

## Versuch 14: Dampfdruckkurve - Messung der Dampfdruckkurven leicht verdampfbarer Flüssigkeiten -

### 1. Theorie

Befindet sich eine Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß, so stellt sich zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit ein **dynamisches Gleichgewicht** ein, in dem in einem bestimmten Zeitintervall genauso viele Teilchen von der flüssigen in die gasförmige Phase und umgekehrt übergehen.

Den Druck, den die als Dampf bezeichnete Gasphase über einer Flüssigkeit (oder aber auch einem festen Bodenkörper) auf die Seitenwände des Behälters ausübt, nennt man Dampfdruck.

Der **Dampfdruck** ist ausschließlich **temperaturabhängig** und steigt mit Erhöhung dieser. Im Gegensatz dazu bleibt bei einer Volumenänderung des Gefäßes das Gleichgewicht erhalten, da bei einer Volumenabnahme mehr Dampf in die flüssige Phase übergeht, bei einer Volumenzunahme mehr Flüssigkeit verdampft.

Reine Flüssigkeiten, die niedrigsiedend sind und eine kleine Verdampfungswärme (0 Verdampfungsenthalpie) besitzen, haben einen hohen Dampfdruck.

Umgekehrt sind Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt und hoher Verdampfungswärme Stoffe, die einen niedrigen Dampfdruck haben.

Liegt ein Gemisch von mehreren sich nicht mischenden Flüssigkeiten vor, so berechnet sich der Dampfdruck aus der Summe der Partialdrücke der Stoffe.

Bei mischbaren Flüssigkeiten mehrerer Komponenten hingegen ist deren Konzentration von Bedeutung.

Die Bestimmung der vom Dampfdruck abhängigen Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  erfolgt mithilfe der **Clausius-Clapeyron'schen Gleichung**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Flüssigkeit}})} \quad (1)$$

p : Druck [mbar]

$\Delta H_V$  : Verdampfungsenthalpie [kJ/ mol]

T : absolute Temperatur [K]

$V_{\text{Dampf}}$  : Volumen der gasförmigen Phase [l]

$V_{\text{Flüssigkeit}}$  : Volumen der flüssigen Phase [l]

In einem Temperaturbereich, der der kritischen Temperatur weit entfernt liegt, kann das Molvolumen der Flüssigkeit vernachlässigt und das Molvolumen des Dampfes durch die ideale Zustandsgleichung  $V = RT/p$  (R : Gaskonstante) ausgedrückt werden:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \quad (2)$$

Über einen nicht so großen Temperaturintervall betrachtet läßt sich diese Gleichung integrieren, deren Umformung eine lineare Geradengleichung mit der Steigung  $m = -\Delta H_V/R$  ergibt:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_V}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln p_2 = -\frac{\Delta H_V}{R \cdot T_2} + \left( \frac{\Delta H_V}{R \cdot T_1} + \ln p_1 \right) \quad (3)$$

Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  lässt sich aus der Steigung des Graphen ablesen, die sich beim Auftragen von  $\ln p$  gegen den Kehrwert der zugehörigen Temperatur ergibt.

### Aufgabenstellung

Es sind Dampfdruckmessungen von

- 1) Aceton im Temperaturbereich von 0°C bis 20°C
- 2) Chloroform im Temperaturbereich von 0°C bis 20°C
- 3) Ethen im Temperaturbereich von -15°C bis 5°C

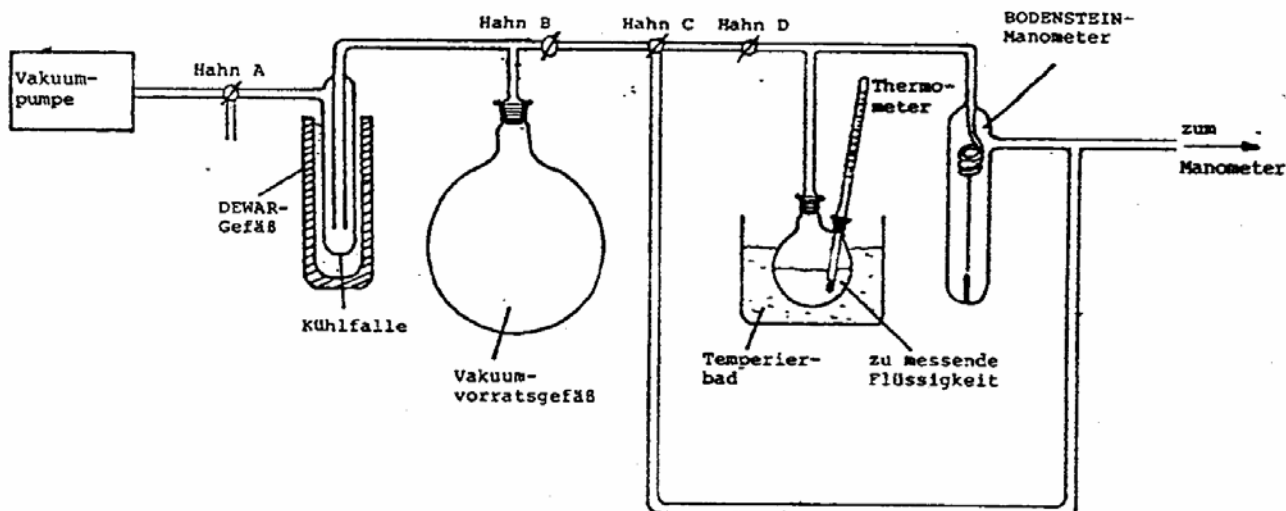
durchzuführen, mit deren Hilfe man anschließend die Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_V$  der einzelnen Stoffe ermittelt.

## 2. Versuchsdurchführung

### 2.1 Geräte und Chemikalien

Dampfdruckmessapparatur, Vakuumpumpe, 100ml 2-Hals-Rundkolben, Ablesefernrohr, Vakuummeter, Kühlfalle, DEWAR-Gefäß, Schliffthermometer, PE-Schale für Eis, Porzellanschale (groß); Aceton, Chloroform, Ether, flüssiger Stickstoff, Eis, Kochsalz

### 2.2 Aufbau



### 2.3 Durchführung

Auf eine detaillierte Beschreibung der Durchführung des Versuches wurde verzichtet. Sie ist nachzulesen im Praktikums-Skript S.100 – 101.

### 2.4 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

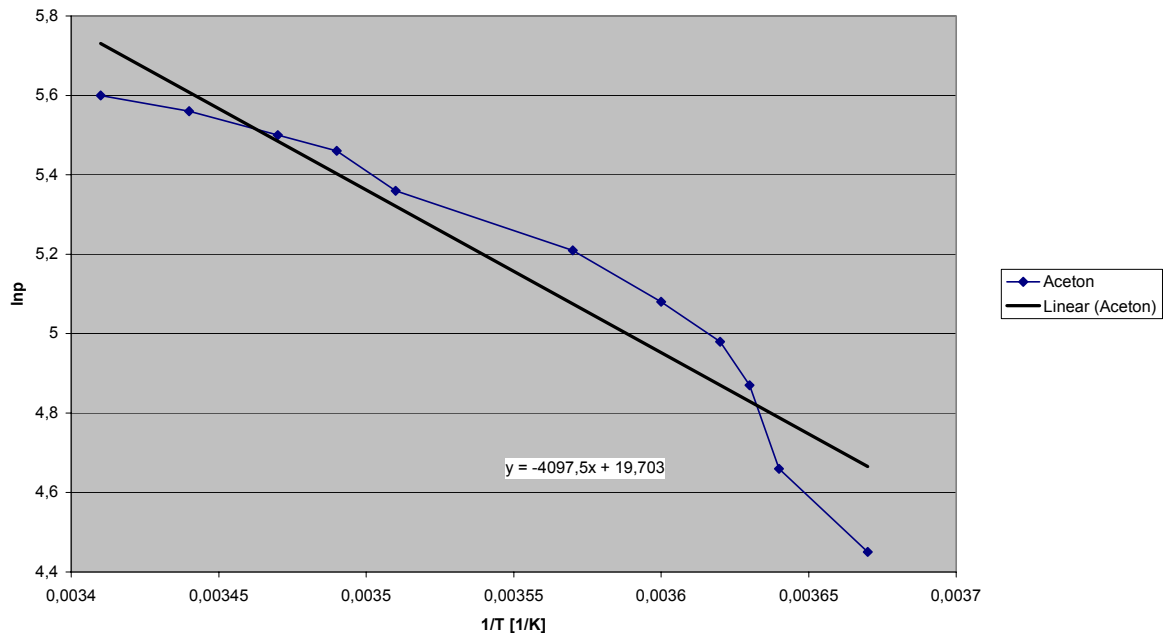
### 2.4.1 Dampfdruckkurve von Aceton

Nach Aufgabenstellung werden im Temperaturbereich von 0°C bis 20°C 11 Messwerte aufgenommen. Mithilfe eines Eisbades wird die Probelösung auf gewünschte Temperatur gekühlt.

In der folgenden Tabelle sind die Messdaten (T [K] und p [mbar]) sowie deren Umrechnung in die für die anschließende graphische Darstellung zur Ermittlung der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  notwendige Form ( $1/T$  [1/K] und  $\ln p$ ) aufgeführt.

T [K]	1/T [1/K]	p [mbar]	ln p
267,0	0,00374	36	3,58
270,0	0,00370	59	4,08
272,5	0,00367	86	4,45
274,5	0,00364	106	4,66
275,0	0,00363	130	4,87
276,5	0,00362	146	4,98
277,5	0,00360	160	5,08
280,5	0,00357	184	5,21
284,5	0,00351	212	5,36
286,5	0,00349	234	5,46
288,5	0,00347	245	5,50
290,6	0,00344	260	5,56
293,5	0,00341	271	5,60

Dampfdruckkurve Aceton



Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $-4097,5$  K. Durch Umformen der im Theorieteil hergeleiteten linearen Geradengleichung (3) ergibt sich für die Steigung  $m$  folgende Beziehung:

$$m = -\frac{\Delta H_V}{R} \Leftrightarrow \Delta H_V = -m \cdot R$$

Setzt man für  $m = -4097,5 \text{ K}$  und die allgemeine Gaskonstante  $R$  mit  $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ein, so errechnet sich für die experimentell ermittelte Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$ :

$$\Delta H_{V,\text{exp}} = -(-4097,5 \text{ K}) \cdot 0,008314 \text{ kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 34,07 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Der Literaturwert der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  von Aceton beträgt  $\Delta H_{V,329,\text{Lit.}} = 29,1 \text{ kJ/mol}$  bei einer Temperatur von  $329,1 \text{ K}$ . Um den experimentellen Wert mit dem Literaturwert vergleichen zu können, muss die experimentell ermittelte Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{V,\text{exp}}$  nach dem Kirchhoff'schen Satz auf die Temperatur, auf die sich der Literaturwert bezieht, umgerechnet werden. Als Temperatur der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{V,\text{exp}}$  wird hierbei der Mittelwert des verwendeten Temperaturbereiches ( $= 283 \text{ K}$ ) angesehen:

$$\Delta H_{V,T_2} = \Delta H_{V,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (c_{p,\text{Dampf}} - c_{p,\text{Flüssigkeit}}) dT$$

$$\Delta H_{V,329,1} = \Delta H_{V,283} + (c_{p,\text{Dampf}} - c_{p,\text{Flüssigkeit}}) \Delta T$$

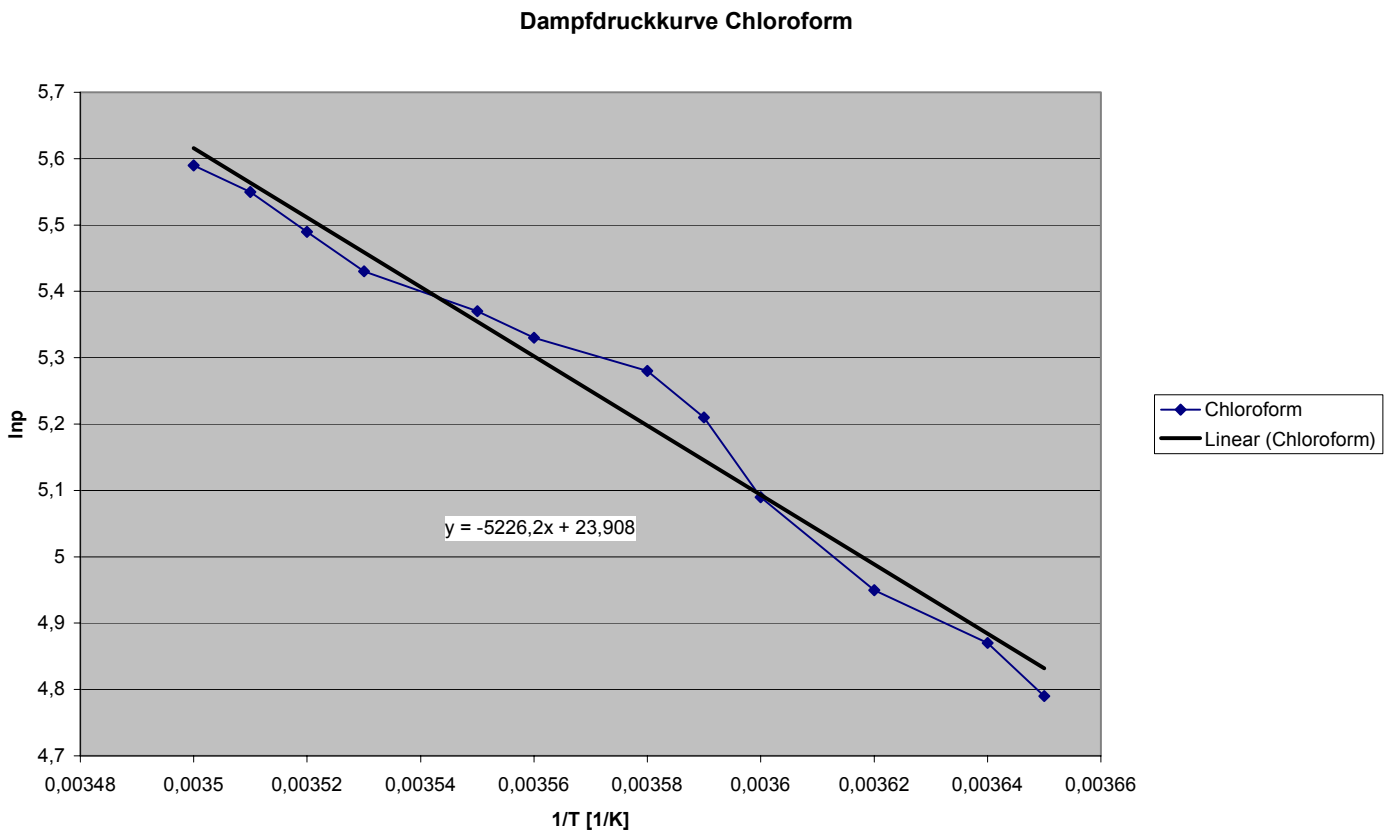
$$\Delta H_{V,329,1} = 34,07 \text{ kJ} / \text{mol} + (0,0749 \text{ kJ} / \text{mol} \cdot \text{K} - 0,125 \text{ kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 46,1 \text{ K} = 31,76 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Die Abweichung der experimentell ermittelten Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{V,\text{exp}}$  mit  $31,76 \text{ kJ/mol}$  vom Literaturwert mit  $29,1 \text{ kJ/mol}$  liegt bei  $9,1 \%$ .

### 2.4.2 Dampfdruckkurve von Chloroform

Nach Aufgabenstellung werden im Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$  14 Messwerte aufgenommen. Mithilfe eines Eisbades wird die Probelösung auf gewünschte Temperatur gekühlt.

T [K]	1/T [1/K]	p [mbar]	ln p
273,0	0,00366	96	4,56
274,0	0,00365	120	4,79
275,0	0,00364	130	4,87
276,0	0,00362	141	4,95
277,5	0,00360	164	5,09
278,5	0,00359	184	5,21
279,5	0,00358	196	5,28
280,5	0,00356	206	5,33
281,5	0,00355	214	5,37
283,5	0,00353	228	5,43
284,0	0,00352	244	5,49
285,0	0,00351	258	5,55
286,0	0,00350	268	5,59
287,0	0,00348	274	5,61



Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $-5226,2 \text{ K}$ .

$$m = -\frac{\Delta H_V}{R} \Leftrightarrow \Delta H_V = -m \cdot R$$

Setzt man für  $m$   $-5226,2 \text{ K}$  und die allgemeine Gaskonstante  $R$  mit  $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ein, so errechnet sich für die experimentell ermittelte Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$ :

$$\Delta H_{V,\text{exp}} = -(-5226,2 \text{ K}^{-1}) \cdot 0,008314 \text{ kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 43,45 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Der Literaturwert der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  von Chloroform beträgt bei  $334,1 \text{ K}$   
 $\Delta H_{V,334,1 \text{ Lit}} = 29,7 \text{ kJ} / \text{mol}$ .

$$\Delta H_{V,334,1} = \Delta H_{V,283} + (c_{p,\text{Dampf}} - c_{p,\text{Flüssigkeit}}) \Delta T$$

$$\Delta H_{V,334,1} = 43,45 \text{ kJ} / \text{mol} + (0,0657 \text{ kJ} / \text{mol} \cdot \text{K} - 0,116 \text{ kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 51,1 \text{ K} = 40,88 \text{ kJ} / \text{mol}$$

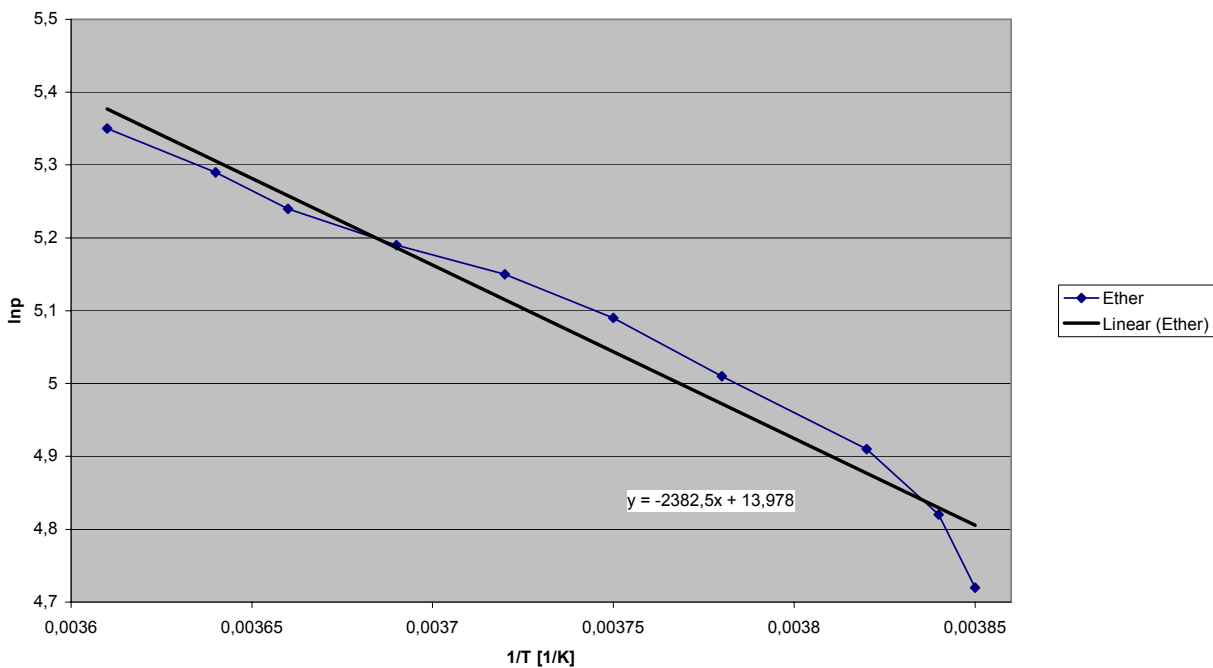
Die Abweichung der experimentell ermittelten Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{V,\text{exp}}$  mit  $40,88 \text{ kJ} / \text{mol}$  vom Literaturwert mit  $29,7 \text{ kJ} / \text{mol}$  liegt bei  $37,6 \%$ .

### 2.4.3 Dampfdruckkurve von Ether

Nach Aufgabenstellung werden im Temperaturbereich von  $-15^\circ\text{C}$  bis  $5^\circ\text{C}$  10 Messwerte aufgenommen. Mithilfe eines Eis- Kochsalz-Bades wird die Probelösung auf gewünschte Temperatur gekühlt.

T [K]	1/T [1/K]	p [mbar]	ln p
259,5	0,00385	112	4,72
260,5	0,00384	124	4,82
262,0	0,00382	135	4,91
264,5	0,00378	150	5,01
267,0	0,00375	162	5,09
269,0	0,00372	173	5,15
270,5	0,00369	180	5,19
273,0	0,00366	189	5,24
275,0	0,00364	199	5,29
277,0	0,00361	210	5,35

Dampfdruckkurve Ether



Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $-2382,5 \text{ K}$ .

$$m = -\frac{\Delta H_V}{R} \Leftrightarrow \Delta H_V = -m \cdot R$$

Setzt man für  $m$   $-2382,5 \text{ K}$  und die allgemeine Gaskonstante  $R$  mit  $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  ein, so errechnet sich für die experimentell ermittelte Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$ :

$$\Delta H_{V,\text{exp}} = -(-2382,5 \text{ K}^{-1}) \cdot 0,008314 \text{ kJ} / (\text{mol} \cdot \text{K}) = 19,81 \text{ kJ} / \text{mol}$$

Der Literaturwert der Verdampfungsenthalpie von Ether beträgt bei  $311,6\text{K}$   $\Delta H_{V329,\text{Lit}} = 26,6 \text{ kJ} / \text{mol}$ . Leider haben wir bei der Literatarbeit keinen  $c_{p,\text{Dampf}}$  – Wert finden können, sodass die Umrechnung der experimentell ermittelten Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{V,\text{exp}}$  auf gleiche Bezugstemperatur wie der des Literaturwertes und somit ein direkter Vergleich und die Angabe der prozentualen Abweichung ausbleibt.

### 3. Fehlerbetrachtung

Das größte Problem bei diesem Versuch war die Erzeugung eines Vakuums. Durch mehrere Schliffstellen (z.B. am Thermometer) und viele gesteckte Schlauchverbindungen war es kaum möglich, die Messapparatur vollständig luftdicht abzuschließen.

Eine weitere Fehlerquelle ist das Ablesen der Werte. Die Temperatur der Probe verändert sich während der Druckmessung (= Einregeln des Vakuummeters), was das Ergebnis der Messung verfälscht. Außerdem war das Zielfernrohr für die genaue Einstellung des Bodensteinmanometers defekt, sodass die Druckveränderung mit bloßem Auge ausgeglichen werden musste.

#### *Literaturverzeichnis*

- (1) D' Ans/ Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band II. 4.Aufl., Springer Verlag 1967
- (2) Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. 2. Aufl..Weinheim:Wiley- VCH 1996
- (3) Skript zum Physikalisch-Chemischen Grundpraktikum, 15.Auflage,1999