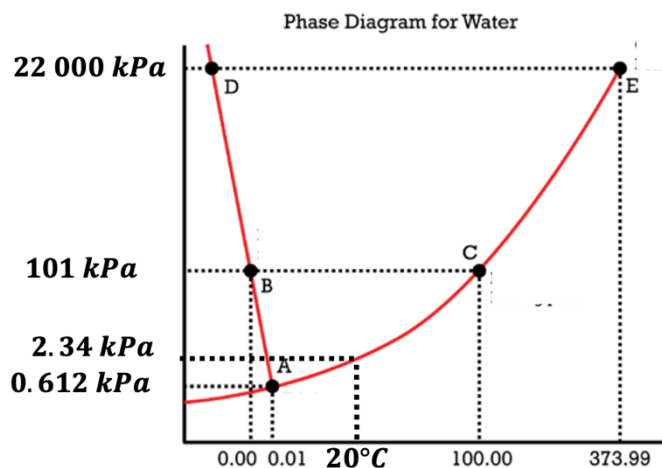




V 4 Die Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit

Einführung

Im Allgemeinen können Elemente und chemische Verbindungen als Festkörper, als Flüssigkeit oder als Gas vorliegen. Diese Zustände werden **Phasen** oder **Aggregatzustände** genannt. Welcher Phase eines bestimmten Stoffes vorliegt (stabil ist), hängt nur vom Druck und von der Temperatur des Systems ab. Die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Aggregatzustände einer reinen Substanz werden als Funktion der Zustandsgrößen Druck und Temperatur in einem sogenannten **Phasendiagramm** dargestellt.



Merkregel:
Bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen ist die feste Phase stabil (**s** = solid), bei hohen Temperaturen ist die Gasphase stabil (**g**), dazwischen liegt der Stabilitätsbereich der flüssigen Phase (**l** = liquid).

Auf den **Phasengrenzlinien** liegen stets zwei Phasen im Gleichgewicht vor, sie werden daher auch Koexistenzlinien oder einfach Gleichgewichtskurven genannt. Am Tripelpunkt (und **nur** hier) besteht ein Gleichgewicht zwischen drei Phasen.

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik liefert, ausgedrückt mit Hilfe der Freien Enthalpie G , das allgemeine Kriterium für ein chemisches Gleichgewicht

$$\Delta G_{T,p} = 0 \quad (1)$$

Bezogen auf das Gleichgewicht zweier Phasen α und β bedeutet diese Aussage, dass für alle Punkte einer Phasengrenzlinie gelten muss

$$G(\alpha) = G(\beta) \quad (2)$$



Ausgehend von dieser Beziehung erhält man nach einer elementaren Ableitung für die Steigung einer Phasengrenzlinie

$$\frac{d p}{d T} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T \Delta V_{\text{trans}}} \quad (3)$$

ΔH_{trans} molare Umwandlungsenthalpie des Phasenüberganges
 ΔV_{trans} Änderung des molaren Volumens beim Phasenübergang

Bei diesem Versuch interessiert uns die **Phasengrenzlinie Flüssigkeit / Gas**, die **Dampfdruckkurve**.

Da das molare Volumen der flüssigen Phase vernachlässigbar klein gegenüber dem entsprechenden Volumen der Gasphase ist, kann ΔV_{trans} unter Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases einfach berechnet werden

$$\Delta V_{\text{trans}} = V(\text{g}) - V(\text{l}) \approx V(\text{g}) \approx RT / p \quad (4)$$

Einsetzen in Gl. 3 führt zu

$$\frac{d p}{d T} = \frac{p \Delta H_{\text{verd}}}{R T^2} \quad (5)$$

ΔH_{verd} molare Verdampfungsenthalpie

Schließlich erhalten wir mit der Umrechnung $d x / x = d \ln x$ die **Clausius-Clapeyronsche Gleichung**

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R T^2} \quad (6)$$

Die Integration in den Grenzen p^* und p , bzw. T^* und T liefert

$$\ln p = \ln p^* - \frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (7)$$

wobei p^*, T^* ein bestimmtes Wertepaar auf der Dampfdruckkurve ist. Werden die Konstanten in K zusammengefaßt, erhalten wir eine einfache Geradengleichung

$$\ln p = K - \frac{\Delta H_{\text{verd}}}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$

Aus der Steigung der Auftragung $\ln p$ vs. $1/T$ kann die mittlere molare Verdampfungsenthalpie berechnet werden.



Aufgabenstellung

1. Der Dampfdruck von Methanol ist als Funktion der Temperatur zu ermitteln und ΔH_{Verd} (Methanol) aus einer Auftragung nach Gl. (8) zu bestimmen.

Praktische Durchführung

Voraussetzung für die Messung der Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit ist, dass sich ausschließlich die reine Substanz in der geschlossenen Apparatur befindet, in der Druck und Temperatur gemessen werden. Die Flüssigkeit muss kontinuierlich gerührt werden.

Da Vakuumapparaturen über längere Zeit nie ganz dicht gehalten werden können, finden Sie zu Beginn des Versuchs eine Apparatur vor, die neben Methanol auch noch Luft enthält.

Frage zur Vorbereitung:

Erläutern Sie die Punkte A, B, C und D in der Abbildung. Benennen Sie die Einphasengebiete im Diagramm.

Eine Flüssigkeit mit der (konstanten) Verdampfungsenthalpie 40 kJ/mol siedet bei einem Druck von 1 bar bei 100 °C. Ermitteln Sie den Siedepunkt der Flüssigkeit bei einem Druck von 10 bar.

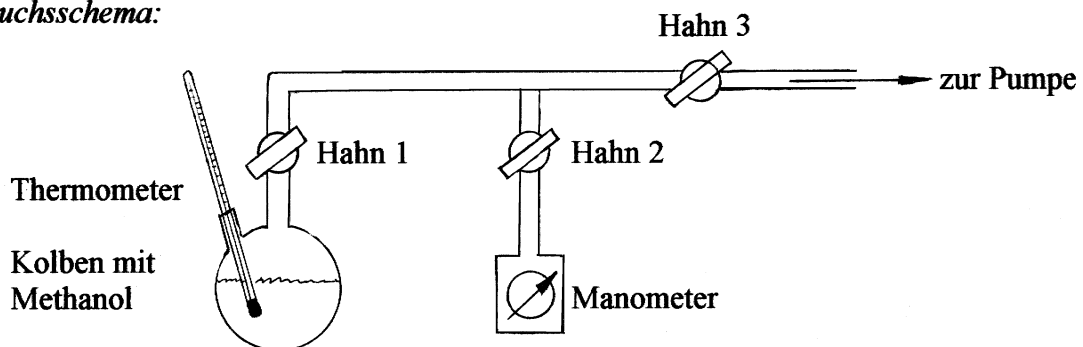


Vorbereitungen

Alle Hähne der Apparatur sind mit Gefühl zu öffnen und zu schließen. Bitte führen Sie die Schritte 1-5 , 7 und 11-12 gemeinsam mit dem Laboringenieur durch.

1. Stellen Sie sich ein Kältebad (Eis : NaCl - 3 : 1 Gewichtsteile) von mindestens -16°C her.
2. Hängen Sie den Kolben mit der zu messenden Flüssigkeit in das Kältebad, schalten Sie die Magnetrührplatte an, und rühren Sie das Methanol, bis es mindestens -16°C kalt ist.
3. Schalten Sie die Membranpumpe ein (Wasserkühlung nicht vergessen). Öffnen Sie die Hähne 2 und 3 (Hahn 1 geschlossen!), und warten Sie bis das Manometer einen Druck ≤ 7 mbar anzeigt.
4. Öffnen Sie vorsichtig Hahn 1. Die Flüssigkeit siedet. Gasförmiges Methanol ersetzt die Luft in dem Kolben. Die Temperatur des Methanols sinkt.
5. Schließen Sie Hahn 3 und stellen Sie Pumpe und Wasserkühlung ab.

Versuchsschema:



Messung:

In der geschlossenen Apparatur befindet sich jetzt nur noch flüssiges und gasförmiges Methanol.

6. Warten Sie, bis die Druckanzeige konstant ist, und registrieren Sie Druck und Temperatur (erstes Wertepaar).
7. Der Kolben kann nun **über** das Kältebad gehängt werden. Die Flüssigkeit muss weitergerührt werden, da sie sonst einen Temperaturgradienten aufweist.



8. Dampfdruck und Temperatur steigen langsam an und werden in 1-Grad-Schritten notiert.
9. Ab 0 °C kann das Kältebad ganz entfernt werden.
10. Beenden Sie die Messung, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 20 °C erreicht hat.

Beendigung des Versuchs:

11. Schließen Sie Hahn 1, und stellen Sie die Pumpe an (Kühlung!). Nun wird Hahn 3 geöffnet.
12. Wenn das Manometer wieder ca. 7 mbar anzeigt, werden Hahn 2 und 3 geschlossen und die Membranpumpe abgestellt (Wasserkühlung!).

Literatur zur Vorbereitung

- Lehrbuch Physikalische Chemie
- Studienheft III Physikalische Chemie
- Phywe Versuchsbeschreibung 3020461
- Video PhysChemBasics#6

**Auswertebblatt**

| | | | |
|---|--|----------|--------------------|
| Praktikum Physikalische Chemie | | Semester | |
| Gruppe | | Datum | |
| Versuch V 4 : "Verdampfungsenthalpie" | | | |
| 1. Theorie und Versuchsdurchführung (siehe Skripte) | | | |
| 2. Messergebnisse Der Dampfdruck einer Flüssigkeit wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Abbildung 1 ist der Dampfdruck als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. | | | |
| 3. Verdampfungsenthalpie Die Messergebnisse wurden nach Clausius-Clapeyron ausgewertet. Hierzu wurden der Logarithmus des Zahlenwertes des Dampfdrucks sowie der Kehrwert der dazugehörigen absoluten Temperatur berechnet (Tabelle 2) und graphisch aufgetragen (Abbildung 2) Aus der linearen Regression der Daten wurde die molare Verdampfungsenthalpie berechnet: (RGP-Auswertung siehe Tabelle 3) In Übersicht 4 sind alle verwendeten Gleichungen zusammengestellt sowie für jede Gleichung eine Musterrechnung . | | | |
| molare Verdampfungsenthalpie | | | rel. Stabw. |
| Der Siedepunkt der Flüssigkeit bei Standarddruck ($p^\circ=1\text{bar}$) wurde mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung extrapoliert: °C | | | |
| Literatur: Ender "Praktikum Physikalische Chemie" 2016 Springer ISBN 978-3-662-45469-5 Atkins/de Paula "Physikalische Chemie" 2006 Wiley-VCH ISBN 978-3-527-31546-8 Lauth/Kowalczyk "Thermodynamik" 2015 Springer ISBN 978-3-662-46228-7 Lauth "Phasengleichgewichte" 2016 Springer ISBN 978-3-662-47571-3 | | | |