

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES DAMPFDRUCKS UND BESTIMMUNG DER VERDAMPFUNGSENTHALPIE EINER REINEN FLÜSSIGKEIT

1. LERNZIEL

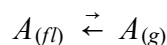
Bei diesem Versuch können Sie die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit unmittelbar beobachten. Sie wenden die Dampfdruckgleichung nach Clausius-Clapeyron praktisch an, um molare Verdampfungsenthalpien zu bestimmen. Der Versuch trainiert zudem Ihre manuelle Feinmotorik...

2. AUFGABENSTELLUNG

Bestimmen Sie die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer reinen Flüssigkeit, und ermitteln Sie mittels Gleichung (4) die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m^*$. Die interessierenden Substanzen sind: Aceton (Sdp. 56.2 °C), Methanol (Sdp. 65.0 °C) und Cyclohexan (Sdp. 80.7 °C).

3. THEORIE

Für die isobar-isotherme Gleichgewichtseinstellung



zwischen der reinen Flüssigkeit $A_{(l)}$ und ihrem reinen Dampf $A_{(g)}$ gilt als Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta_{vap}G^* = \mu_{(g)}^* - \mu_{(l)}^* = 0 \quad (1)$$

$\Delta_{vap}G^*$ ist die Freie Verdampfungsenthalpie von A , und mit $\mu_{(g)}^*$ und $\mu_{(l)}^*$ bezeichnen wir die chemischen Standardpotentiale der gasförmigen (g) bzw. flüssigen (l) Substanz A .

Aus (1) lässt sich die Dampfdruckgleichung nach CLAUSIUS-CLAPEYRON herleiten:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m^*}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

mit $\Delta_{vap}H_m^*$ = molare Verdampfungsenthalpie von A

Durch Integration von (2), unter Annahme konstanter Verdampfungsenthalpie, resultiert die Gleichung (3), die die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks innerhalb nicht zu grosser Temperaturintervalle in vielen Systemen befriedigend darstellt.

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

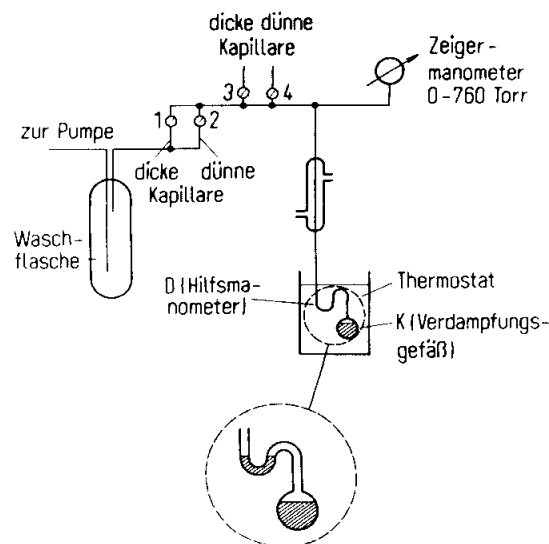
mit p^0 = Siededruck, T^0 = Siedetemperatur

Daraus folgt die gesuchte Beziehung (4):

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R \cdot T^0} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R \cdot T} \quad (4)$$

4. APPARATUR

Die Dampfdruckmessung wird mit einem Isoteniskop durchgeführt. Die apparative Anordnung ist im folgenden Schema [aus Referenz b)] dargestellt.



Zwischen dem thermostatisierten Verdampfungsgefäß K , welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und der übrigen Apparatur befindet sich ein mit der gleichen Substanz gefülltes Hilfsmanometer D . Zwischen Apparatur und Vakuumpumpe befindet sich eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle. Mit den Hähnen 1-4 kann der Druck im Innern der Apparatur grob und fein geregelt werden. Zur Druckmessung wird ein BARATRON Druckmesskopf verwendet. Der Kühler dient zur Kondensation der flüssigen Mischung in das Hilfsmanometer.

Das Thermostatbad darf nur mit entionisiertem Wasser gefüllt werden!

5. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Zunächst wird der Drucknullpunkt der Apparatur bestimmt und zugleich ihre Dichtheit verifiziert. Dazu wird die leere Apparatur gründlich evakuiert und die zugehörige Druckanzeige registriert. Bei geschlossenen Evakuierhahnen muss der Druck möglichst stabil bleiben.

Für die Dampfdruckmessung wird der Kolben des Isoteniskops anschliessend mit ca. 30 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und mit dem gefetteten Stopfen verschlossen. Der Kolben taucht in das thermostatisierte Wasserbad, welches so weit mit Wasser gefüllt ist, dass das Hilfsmanometer ebenfalls bestmöglich eingetaucht ist. Danach wird während ca. 5 Min. die Einstellung des thermischen Gleichgewichts abgewartet. Dann wird das Isoteniskop bei geschlossenen Hahnen 3 und 4 und offenem Hahn 1 so lange evakuiert (Kühlfalle mit N_2 gefüllt, Kühlkreislauf am Liebig-Kühler eingeschaltet), bis der Druck am Druckmesskopf nicht weiter absinkt. Nun werden bei laufender Pumpe die Evakuierhahnen geschlossen. Dann wartet man, bis unterhalb des Kühlers genügend Flüssigkeit kondensiert ist. Nun wird der Feinbelüftungshahn 4 vorsichtig so weit geöffnet, dass die kondensierte Flüssigkeit im Hilfsmanometer in beiden Schenkeln ungefähr auf gleicher Höhe steht. Anschliessend erfolgt durch wechselweise Betätigung der Feinvakuum- und Feinbelüftungshahnen 2 und 4 die Feineinstellung des Hilfsmanometers auf Druckausgleich. Dann registriert man am Druckmesskopf den Dampfdruck der Flüssigkeit. Für jede Temperatur wird der Dampfdruck so oft bestimmt, bis der gemessene Wert konstant ist, mindestens aber dreimal. Zwischen den einzelnen Messungen ist jeweils wieder zu belüften. Danach wird die Temperatur für die Messung des nächsten Dampfdruckes um einen solchen Betrag erhöht, dass eine Serie von Dampfdruckwerten bei insgesamt 10 verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen Raumtemperatur und einer Temperatur leicht unter dem Siedepunkt resultiert. Nachdem der Thermostat die neue Temperatur eingestellt hat, ist jeweils wieder ca. 5 Minuten auf die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen der (nicht gerührten!) Flüssigkeit im Kolben und dem Wasserbad zu warten.

6. AUSWERTUNG

Fitten Sie die Funktion $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ mit Hilfe des Mathcad-Files DAMPFREIN.MCD. Aus dem Fit wird die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m^*$ und die Siedetemperatur errechnet. Vergleichen Sie die Resultate mit Literaturwerten.

7. AUFGABEN

- a) Leiten Sie aus der Gleichung von Clapeyron die Gleichung von Clausius-Clapeyron (2) sowie deren thermodynamisch genaue Form (5) her.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m^*}{T \cdot [V_{(g),m}^* - V_{(l),m}^*]} \quad (5)$$

- b) Wie müsste die nichtverschwindende Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie bei der Integration von Gleichung (2) mitberücksichtigt werden? Ist dies hier nötig?
- c) Erklären Sie das Messprinzip des Drucktransmitters.

8. LITERATUR

- a) P. W. Atkins, *Physical Chemistry*,
Oxford University Press, 6th edition (1998), chapter 6.6
- b) H.-D. Försterling, H. Kuhn, *Physikalische Chemie in Experimenten - Ein Praktikum*,
Verlag Chemie, 1. Auflage (1971), S. 159ff

9. CHEMIKALIEN

**Über Eigenschaften und Toxizität der verwendeten Substanzen orientiere man sich vor deren Gebrauch eingehend und treffe alle nötigen Vorsichtsmassnahmen!
Alle Chemikalienabfälle sind fachgerecht zu entsorgen!**

- Aceton, p.a., Merck 1.00014.1000
- Cyclohexan, puriss. p.a., Fluka 28932
- Methanol, p.a., Merck 1.06009.1000

ANHANG: INVENTAR

- Kapillarensystem mit Ventilen
- 3 Übergangsstücke aus Glas zum Druckmesskopf
- Dichtung und Schraubverschluss zum Anschluss des Druckmesskopfs
- BARATRON-Druckmesskopf mit Speisegerät und Signal Conditioner
- METRA-Multimeter mit Netzgerät und Spezialkabel für die Temperaturmessung
- Stromschiene
- Kühlfalle
- Glashahn als Übergangsstück zwischen Kühlfalle und Vakuumpumpe
- Vakuumpumpe
- Dewar-Gefäss für Kühlfalle
- Laborboy für Dewar-Gefäss
- Intensivkühler
- Kühlspirale aus Metall
- Anschluss-Schläuche für Intensivkühler und Kühlspirale
- Isolierter Behälter für Eiswürfelchen
- Reaktionsgefäss mit Hilfsmanometer
- Glasstopfen für das Reaktionsgefäss
- Lauda-Thermostat mit Bad, Bedienungsanleitung
- Anschlussschläuche für Thermostat
- Thermostatunterlage
- 50 ml-Vollpipette
- Peleusball
- Muffen und Klemmen zur Befestigung der Bestandteile des Isoteniskops
- Schliffklammern
- Schliff fett