

Dampfdruckkurve einer leicht flüchtigen

Flüssigkeit

12

- A3 -

Versuch vom: 14. Juni 2011

Tobias Renz & Raphael Schmäger

Gruppe: 19

Substanz " ? "



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: A

testiert am: 26.6.11

Betreuer:

I Theoretische Grundlagen

Das Ziel dieses Versuchs ist es die Verdampfungsenthalpie, die Verdampfungsentropie und einen extrapolierten Wert für die Siedetemperatur bei Normaldruck einer leicht flüchtigen Flüssigkeit zu bestimmen. Dazu ermittelt man die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit. ✓

Bei unserem Versuch stehen zwei Phasen (f, g) einer reinen Substanz im Gleichgewicht. Mit der Gibbs'schen Phasenregel $F = 2 + K - P$ können wir die Anzahl der Freiheitsgrade unseres Systems berechnen.

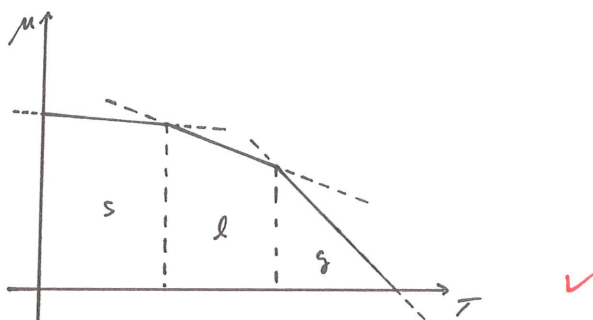
$$F = 2 + K - P = 2 + 1 - 2 = 1 \quad \checkmark$$

Somit haben wir einen Freiheitsgrad. Das heißt wir können uns nur entlang einer Kurve im p - T -Diagramm bewegen. Bei reinen Stoffen ist das chemische Potential $\mu := G_m$ und bei Stoffgemischen $\mu_i := \left(\frac{\partial G(p, T, n_j)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i}$. Die Freie Enthalpie ist definiert als $G = H - TS$ und somit ist $dG = Vdp - SdT$. ✓

Das chemische Potential in Abhängigkeit von Druck beziehungsweise von Temperatur sieht folgendermaßen aus:

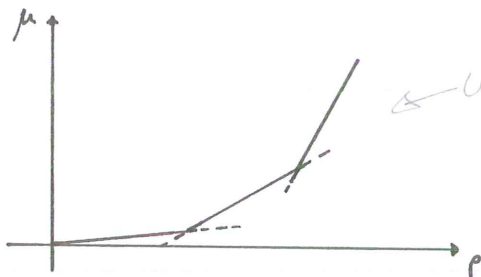
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad \checkmark$$

Da $S_m(s) < S_m(l) < S_m(g)$ ergibt sich folgendes Bild:

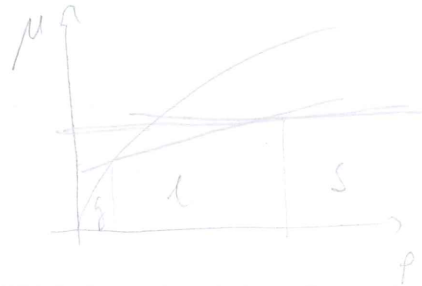


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$

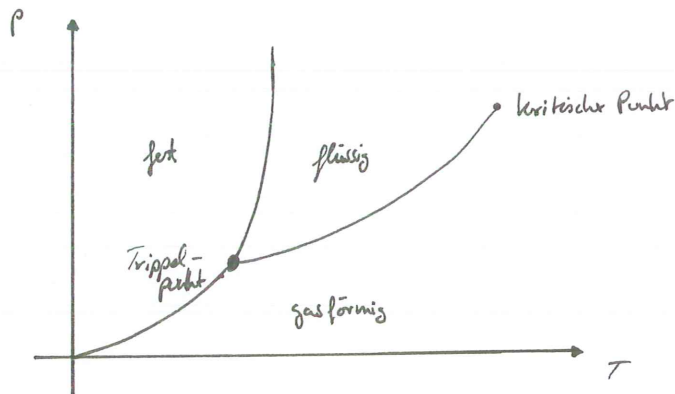
Wenn $V_m(g) > V_m(l) > V_m(s)$



→ wohl falsch...



Wenn wir uns entlang der Phasengrenzlinie bewegen, muss unser Stoffgemisch im Gleichgewicht sein; dort gilt: $\mu_1 = \mu_2$.



Um das Gleichgewicht auf der ganzen Kurve beschreiben zu können, müssen wir infinitesimale Änderungen der Temperatur und des Drucks beachten:

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_m}$$

Clapeyron-Gleichung

und für die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig und fest/gasförmig:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{mol}} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung

II Darstellung der Messergebnisse

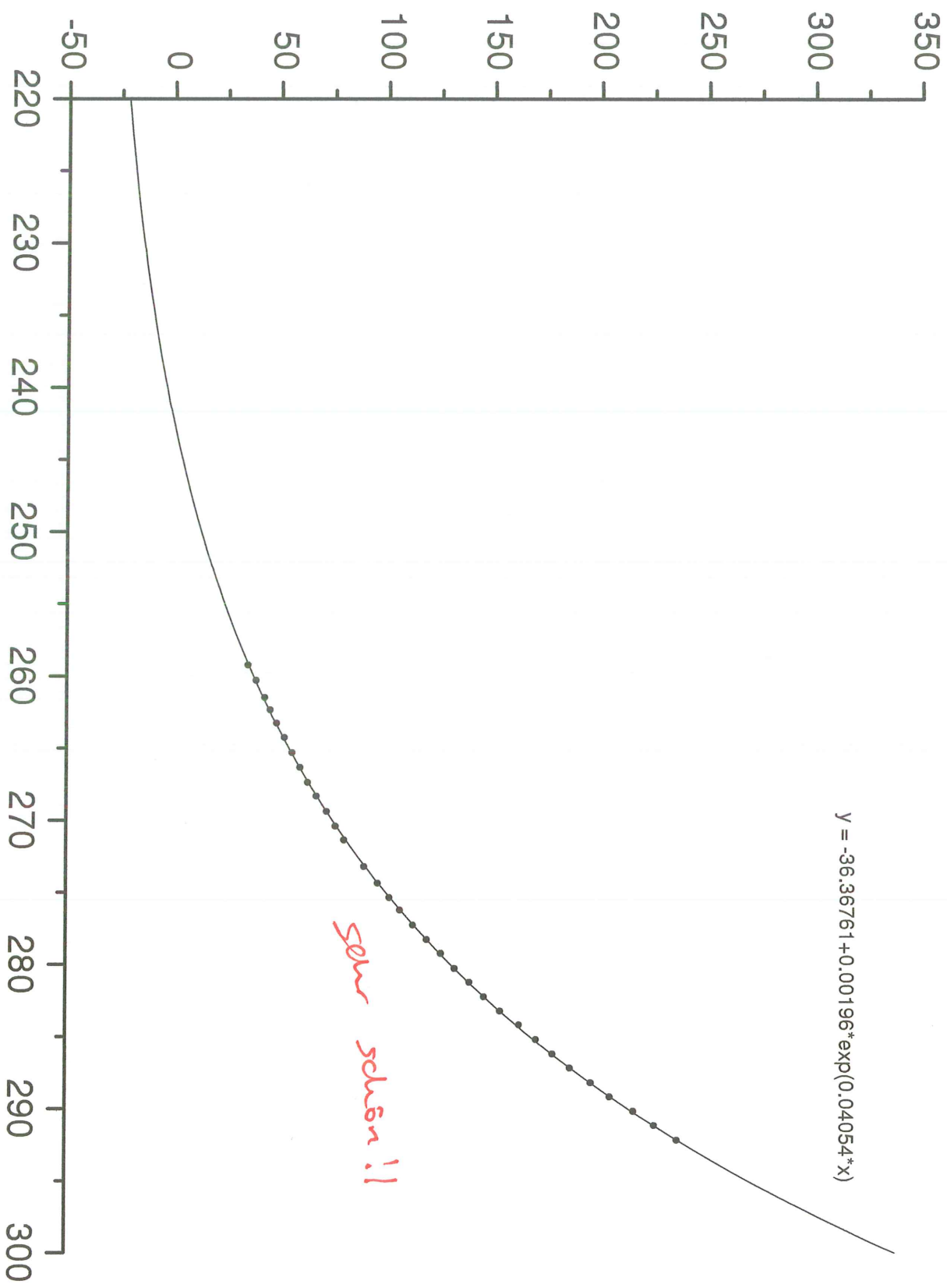
Dampfdruckkurve

Temperatur / °C	Temperatur / K	Druck / mbar	1/T / K ⁻¹	Fehler	ln(p/p ₀)	Fehler
-13,917	259,233	35,17	3,8575E-03	1,488E-05	-3,3605	1,42E-02
-12,833	260,317	39	3,8415E-03	1,476E-05	-3,2571	1,28E-02
-12	261,49	43	3,8242E-03	1,462E-05	-3,1595	1,16E-02
-10,8	262,35	45,6	3,8117E-03	1,453E-05	-3,1008	1,10E-02
-9,883	263,267	48,66	3,7984E-03	1,443E-05	-3,0358	1,03E-02
-8,883	264,267	52,166	3,7841E-03	1,432E-05	-2,9662	9,58E-03
-7,833	265,317	55,833	3,7691E-03	1,421E-05	-2,8983	8,96E-03
-6,8	266,35	59,5	3,7545E-03	1,41E-05	-2,8347	8,40E-03
-5,78	267,37	63,17	3,7401E-03	1,399E-05	-2,7748	7,92E-03
-4,82	268,33	67,17	3,7268E-03	1,389E-05	-2,7134	7,44E-03
-3,75	269,4	72	3,7120E-03	1,378E-05	-2,6440	6,94E-03
-2,73	270,42	76,17	3,6980E-03	1,367E-05	-2,5877	6,56E-03
-1,783	271,367	80,17	3,6850E-03	1,358E-05	-2,5365	6,24E-03
0,067	273,217	89,5	3,6601E-03	1,34E-05	-2,4264	5,59E-03
1,217	274,367	96	3,6448E-03	1,328E-05	-2,3563	5,21E-03
2,216	275,366	101,333	3,6315E-03	1,319E-05	-2,3023	4,93E-03
3,083	276,233	106,366	3,6201E-03	1,311E-05	-2,2538	4,70E-03
4,116	277,266	112,5	3,6066E-03	1,301E-05	-2,1977	4,44E-03
5,13	278,28	119	3,5935E-03	1,291E-05	-2,1415	4,20E-03
6,083	279,233	125,67	3,5812E-03	1,283E-05	-2,0870	3,98E-03
7,13	280,28	132,17	3,5679E-03	1,273E-05	-2,0366	3,78E-03
8,083	281,233	139,17	3,5558E-03	1,264E-05	-1,9850	3,59E-03
9,083	282,233	146	3,5432E-03	1,255E-05	-1,9371	3,42E-03
10,07	283,22	153,67	3,5308E-03	1,247E-05	-1,8859	3,25E-03
11,03	284,18	162,5	3,5189E-03	1,238E-05	-1,8300	3,08E-03
12,05	285,2	170,5	3,5063E-03	1,229E-05	-1,7819	2,93E-03
13,066	286,216	178,33	3,4939E-03	1,221E-05	-1,7370	2,80E-03
14,033	287,183	186,5	3,4821E-03	1,213E-05	-1,6922	2,68E-03
15,05	288,2	196,33	3,4698E-03	1,204E-05	-1,6409	2,55E-03
16,017	289,167	205,166	3,4582E-03	1,196E-05	-1,5969	2,44E-03
17,017	290,167	216,17	3,4463E-03	1,188E-05	-1,5446	2,31E-03
18,017	291,167	226	3,4345E-03	1,18E-05	-1,5001	2,21E-03
19,03	292,18	236,5	3,4225E-03	1,171E-05	-1,4547	2,11E-03
20	293,15	246,5	3,4112E-03	1,164E-05	-1,4133	2,03E-03

✓

OK

p / mbar

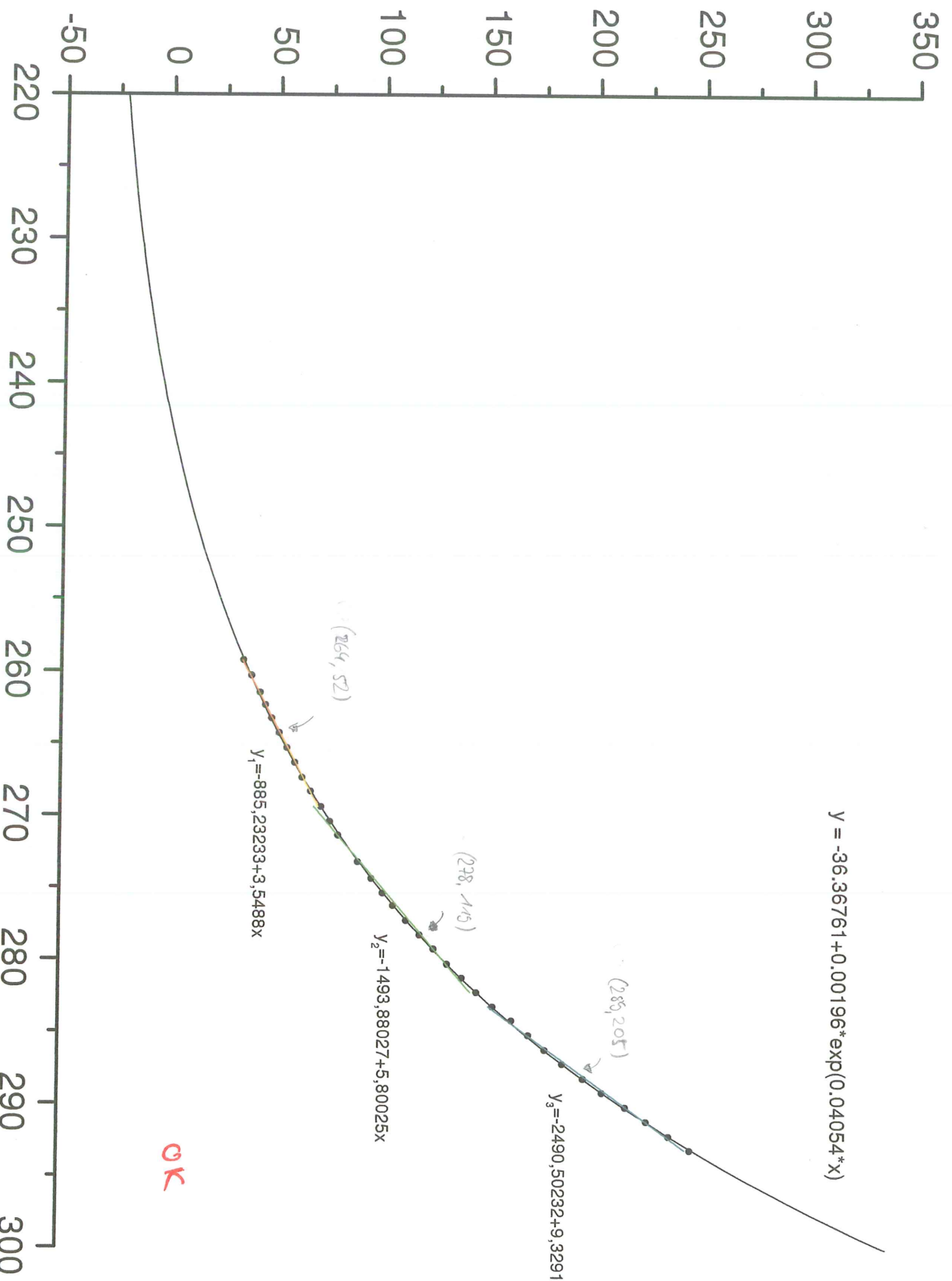


$$y = -36.36761 + 0.00196 \cdot \exp(0.04054 \cdot x)$$

same solution!!

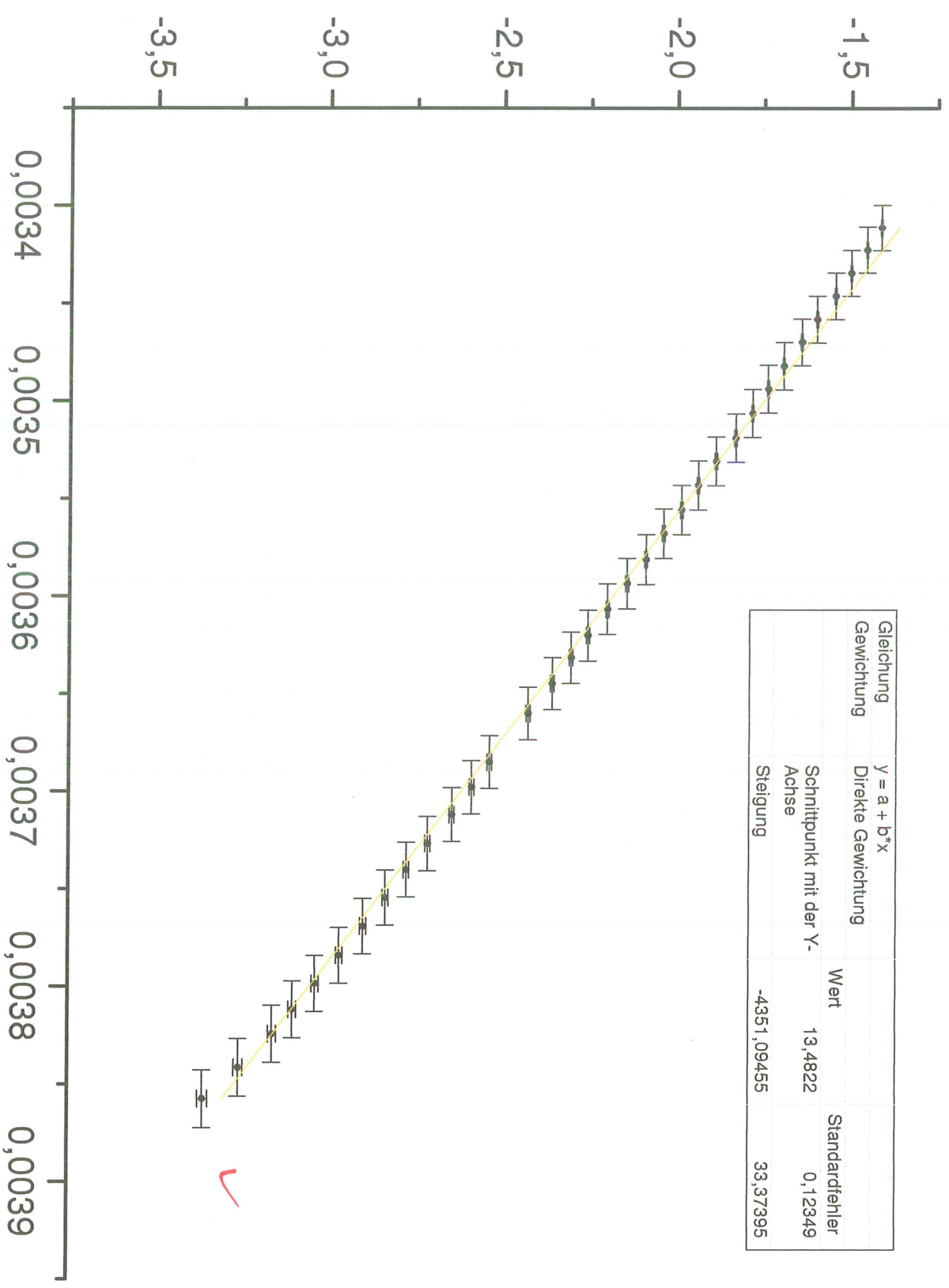
T / K

p / mbar



T / K

$R_a(\frac{P}{p_0})$



Gleichung	$y = a + b \cdot x$	Wert	Standardfehler
Gewichtung	Direkte Gewichtung	13,4822	0,12349
	Schnittpunkt mit der Y-Achse	-4351,09455	33,37395
	Steigung		

$\frac{1}{T} / K^{-1}$

III Auswertung

1.) Die Kurve (e-Funktion) wird im Messbereich in 3 etwa gleich große Abschnitte unterteilt. In jedem Abschnitt haben wir eine Gerade durch dessen Punkte gelegt. Aus den Steigungen $\frac{dp_i}{dT_i} = m_i$ lassen sich $i=3$ Werte für ΔH_v berechnen.

$$m_1 = 3,5488 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$\text{mit: } T_1 = 264 \text{ K}, p_1 = 52 \text{ mbar}$$

$$m_2 = 5,80025 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$T_2 = 278 \text{ K}, p_2 = 119 \text{ mbar}$$

$$m_3 = 9,32515 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

$$T_3 = 285 \text{ K}, p_3 = 205 \text{ mbar} \quad \checkmark$$

mit $\Delta H_i = \frac{dp_i}{dT_i} \cdot \frac{R T_i^2}{p_i}$ ergeben sich folgende Werte: ✓

$$\Delta H_1 = 39545,40 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_2 = 31319,38 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_3 = 31600,49 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_1 = 39545,40 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\ \Delta H_2 = 31319,38 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\ \Delta H_3 = 31600,49 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \text{Mittelwert: } 34154,75 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \Delta H_v \quad \checkmark$$

Standardabweichung: $s(\Delta H_v) = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^3 (\Delta H_i - \Delta H)^2} = 4670,56 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \text{OK.}$

$$\Rightarrow \Delta H_v = (34154,75 \pm 4670,56) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \Delta(\Delta H_v) = \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right) \cdot \Delta T + \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial p} \right) \cdot \Delta p + \left(\frac{\partial \Delta H_v}{\partial m} \right) \cdot \Delta m \quad \checkmark$$

2) ΔH_v ergibt sich nun aus der Steigung $m = \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \cdot T$: ✓

$$\Delta H_v = -m \cdot R = 4351,09455 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 36175,00 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

$$\text{Fehler: } \Delta(\Delta H_v) = \Delta m \cdot R = 33,374 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 277,47 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow \Delta H_v = (36175,00 \pm 277,47) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

* der Fehler wurde über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet.

Die Entropieänderung lässt sich aus dem Rechenabschnitt wie folgt berechnen:

$$\Delta S_V = c \cdot R = 13,4822 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} = 112,14 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad \checkmark$$

$$\text{Fehler: } \Delta(\Delta S_V) = \Delta c \cdot R = 1,027 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow \Delta S_V = (112,14 \pm 1,027) \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \quad \checkmark$$

3) Nun stellt noch der extrapolierte Wert für die Siedetemperatur T_0 bei Normaldruck ~~druck~~ p_0 angesetzt werden. Dieser berechnet sich folgendermaßen:

$$\frac{\Delta H_V}{T_0} = \Delta S_V \quad \Rightarrow \quad T_0 = \frac{\Delta H_V}{\Delta S_V} = 322,58 \text{ K}$$

$$\text{Fehler: } \Delta T_0 = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\Delta H_V)}{\Delta S_V}\right)^2 + \left(-\frac{\Delta H_V}{\Delta S_V^2} \cdot \Delta(\Delta S_V)\right)^2} = 3,85 \text{ K} \quad \text{OK.}$$

$$\Rightarrow \Delta T_0 = (322,58 \pm 3,85) \text{ K} \quad \checkmark$$

4) Abschätzen des Normal siedepunkts mit Hilfe der Troutonschen Regel:

$$\Delta S_V \approx 88 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$$

$$T_0 = \frac{\Delta H_V}{\Delta S_V} \approx \frac{36185 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{88 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}} = 411 \text{ K} \quad \checkmark$$

Die große Abweichung zum obigen Wert erklärt sich durch die Tatsache, dass die Pictet-~~Pictet~~ Troutonsche Regel nur für viele unpolare Flüssigkeiten gilt. Woraus wir folgern können, dass wir es mit einer Flüssigkeit mit starken untereinander bindenden Molekülen zu tun hatten.

5.) i) Herleitung der Clapeyron-Gleichung

Sollen die Phasen α und β im Gleichgewicht sein, so muss deren chemisches Potential gleich sein:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) \quad \checkmark$$

Um den Verlauf der Steigung auf der gesamten Phasengrenzlinie der beschreiben müssen wir infinitesimale Änderungen betrachten:

$$d\mu_\alpha(p, T) = d\mu_\beta(p, T) \quad \checkmark$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung: $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ ergibt sich:

$$-S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} dp = -S_{m,\beta} dT + V_{m,\beta} dp$$

$$\Delta V_m dp = \Delta S_m dT$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad \checkmark$$

ii) Clausius-Clapeyron-Gleichung

Für die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig gilt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Verd}} H}{T \cdot \Delta_{\text{Verd}} V}$$

Da $\Delta V_m(g) \gg \Delta V_m(l)$ kann man folgende Näherung machen: $\Delta_{\text{Verd}} V \approx V_m(g)$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Verd}} H}{T \cdot V_m(g)} \quad \checkmark$$

Wir nehmen des Weiteren an, dass sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält.

$$\Rightarrow V_m(g) = \frac{RT}{p}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Vap}}H}{T \left(\frac{RT}{p}\right)} = \frac{p \cdot \Delta_{\text{Vap}}H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Vap}}H}{RT^2}$$

Trennung der Variablen und anschließende Integration führt zu:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{Vap}}H}{RT^2} \cdot dT$$

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta_{\text{Vap}}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

IV Kritische Diskussion

Mögliche Fehlerquellen könnten die Apparatur und die Vakuumpumpe sein.

Bei der Messung starteten wir bei einem Druck von ca. 35 mbar; ein besseres „Vakuum“ ^{ist OK} lies sich nicht erzeugen. Wir haben zwar die Apparatur nach einer ersten Begutachtung des hohen Drucks auseinandergebaut und mögliche undichte Stellen ausgetauscht, jedoch verhalf dies nur zu kleinen Verbesserungen. Des Weiteren könnte es sein das die Vakuumpumpe an undichte Stelle festgas mit in die Apparatur gezogen hat.

Bei der Durchführung gestaltete es nicht einfach die Temperatur während einer Messreihe konstant zu halten.

Bestimmt man bei der Auswertung, wie in Methode 1, die Verdampfungsenthalpie über den Mittelwert von 3 Geradensteigungen, so erhält man einen großen Fehler. Trägt man hingegen $\ln(p/p_0)$ über $1/T$ auf, so ergibt dies einen genaueren Wert. (siehe Auswertung)

In der Fehlerrechnung wurden die Messfehler in Druck und Temperatur aus den Fehlern der Steigung die aus Origin ausgab ~~bestimmt~~ verwendet.

V Zusatzfragen

1.) Der Dampfdruck p entspricht die Summe der Partialdrücke. Da wir nun ein zweites Gas haben, welches sich nicht in unserem Mischgas löst, entsteht ein zusätzlicher (partial) Druck. Somit erhöht das Inertgas den Dampfdruck. **Formel hinschreiben** ✓

2.) Wird der Krümmungsradius kleiner, so steigt die Oberflächenspannung an. Betrachtet man nun Tröpfchen, so ist der Dampfdruck höher als bei einer großen Oberfläche. Dies liegt am Energiegewinn durch $\Delta A \cdot \sigma$ (vgl. mit Kelvin-Gleichung) beim Verdampfen. **Formel begründen.** ✓

3.) Am kritischen Punkt ist die Dichte des Gases gleich der Dichte der flüssigen Phase. $\frac{d\rho}{dT} = 0$ d.h. es gibt keine Volumenänderung mehr.

mit Clapeyron: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v}{\Delta V T} \Rightarrow \Delta V \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v}{T}$ mit $\Delta V = 0, T \neq 0$
 $\Rightarrow \Delta h_v = 0$

Damit soll nun gezeigt werden, dass die Molwärme einer Flüssigkeit immer größer sein muss als die des Dampfes.

Beweis über Zustandsfunktion von h . ✓

Abweg: Flüssigkeit bei T_0 verdampfen und dann den Dampf von T_0 auf $T_0 + dT$ erhitzen:

$$dh_h = \Delta h_v(T_0) + c_p^{\text{Dampf}} dT$$
 ✓

2. Weg: Flüssigkeit von T_0 auf $T_0 + dT$ erhitzen und dann bei $T_0 + dT$ verdampfen

$$dH_2 = c_p^{\text{Flüssigkeit}} dT + \Delta H_V(T_0 + dT)$$

Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, muss gelten: $dH_1 = dH_2$:

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

da $\Delta H_V(T_0) > \Delta H_V(T_0 + dT)$ sein muss, da am kritischen Punkt, wie oben gezeigt = 0.

$$\Rightarrow c_p^{\text{Dampf}} > c_p^{\text{Flüssigkeit}} \quad \blacksquare \quad \checkmark$$

11

Zeit/t	Temperatur / °C	Druck / mbar	Mittelwert Temp °C	Druck/mbar
0s	-14,0	35	-13,917	35,12
10s	-13,9	35		
;	-13,9	35		
	-"	"		
	-"	"		
50s	-"	36		
0s	-12,0	39	-12,833	39
10	-12,9	"		
;	-"	"		
;	-12,8	37		
;	-12,7	"		
50	-"	"		
0	-12,0	43	-11,766	43
10	-11,9	"		
;	-11,9	"		
;	-11,7	43		
;	-11,6	43		
50	-11,6	43		
0	-11,0	45	-10,8	45,6
10	-11,0	45		
;	-10,4	46		
;	-10,8	46		
;	-10,7	46		
50	-10,6	46		
0	-10,0	48	-9,887	48,66
10	-10,0	48		
20	-9,9	49		
30	-9,8	49		
40	-9,8	49		
50	-9,7	49		
0	-9,0	51	-8,983	52,166
10	-9,0	52		
20	-8,9	52		
30	-8,9	52		
40	-8,8	53		
50	-8,7	53		
0	-8,0	55	-7,833	55,833
10	-8,0	55		
20	-7,9	56		
30	-7,8	56		
40	-7,7	56		
50	-7,6	57		
0	-7,0	59	-6,8	59,5
10	-6,9	59		
20	-6,8	59		
30	-6,8	60		
40	-6,7	60		
50	-6,6	60		

Zeit (s)	Temperatur (°C)	Druck (mbar)	Temperatur	Druck
0	-6,0	62	-5,78	63,17
10	-5,9	63		
20	-5,8	63		
30	-5,7	63		
40	-5,7	64		
50	-5,6	64 64		
0	-5,0	66	-4,82	67,17
10	-4,9	67		
20	-4,9	67		
30	-4,8	67		
40	-4,7	68		
50	-4,6	68		
0	-4,0	71	-3,75	72
10	-3,9	71		
20	-3,8	72		
30	-3,7	72		
40	-3,6	73		
50	-3,5	73		
0	-3,0	75	-2,73	76,17
10	-2,9	76		
	-2,7	76		
	-2,7	76		
	-2,6	77		
50	-2,5	77		
0	-2,0	79	-1,783	80,17
10	-1,9	80		
	-1,9	80		
	-1,7	80		
	-1,6	81		
50	-1,6	81		
0	-1,0	84	0,77	85
	-0,9	84		
	-0,9	85		
	-0,7	85		
	-0,6	86		
60	-0,5	86		
0	0,0	89	0,067	89,15
	0,0	89		
	0,0	89		
	0,1	90		
	0,1	90		
60	0,2	90		
0	1,0	95	1,217	90
	1,1	95		
	1,2	96		
	1,3	96		
	1,3	97		
50	1,4	97		
60		97		

(2)

Zeit/s	Temperatur /°C	Mittelwert Temp	Druck mbar	Mittelwert Druck
0	2,0	2,216	100	101,333
	2,1		101	
	2,2		101	
	2,3		102	
	2,3		102	
60	2,4		102	
0	3,0	3,083	105	106,166
	3,0		106	
	3,0		106	
	3,1		106	
	3,2		107	
50	3,2		107	
0	4,0	4,116	112	112 114,511
	4,0		112	
	4,1		112	
	4,1		113	
	4,2		113	
50	4,2		113	
0	5,0	5,13	118	119
10	5,0		118	
20	5,1		119	
30	5,2		119	
40	5,2		120	
50	5,3		120	
0	6,0	6,083	125	125,67
10	6,0		125	
20	6,0		125	
30	6,1		126	
40	6,1		126	
50	6,2		127	
0	7,0	7,13	131	132,17
10	7,0		132	
20	7,1		132	
30	7,2		132	
40	7,2		133	
50	7,3		133	
0	8,0	8,083	138	139,17
10	8,0		139	
20	8,0		139	
30	8,1		139	
40	8,1		140	
50	8,2		140	
0	9,0	9,083	145	146
10	9,0		145	
20	9,0		146	
30	9,1		146	
40	9,2		147	
50	9,2		147	
0	10,0	10,07	153	153,67
10	10,0		153	
20	10,0		153	
30	10,1		154	
40	10,1		154	
50	10,2		155	

Zeit	ins	Temperatur	Mittelwert	Druck	Mittelwert
0		11,0		162	
10		11,0		162	
20		11,0	11,03	162	162,2 1625
30		11,0			
40		11,1			
50		11,1			

0		12,0		170	
10		12,0		170	
20		12,0	12,05	170	170,5
30		12,1			
40		12,1			
50		12,1			

0		13,0		177	
10		13,0		178	
20		13,1	13,066	178	178,33
30		13,1			
40		13,1			
50		13,1			

0		14,0		186	
10		14,0		186	
20		14,0	14,033	186	186,5
30		14,0			
40		14,1			
50		14,1			

0		15,0		196	
10		15,0		196	
20		15,0	15,05	196	196,33
30		15,1			
40		15,1			
50		15,1			

0		16,0		204	
10		16,0		205	
20		16,0	16,017	205	205,166
30		16,0			
40		16,0			
50		16,1			

0		17,0		215	
10		17,0		216	
20		17,0	17,017	216	216,17
30		17,0			
40		17,0			
50		17,1			

0		18,0		225	
10		18,0		226	
20		18,0	18,017	226	226
30		18,0			
40		18,0			
50		18,1			

0		19,0		235	
10		19,0		236	
20		19,0	19,03	236	236,5
30		19,0			
40		19,1			
50		19,1			

0	10	20,0	20,0	246	246	
20	30	20,0	20,0	246	247	246,5
40	50	20,0	20,0	247	247	