

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S10	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Verdampfungsenthalpie	

Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie einer Flüssigkeit aus der Dampfdruckkurve

Aufgabenstellung

Die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit ist dynamisch ebullioskopisch zu bestimmen und die Verdampfungsenthalpie zu ermitteln.

Grundlagen

Flüssigkeiten stehen mit ihrem Dampf in einem Gleichgewicht,



das durch die Äquivalenz der chemischen Potentiale des Stoffes in der flüssigen und in der Gasphase gekennzeichnet ist:

$$\mu_{Ag} = \mu_{Al}$$

Die Zerlegung der chemischen Potentiale ergibt:

$$\mu_{gA}^{\ominus} + RT \ln a_{pA} = \mu_{Al}^{\ominus*} + RT \ln a_{xA}$$

Verhält sich der Dampf näherungsweise wie ein ideales Gas und handelt es sich um eine reine Flüssigkeit ($a_{xA}=1$), wird daraus:

$$\mu_{gA}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_A^*}{p_0} = \mu_{Al}^{\ominus*}$$

Bei dem vorliegenden Versuch wird allerdings ein Druck vorgegeben und die zugehörige Siedetemperatur bestimmt.

In diesem Falle steht die Flüssigkeit mit dem reinen Dampf im Gleichgewicht, und für den Dampf wird nun ebenfalls der Standardzustand des reinen Stoffes gewählt:

$$\mu_{gA}^{\ominus*}(T_V) = \mu_{Al}^{\ominus*}(T_V)$$

Im vorliegenden Standardzustand des reinen Stoffes entsprechen die chemischen Standardpotentiale den molaren freien Enthalpien. Dies ermöglicht die Herleitung des Zusammenhangs zwischen Verdampfungsenthalpie und –entropie:

$$\begin{aligned} \mu_{gA}^{\ominus*}(T_V) &= G_g = H_g - T_V S_g = H_l - T_V S_l = G_l = \mu_{lA}^{\ominus*}(T_V) \\ H_g - H_l &= \Delta_v H = T_V (S_l - S_g) = T_V \Delta_v S \end{aligned} \quad (1)$$

$$\boxed{\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T_V}}$$

Das Gleichgewicht soll auch dann erhalten bleiben, wenn der Druck verändert wird:

$$d\mu_{gA}^{\ominus*} = d\mu_{lA}^{\ominus*}$$

Nun wird abermals die Tatsache benutzt, dass die chemischen Standardpotentiale im vorliegenden Standardzustand den molaren freien Enthalpien entsprechen, so dass

$$\begin{aligned} -S_g dT + V_g dp &= -S_l dT + V_l dp \\ (V_g - V_l) &= \Delta_v V = (S_g - S_l) dT = \Delta_v S \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_v S}{\Delta_v V} \end{aligned}$$

Setzt man die Gleichung (1) ein, erhält man hieraus die Clausius-Clapeyron-Gleichung in allgemeiner Form:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T \Delta_v V}$$

Da das Molvolumen eines Dampfes (Gases) in der Größenordnung von Litern, das Molvolumen kondensierter Phasen (Flüssigkeiten, Feststoffe) in der Größenordnung vom Millilitern liegt, kann man für das Verdampfungsvolumen näherungsweise das Molvolumen der Dampfphase und dafür dann auch noch die Zustandsgleichung des idealen Gases einsetzen:

$$\Delta_v V = (V_g - V_l) \approx V_g = \frac{RT}{p}$$

Damit erhält man dann die spezielle Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T V_g} = p \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (2)$$

$$\boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}}$$

Die Integration unter der *Annahme einer temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie* ergibt:

$$\ln p = \ln p_0 - \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\ln p = \text{const.} - \frac{\Delta_v H}{R} \frac{1}{T}} \quad (3)$$

Diese Beziehung entspricht der empirisch gefundenen Dampfdruckformel von AUGUST:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}$$

Vorbereitungsfragen

- Welche Gestalt haben graphische Darstellungen des Dampfdruckes p einer Flüssigkeit über der absoluten Temperatur, und welche die Auftragung von $\ln(p)$ über $1/T$? Wie entnimmt man letzteren Auftragungen die Verdampfungsenthalpie?
- Wie hängt die SI-Einheit Pa für den Druck mit den älteren Druckeinheiten zusammen?
- Was besagt *das Kirchhoff'sche Gesetz* über die Temperaturabhängigkeit von Enthalpiedifferenzen?

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.5.2

P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008

Stimson, H. F., J.Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.), 73A, (Phys. and Chem.)(1969) 493-496

<http://dx.doi.org/10.6028/jres.073A.039> (abgerufen am 09.03.18)

Durchführung

Zu Beginn sind mit dem EIN/AUS-Schalter an der Steckerleiste alle elektrischen Geräte der Apparatur und durch Öffnen des Absperrhahnes der Kühlwasserkreislauf in Betrieb zunehmen. Gleichzeitig ist zu prüfen, ob der Hahn 2 (die Verbindung zum Siedegefaß - siehe Abbildung der Apparatur) geöffnet ist.

Im Display des Datenloggers ALMEMO sind jetzt die Temperatur und der in der Apparatur herrschende Druck ablesbar. Andernfalls ist der Schubschalter an der linken Geräteseite auf ON zu stellen.

Die mit der höheren Zahl gekennzeichnete Siedekapillare ist nach leichtem Einfetten des Schliffes mit Vakuumpfett, unter Beachtung der ausliegenden Hinweise in die Schlifföffnung einzusetzen. Danach kann die Vakuumpumpe mittels Einschalter (grüner Kippschalter am Hochregal des Labortisches) in Betrieb genommen werden. Der Absperrhahn (am Hochregal des Labortisches) vor dem Verbindungsschlauch muss geöffnet (nach unten stehen!) sein. Während durch die Siedekapillare nun Luft einströmt, wird bei dem kleinsten sich konstant eingestellten Druck (etwa 20 mbar) mit der elektrischen Beheizung des Siedegefaßes begonnen (grüner Kippschalter am Stromversorgungsgerät einschalten). Dazu wird die Stromstärke am Versorgungsgerät durch langsame Rechtsdrehung des grauen Drehknopf so eingestellt, dass regelmäßig Dampfblasen von der Heizspirale "abspringen" (Das ist in der Regel der Fall, wenn im Display 1,8 bis max. 2,0 A angezeigt werden!).

Jetzt wird Hahn 2 geschlossen und die Vakuumpumpe mittels grünem Kippschalter am Hochregal ausgeschaltet.

Der am unteren Ausgang des Puffergefäßes a (siehe Abbildung der Apparatur) angebrachte Hahn (1) ist vorsichtig zu öffnen!

Gleichzeitig kann mit der Messwerterfassung und Speicherung begonnen werden, indem die F1-Taste am Datenlogger gedrückt wird.

In der oberen Zeile im Display erscheint nun C ► REC, bis durch erneutes Betätigen der F1-Taste der Messvorgang beendet wird, was bei Erreichen von 80 °C geschehen sollte.

Auch die Spannung am Versorgungsgerät ist auf 0 (Drehknopf nach links) einzustellen und auszuschalten. Der Hahn 2 ist durch sehr langsames Drehen zu öffnen. Die Siedekapillare ist sofort nachdem das Gefäß entevakuiert ist, zu entnehmen und sorgfältig zu trocknen!

Der Versuch ist noch einmal mit einer zweiten Kapillare durchzuführen. Vor erneuter Inbetriebnahme ist das Wasser aus der Apparatur mittels Wasserstrahlpumpe abzusaugen und mit frischem VE-Wasser zu befüllen (auf gleichen Füllstand in der Apparatur achten!)
Dies geschieht jedoch erst nachdem die Temperatur unter 60 °C abgekühlt ist.
Am Ende des Versuches sind alle Geräte auszuschalten!

Auslesen der gespeicherten Messwerte

Zum Auslesen der gespeicherten Messwerte wird das ALMEMO-Gerät mit dem notwendigen Kabel über die Ausgangsbuchse A1 mit dem Computer verbunden.

Das Programm „**AMR-Control V5**“ zum Auslesen der Messdaten wird durch Doppelklick auf das entsprechende Icon auf dem Desktop gestartet und anschließend „HAUPTMENÜ“ angeklickt.

In der oberen Menüleiste werden GERÄTE und LISTE ausgewählt. Im neu geöffneten Fenster GERÄTELISTE erscheint in der 1. Zeile das angeschlossene Gerät. Dieses Fenster kann geschlossen werden.

Durch erneutes Klicken auf GERÄTE, ist MESSWERTSPEICHER und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss *Spalten* erscheinen – wenn nicht auswählen, und der Button Ausführen zu betätigen. . Anschließend erscheint im Fenster „Messwerte speichern unter“ das Verzeichnis Z:\PC-PRAKTIKUM-CLOUD (falls nicht, so ist dieses auszuwählen!), dann ist das Verzeichnis STUDENT und der entsprechend des durchgeführten Versuches richtige Ordner (hier: „Verdampfung“) auszuwählen, der Dateiname bestehend aus maximal 8 Zeichen (Datum ohne Punkte v1 (v für vormittags, oder n1 für nachmittags) 1. Messreihe: z.B. 220414v1) einzugeben und zu speichern.

Anschließend ist das „Verdampfung-Auswerter-Programm auf dem Desktop zu starten, alle erforderlichen Angaben einzutippen und die Programmschritte abzuarbeiten.

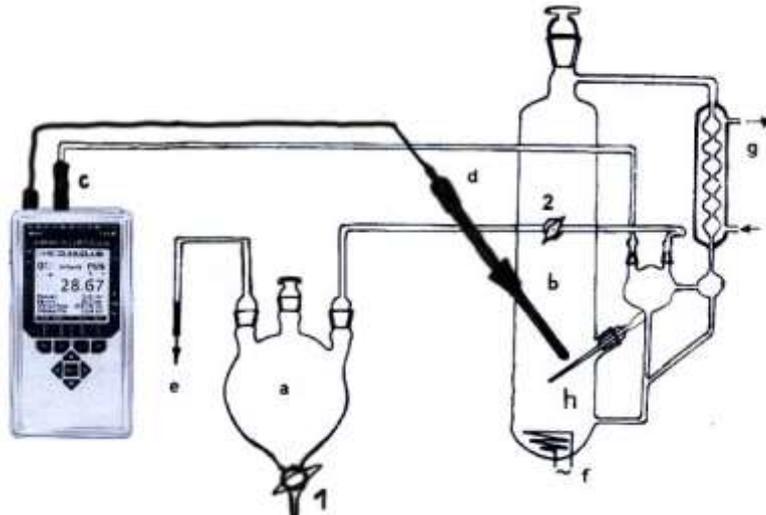
Das **Löschen des Speicherinhaltes** vom Messgerät, das sicherheitshalber erst am Ende des Versuches erfolgen sollte, geschieht durch Anklicken im Menüpunkt „Geräte“ und dann „Messwertspeicher“ im Modus „Speicher löschen“.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Die Ergebnisse beider Messungen sind in dasselbe p-über- θ -Diagramm einzutragen. Etwaige Abweichungen der Messreihen voneinander sind zu diskutieren.

Aus den Diagrammen von $\ln p$ über dem Kehrwert der *absoluten Temperatur* $1/T$ für beide Messreihen ist aus dem Mittelwert der Geradenanstiege die molare Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeit zu ermitteln.

Die gemessenen Dampfdrücke sind mit Literaturwerten zu vergleichen. Das Ergebnis für die Verdampfungsenthalpie ist mit einem Literaturwert in der Nähe der „Mitteltemperatur“, also $1/2$ (Anfangs- + Endtemperatur), der Messung zu vergleichen.



- | | | |
|-----------------|------------------|---------------|
| a Puffervolumen | b Siedegefäß | c Drucksensor |
| d Thermometer | h Siedekapillare | f Heizer |
| g Kühler | e zur Pumpe | |

Nachbereitungsfragen

Gleichung (3) kann auf die folgende Form gebracht werden.

$$\ln\left(\frac{p}{p_{\text{atm}}}\right) = -\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{vatm}}}\right)$$

p_{atm} und T_{vatm} entsprechen dem atmosphärischen Druck und der zugehörigen Siedetemperatur.

- Welche physikalische Bedeutung hat der Ordinatenabschnitt dieser Gleichung, wenn $\ln(p/p_{\text{atm}})$ über $1/T$ aufgetragen (rechte Seite ausmultiplizieren) und die Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlungsgrößen vernachlässigt werden soll? (S. auch Gl. 1 !)
- Worin ist die Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlungsenthalpien $\Delta_v H$ begründet?

Symbole

Symbol	Bedeutung
μ	chemisches Potential
R	Gaskonstante
θ	Celsius-Temperatur
T	Kelvin-Temperatur
a	Aktivität
p	Druck, Partialdruck
p_0	Referenzdruck, atmosphärischer Druck
G	molare freie Enthalpie
H	molare Enthalpie
S	molare Entropie
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta_v S$	Verdampfungsentropie

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

Datenblatt: Verdampfungsenthalpie

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

- Erfragen Sie bitte bei den Praktikumsmitarbeitenden, bei welcher Temperatur die Messungen zu beenden sind !**

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular übernommen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!