, so ist ihre Ordnung in der

flüssigen Phase höher. Somit auch  $\Delta S$  bei der Verdampfung.

### Messergebnisse Substanz A - Dampfdruckkurve

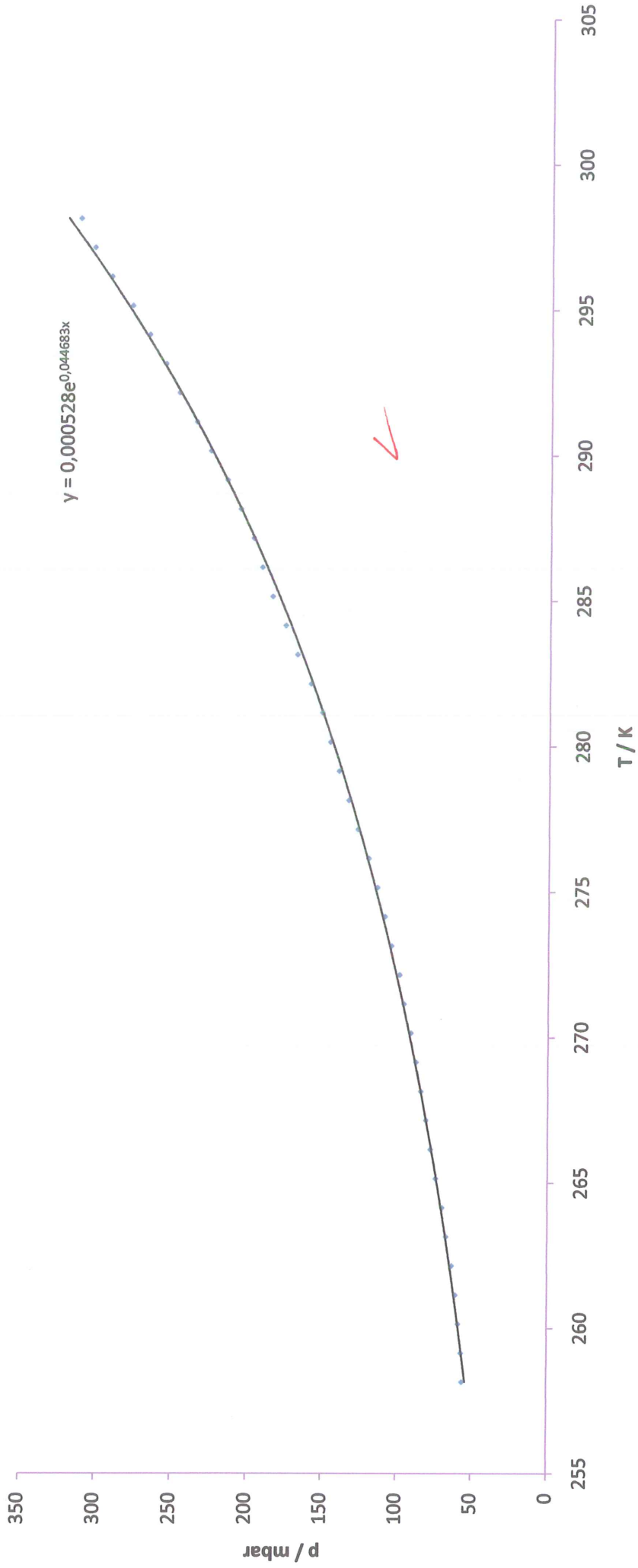
T / °C	T / K	p / mbar	1/T / K <sup>-1</sup>	Δ1/T / K <sup>-1</sup>	ln(p/p <sub>0</sub> ) / einheitenlos	Δln(p/p <sub>0</sub> ) / einheitenlos
-15	258,15	56,0	0,003874	7,50284E-06	-2,895	0,008929
-14	259,15	56,8	0,003859	7,44505E-06	-2,881	0,008803
-13	260,15	58,8	0,003844	7,38792E-06	-2,847	0,008503
-12	261,15	60,8	0,003829	7,33145E-06	-2,813	0,008224
-11	262,15	63,2	0,003815	7,27562E-06	-2,774	0,007911
-10	263,15	67,2	0,003800	7,22043E-06	-2,713	0,007440
-9	264,15	69,8	0,003786	7,16587E-06	-2,675	0,007163
-8	265,15	74,2	0,003771	7,11192E-06	-2,614	0,006739
-7	266,15	77,8	0,003757	7,05858E-06	-2,567	0,006427
-6	267,15	80,8	0,003743	7,00583E-06	-2,529	0,006188
-5	268,15	84,4	0,003729	6,95368E-06	-2,485	0,005924
-4	269,15	87,6	0,003715	6,9021E-06	-2,448	0,005708
-3	270,15	91,2	0,003702	6,8511E-06	-2,408	0,005482
-2	271,15	95,8	0,003688	6,80066E-06	-2,358	0,005219
-1	272,15	99,0	0,003674	6,75077E-06	-2,326	0,005051
0	273,15	104,4	0,003661	6,70143E-06	-2,272	0,004789
1	274,15	109,0	0,003648	6,65263E-06	-2,229	0,004587
2	275,15	114,0	0,003634	6,60436E-06	-2,184	0,004386
3	276,15	120,0	0,003621	6,55662E-06	-2,133	0,004167
4	277,15	127,2	0,003608	6,50939E-06	-2,075	0,003931
5	278,15	133,6	0,003595	6,46267E-06	-2,026	0,003743
6	279,15	140,0	0,003582	6,41645E-06	-1,979	0,003571
7	280,15	146,0	0,003570	6,37072E-06	-1,937	0,003425
8	281,15	151,4	0,003557	6,32548E-06	-1,901	0,003303
9	282,15	159,0	0,003544	6,28073E-06	-1,852	0,003145
10	283,15	168,4	0,003532	6,23644E-06	-1,794	0,002969
11	284,15	176,2	0,003519	6,19262E-06	-1,749	0,002838
12	285,15	185,2	0,003507	6,14927E-06	-1,699	0,002700
13	286,15	192,0	0,003495	6,10636E-06	-1,663	0,002604
14	287,15	198,0	0,003483	6,0639E-06	-1,632	0,002525
15	288,15	206,6	0,003470	6,02189E-06	-1,590	0,002420
16	289,15	215,6	0,003458	5,98031E-06	-1,547	0,002319
17	290,15	226,6	0,003446	5,93916E-06	-1,497	0,002207
18	291,15	236,2	0,003435	5,89843E-06	-1,456	0,002117
19	292,15	247,8	0,003423	5,85812E-06	-1,408	0,002018
20	293,15	257,0	0,003411	5,81822E-06	-1,372	0,001946
21	294,15	267,8	0,003400	5,77873E-06	-1,330	0,001867
22	295,15	279,4	0,003388	5,73964E-06	-1,288	0,001790
23	296,15	293,4	0,003377	5,70094E-06	-1,239	0,001704
24	297,15	304,8	0,003365	5,66263E-06	-1,201	0,001640
25	298,15	314,3	0,003354	5,62471E-06	-1,170	0,001591

Die Drücke der jeweiligen 0,2 K Temperaturschritte wurden zu einem Mittelwert für jeweils einen 1 K Temperaturschritt zusammengefasst.

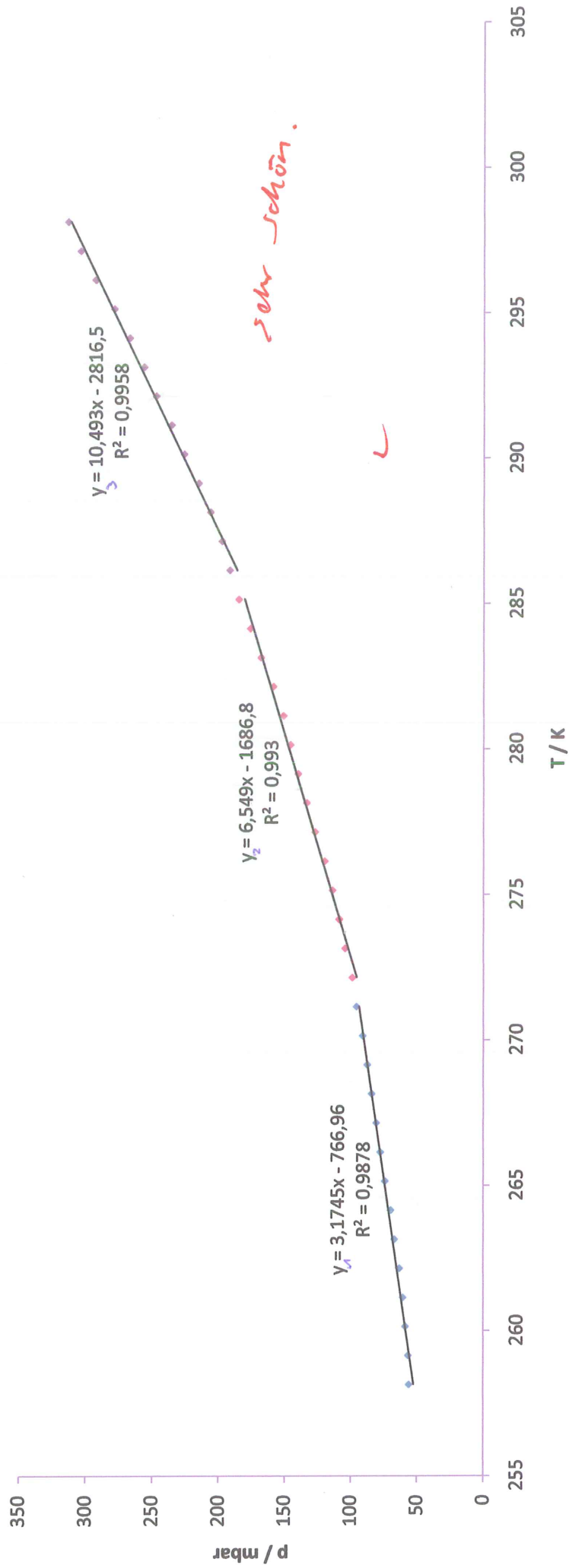
Δp / mbar      0,5  
 ΔT / K          0,5  
 p<sub>0</sub> / mbar      1013

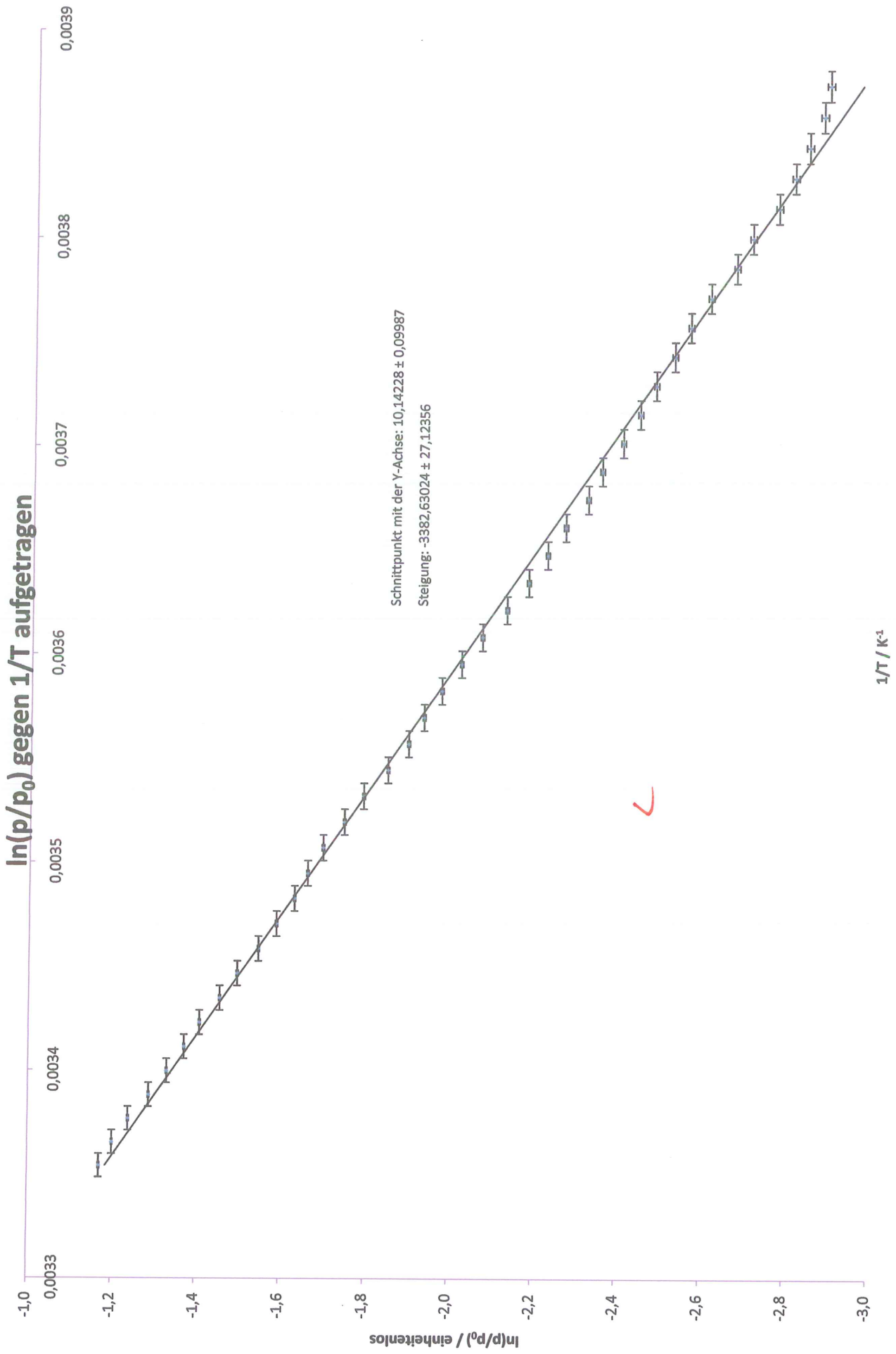


# p-T Diagramm



# p-T Diagramm





## Auswertung

1.) Die in 0,2 K Schritten gemessenen Drücke wurden gemittelt, um 1 K Schritte zu erhalten.

Im 2. p-T Diagramm haben wir die Messpunkte in etwa drei gleichgroße Bereiche unterteilt und durch die Punkte ~~am~~ Geraden gelegt. Für deren Steigung gilt:  $m = \frac{dp}{dT}$

So ergeben sich die folgenden Werte:

$$m_1 = 3,1725 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$p_1 = 732 \text{ mbar}$$

$$T_1 = 264,65 \text{ K}$$

$$m_2 = 6,5490 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$p_2 = 138,1 \text{ mbar}$$

$$T_2 = 278,65 \text{ K}$$

$$m_3 = 10,493 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$p_3 = 249,2 \text{ mbar}$$

$$T_3 = 282,15 \text{ K}$$

Mit der Formel  $-\Delta H_v = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT^2}{p}$  ergeben sich:

$$\Delta H_1 = 25253 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_2 = 30613 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_3 = 29880 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \text{Mittelwert: } 28582 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\hookrightarrow \text{Standardabweichung: } 2906 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Die Fehler der  $\Delta H_v$ -Werte werden über die Fehlerfortpflanzung bestimmt:

Für  $\Delta p$  nehmen wir 0,5 mbar an, für  $\Delta T$  wegen der verzögerten Messung 0,5 K und für  $\Delta m$  0,2  $\frac{\text{mbar}}{\text{K}}$ .

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta H) &= \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial m} \right| \Delta m + \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right| \Delta p \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Delta T \Delta p \cdot T m}{p} + \frac{\Delta m R T^2}{p} + \frac{m R T^2 \Delta p}{p^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta(\Delta H_1) = 1787 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta(\Delta H_2) = 1073 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta(\Delta H_3) = 655 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Da diese Fehler alle kleiner sind als unsere

Standardabweichung, nehmen wir die Standardabw.

als unseren tatsächlichen Fehler an.

$$\Rightarrow \underline{\underline{-\Delta H_v = (28582 \pm 2906) \frac{\text{J}}{\text{mol}}}}$$

Diese Methode ist sehr ungenau, daher wird die Auftragsung in 2.) geändert.



2.)

Für die Steigung der Regressionsgeraden gilt folgender Zusammenhang:

$$m = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \cdot T$$

$$\Delta H_v = -m \cdot R = 33826 \text{ K} \cdot 8314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 28123 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Für den Fehler ergibt sich:

$$\Delta(\Delta H_v) = \left| \frac{\partial \Delta H_v}{\partial m} \right| \cdot \Delta m$$

$$\Delta m = \text{Standardfehler} = 27,12 \text{ K}$$

$$= R \cdot \Delta m = 225 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta H_v = (28123 \pm 225) \frac{\text{J}}{\text{mol}}}}$$

Die Änderung der Entropie lässt sich entsprechend aus dem y-Achsenabschnitt bestimmen:

$$\Delta S_v = c \cdot R = 10,14 \cdot 8314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 84,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\text{Fehler von } \Delta S_v: \Delta(\Delta S_v) = \left| \frac{\partial \Delta S_v}{\partial c} \right| \cdot \Delta c = \Delta c \cdot R$$

$$= 0,0589 \cdot 8314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 0,831 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta S_v = (84,3 \pm 0,83) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}}$$

3.)

Den extrapolierten Wert für die Siedetemperatur bei Normaldruck

(p<sub>N</sub> = 1013 mbar) wird wie folgt berechnet:

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} = \Delta S_v \Rightarrow T_b = \frac{\Delta H_v}{\Delta S_v} = 333,6 \text{ K}$$

Fehler durch Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta T_b = \left| \frac{\partial T_b}{\partial \Delta S_v} \right| \Delta(\Delta S_v) + \left| \frac{\partial T_b}{\partial \Delta H_v} \right| \Delta(\Delta H_v) = \frac{\Delta H_v}{\Delta S_v^2} \cdot \Delta(\Delta S_v) + \frac{\Delta(\Delta H_v)}{\Delta S_v} = 5,95 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{T_b = (333,6 \pm 5,95) \text{ K}}}$$

4.)

Der Normaliedepunkt kann mit Hilfe der Troutonschen Regel abgeschätzt werden.

$$\Delta S_{\text{tr}} \approx 85 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$T_b = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{\Delta S_{\text{tr}}} = 330,9 \text{ K}$$

✓

Da dieser Wert sehr nahe an dem gemessenen Wert liegt, sehen wir davon aus, dass es sich bei unserer Substanz um eine Flüssigkeit handelt, die am Siedepunkt keine speziellen LW besitzt (wie z.B. H-Brücken).

✓

5.)

Auf der Phasengrenzlinie befindet sich Phase  $\alpha$  mit Phase  $\beta$  im Gleichgewicht (GA).

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

Da  $\mu$  temperaturabhängig ist, muss für ein wählendes GG gelten:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

Im reinen Stoff ist das chem. Potential  $\mu = G_m$

$$dG^\alpha = dG^\beta$$

mit  $dG = -SdT + Vdp$  lässt sich die Gleichung umschreiben in:

$$(-S_m^\alpha)dT + (V_m^\alpha)dp = (-S_m^\beta)dT + (V_m^\beta)dp$$

Umformen der Gleichung ergibt:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{Koex.}} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\alpha - V_m^\beta} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{Clapeyron-Gleichung (*)}$$

$\Delta S$ : Differenz der molaren Entropien des Stoffes in beiden Phasen

$\Delta V$ : Differenz der molaren Volumine in beiden Phasen

Da dies ein reversibler Vorgang ist gilt:

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Bei isobaren Prozessen ist  $\Delta Q_{\text{rev}}$  identisch mit  $\Delta H_m$ :

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (**)$$

Setzt man (\*\*) in (\*) ein erhält man:

$$\underline{\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V}} \quad \text{Clausius-Clapeyronsche Gleichung}$$

✓

## Zusatzfragen

1) Der Dampfdruck  $p$  setzt sich aus allen Partialdrücken zusammen.

$$p = \sum_i p_i$$

Ist nun ein Inertgas in unserem System und löst sich nicht, erzeugt es einen Partialdruck. Folglich erhöht das Inertgas den Dampfdruck.

✓

2) Je kleiner der Krümmungsradius umso größer die Oberflächenspannung.

Betrachtet man ein Tröpfchen, so ist der Dampfdruck größer als bei einer großen Oberfläche. Erklärbar ist dies über den Energiegewinn durch die kleinere Oberfläche beim Verdampfen.

Kelvin-Gleichung:

$$\ln \frac{E_r}{E_s} = \frac{2\gamma}{r \rho R T}$$

$\gamma$  ← Oberflächenspannung  
 $r$  ← Krümmungsradius  
 $\rho$  ← Dichte  
 $T$  ← Temperatur  
 $R$  ← Gaskonstante

$E_r$ : Sättigungsdampfdruck über dem Tröpfchen  
 $E_s$ : Sättigungsdampfdruck über ebener Flüssigkeit

✓

3) Am krit. Punkt gilt  $\beta_f = \beta_g \Rightarrow \frac{dV}{dT} = 0 \rightarrow$  keine Volumenänderung

mit der Clausius-Clapeyron Gl.  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \Leftrightarrow \Delta H = T \cdot \Delta V \cdot \frac{dp}{dT}$

da  $\Delta V = 0$  ist auch  $\Delta H = 0$

Es wird nun gezeigt, dass  $c_p^{\text{Dampf}} > c_p^{\text{Flüssigkeit}}$ :

Erhitze man die Flüssigkeit von  $T_0$  auf  $T_0 + dT$  und verdampfe diese gilt:

$$dH = c_p^{\text{Flüssigkeit}} dT + \Delta H_v(T_0 + dT)$$

Verdampft man die Flüssigkeit bei  $T_0$  und erhitzt den Dampf auf  $T_0 + dT$  gilt:

$$dH = \Delta H_v(T_0) + c_p^{\text{Dampf}} dT$$

$H$  ist eine Zustandsfkt. und somit wegunabh.  $\Rightarrow dH_1 = dH_2$

$$c_p^{\text{Flüssigkeit}} dT + \Delta H_v(T_0 + dT) = \Delta H_v(T_0) + c_p^{\text{Dampf}} dT$$

$\Delta H_v(T_0 + dT)$  muss größer sein wie  $\Delta H_v(T_0)$ , da  $\Delta H_v(T_0) = 0$  (oben gezeigt)

$$\Rightarrow c_p^{\text{Dampf}} > c_p^{\text{Flüssigkeit}}$$

✓


Flüssigkeit A

Messfehler Druck 0,5 mbar  
 Messfehler Temp 0,2 K

Temperatur in °C	Druck in mbar
-15	56
-14,8	56
-14,6	56
-14,4	56
-14,2	56
-14	57
-13,8	58
-13,6	58
-13,4	58
-13,2	58
-13	59
-12,8	59
-12,6	60
-12,4	60
-12,2	60
-12	61
-11,8	61
-11,6	62
-11,4	62
-11,2	63
-11	63
-10,8	63
-10,6	65
-10,4	65
-10,2	66
-10	68
-9,8	69
-9,6	68
-9,4	68
-9,2	69
-9	70
-8,8	71
-8,6	71
-8,4	73
-8,2	73
-8	74
-7,8	75
-7,6	76
-7,4	77
-7,2	77
-7	78
-6,8	78
-6,6	79
-6,4	80
-6,2	80
-6	81
-5,8	81
-5,6	82
-5,4	83
-5,2	84
-5	84
-4,8	85

Flüssigkeit A

-4,6	86
-4,4	86
-4,2	87
-4	88
-3,8	88
-3,6	89
-3,4	90
-3,2	90
-3	91
-2,8	92
-2,6	93
-2,4	94
-2,2	95
-2	96
-1,8	97
-1,6	97
-1,4	97
-1,2	98
-1	99
-0,8	100
-0,6	101
-0,4	102
-0,2	103
0	105
0,2	106
0,4	106
0,6	107
0,8	108
1	109
1,2	110
1,4	111
1,6	112
1,8	113
2	114
2,2	115
2,4	116
2,6	117
2,8	119
3	120
3,2	121
3,4	123
3,6	125
3,8	126
4	128
4,2	128
4,4	129
4,6	131
4,8	132
5	134
5,2	135
5,4	136
5,6	138
5,8	139

08.07.11  


Flüssigkeit A

6 140  
6,2 141  
6,4 142  
6,6 144  
6,8 145  
7 146  
7,2 147  
7,4 148  
7,6 148  
7,8 150  
8 151  
8,2 153  
8,4 155  
8,6 156  
8,8 158  
9 159  
9,2 160  
9,4 162  
9,6 163  
9,8 166  
10 169  
10,2 172  
10,4 172  
10,6 173  
10,8 174  
11 176  
11,2 178  
11,4 180  
11,6 182  
11,8 184  
12 185  
12,2 187  
12,4 188  
12,6 190  
12,8 191  
13 192  
13,2 193  
13,4 194  
13,6 195  
13,8 197  
14 198  
14,2 199  
14,4 201  
14,6 203  
14,8 205  
15 206  
15,2 209  
15,4 210  
15,6 212  
15,8 214  
16 216  
16,2 217  
16,4 219

Flüssigkeit A

16,6 223  
16,8 226  
17 226  
17,2 228  
17,4 230  
17,6 232  
17,8 233  
18 236  
18,2 239  
18,4 241  
18,6 244  
18,8 247  
19 248  
19,2 249  
19,4 251  
19,6 253  
19,8 254  
20 256  
20,2 260  
20,4 262  
20,6 264  
20,8 266  
21 268  
21,2 270  
21,4 271  
21,6 274  
21,8 276  
22 280  
22,2 282  
22,4 285  
22,6 288  
22,8 291  
23 293  
23,2 296  
23,4 299  
23,6 301  
23,8 302  
24 304  
24,2 307  
24,4 310  
24,6 312  
24,8 314  
25 317

08.07.11  
