

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Versuch Nr. 4 Sep. 2019
<b>Thermodynamik: Verdampfungsenthalpie</b>		

### Allgemeine Grundlagen

Die thermodynamische Zustandsfunktion, das chemische Potential, Gleichgewichte, Clausius-Clapeyronsche Gleichung.

### Grundlagen zum Versuch

Verdampfungsenthalpien leicht siedender Flüssigkeiten lassen sich mit Hilfe von Dampfdruckmessungen bestimmen. Als Beispiel wird die Verdampfungsenthalpie eines Lösungsmittels, dessen Dampfdruckkurve in einem Temperaturbereich von -10 bis +20 °C liegt, bestimmt.

In einem abgeschlossenen Raum stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den ein- und austretenden Molekülen einer Flüssigkeit ein. Diesem Gleichgewichtszustand entspricht bei gegebener Temperatur ein ganz bestimmter Dampfdruck. Der Dampfdruck von leicht siedenden Stoffen lässt sich in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der statischen Methode leicht bestimmen. Hierzu wird ein Kolben mit dem Lösungsmittel mit einem Manometer verbunden, die Luft aus der Anordnung entfernt und der sich bei gegebener Temperatur einstellende Dampfdruck gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes wird durch die von CLAUSIUS und CLAPEYRON abgeleitete Differentialgleichung

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

beschrieben.  $\Delta_{vap}H$  ist die molare Verdampfungsenthalpie und  $\Delta_{vap}V$  ist die Molvolumendifferenz  $V_g - V_l$ .

Für ideale Gase und bei Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens ergibt sich mit

$$\Delta_{vap}V = \bar{V}_g = RT/p \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H \cdot p}{R \cdot T^2}$$

und nach Integration über einen kleinen Temperaturbereich (Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie)

$$\ln(p) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

Aus einer graphischen Darstellung der Form

$$\ln(p) = -k \cdot \frac{1}{T} + C \qquad y = ax + b$$

lässt sich  $\Delta_{vap}H$  aus der Steigung berechnen.

## Aufgabenstellung

Bestimmen Sie experimentell den Dampfdruck des Lösungsmittels im Temperaturbereich von  $-10^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  C.

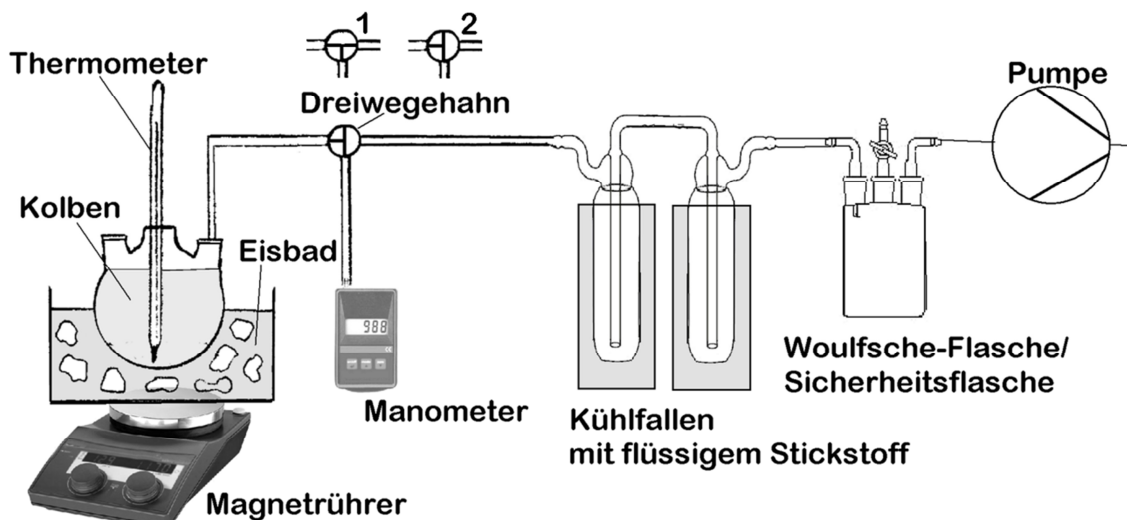
Zeichnen Sie die Dampfdruckkurve des Lösungsmittels  $p = f(T)$ .

Zeichnen Sie die Kurve/Gerade  $\ln p = f(1/T)$  (Abkühlung und Erwärmung in ein Diagramm).

Berechnen Sie die mittlere Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{\text{vap}}H$  für den gewählten Temperaturbereich aus den Steigungen der Geraden  $\ln p = f(1/T)$  für die Abkühlung und Erwärmung. Die Verdampfungsenthalpie ist auf Standardbedingungen ( $25^{\circ}\text{C}$ ) zu korrigieren und mit Literaturwerten (bei Standardbedingungen oder ggf. ebenfalls korrigieren / incl. Quellenangabe) zu vergleichen.

## Versuchsdurchführung

Zunächst prüft man, ob die Apparatur (s. Abb.) bei angelegtem Vakuum dicht ist. Zu diesem Zweck schließt man die Drehschieber-Vakuumpumpe an und evakuiert die **trockene** Apparatur ca. 2-3 min. Dabei steht der Dreiweghahn so, dass alle 3 Richtungen geöffnet sind (Stellung 1). Danach wird der Dreiweghahn so gestellt, dass nur noch Dreihalskolben und Manometer miteinander verbunden sind (Stellung 2). Dann wird an der Woulfischen Flasche vor der Pumpe belüftet und die Pumpe abgestellt. Sollte der Druck dann in ca. 10 Minuten mehr als 3-4 mbar ansteigen, müssen die Schläufe gesäubert und neu gefettet werden.



Anschließend wird der Kolben mittels eines Trichters soweit mit Lösungsmittel gefüllt, bis die Kugel des Thermometers auch bei laufendem Rührer in die Flüssigkeit eintaucht (ca. 90% des Volumens). Achten Sie darauf, dass der Rührfisch beweglich ist. Danach werden zwei Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff zwischen die Woulfische Flasche und die Apparatur eingebaut, damit kein verdampfendes Lösungsmittel in die Pumpe gerät (Anschlussrichtung in der Skizze beachten!). Die Apparatur wird erneut evakuiert (Dreiweghahn Stellung 1). Um verbliebene Luftreste aus der Apparatur zu bekommen, wird der Dreiweghahn nach einiger Zeit wieder auf Stellung 2 gestellt. Man erwärmt den Kolben dann mit der Hand, so dass der Dampfdruck wieder zunimmt. Anschließend wird wieder abgepumpt (Dreiweghahn Stellung 1). Dieser Vorgang wird drei- bis viermal wiederholt. (Hahn öffnen, erwärmen, Hahn schließen) Anschließend wird der Dreiweghahn so gestellt, dass Kolben und Manometer ein abgeschlossenes System darstellen (Stellung 2). An der Woulfischen Flasche wird belüftet und die Pumpe abgestellt.

Das Lösungsmittel wird unter Rühren zunächst nur mit Eis und dann später mit Hilfe einer

Eis-Salz (3:1)-Kältemischung **langsam** auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (Gleichgewicht). Dabei wird die Temperatur in Schritten von ca.  $1^{\circ}\text{C}$  mit dem dazugehörigen Dampfdruck abgelesen und protokolliert. Anschließend wird die Kältemischung entfernt und beim **langsamen** Erwärmen ohne Hilfsmittel werden wieder Temperatur/Druck - Wertepaare aufgenommen. (Es sollten je ca. 30 Wertepaare beim Abkühlen und ca. 30 beim Aufwärmen abgelesen werden.) Die Abkühlphase sollte **mindestens** 40 min die anschließende Aufwärmphase sollte ebenfalls **mindestens** 40 min oder länger dauern.

Zwischenzeitlich können Sie die Apparatur nachevakuierten z.B. wenn die unten angegeben Anhaltspunkte nicht mehr stimmen oder die Apparatur offensichtlich doch noch undicht geworden ist. Dazu evakuieren Sie zunächst den rechten Teil des Versuchsaufbaus (Kühlfallen, Woulsche Flasche) vollständig. Ob der Bereich vollständig evakuiert ist erkennt man am Geräusch der Pumpe. Dann wird der Dreivegehahn 2-3 mal für kurze Zeit geöffnet. Dabei sollte der Druck im Messbereich jeweils deutlich fallen (-> Störung des Gleichgewichts).

**Achten Sie beim Arbeiten mit dem Viehsalz/Streusalz auf Sauberkeit! Salzkristalle sind sofort weg zu nehmen Salzlösung ist sofort aufzuwischen. Reste im des Kühlgemisches (Eis/Salz) mit viel Leitungswasser wegzuspülen. Arbeitsfläche und Geräte sind gründlich zu reinigen!**

Die erhaltenen Messwerte sollten in folgendem Bereich liegen:

**PC Versuch Nr. 4                      Anhaltspunkte für den Dampfdruck der eingesetzten Lösung**

	<b>Aceton</b>	<b>Ethanol</b>	<b>Isopropanol</b>	<b>Methanol</b>	<b>Wasser</b>
<b><i>T in °C</i></b>	<b><i>p in mbar</i></b>	<b><i>p in mbar</i></b>	<b><i>p in mbar</i></b>	<b><i>p in mbar</i></b>	<b><i>p in mbar</i></b>
25	317	76	58	167	30
20	251	57	43	127	22
10	153	30	22	72	11
0	90	16	11	39	6
-10	50	8	5	20	3

Nach Beendigung des Versuchs wird die Apparatur vorsichtig belüftet. Reste von Salz und Salzlösung an der Apparatur, auf dem Arbeitstisch und im Waschbecken sind gründlich zu entfernen. Das Lösungsmittel aus dem Dreihalskolben wird zurück in die Vorratsflasche gegeben. Achten Sie dabei darauf, dass der Dreihalskolben außen trocken und sauber ist, damit keine Verunreinigungen in die Vorratsflasche gelangen. Leeren Sie den flüssigen Stickstoff aus den Dewargefäßen in denen die Kühlfallen hingen. Lassen Sie die Kühlfallen min. 10 an der Luft von allein erwärmen - Vorsicht die Kühlfallen sind sehr kalt. Danach können die Kühlfallen von außen mit Leitungswasser erwärmt werden. Geben Sie bitte kein Wasser in das Innere der Kühlfallen.

## Versuchsauswertung

### Gang der Berechnung

- Die Dampfdruckkurve des Lösungsmittels ergibt sich, indem man die Temperatur T als Abszisse und den dazugehörigen Dampfdruck p als Ordinate aufträgt.
- Zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie trägt man gemäß der Gleichung

$$\ln(p) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

1/T in als Abszisse und die zugehörigen Werte ln p als Ordinate auf. Die Kurve muss angenähert eine Gerade ergeben, aus deren Anstieg sich  $\Delta_{vap}H$  berechnen lässt.

- Die berechnete Verdampfungsenthalpie ist auf Standardbedingungen (25°C) zu korrigieren.

Korrektur auf Standardbedingungen:

$$\Delta_{vap}H_{T_2} = \Delta_{vap}H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

für  $c_p \neq f(T)$

$$\Delta_{vap}H_{298.15K} = \Delta_{vap}H^\circ = \Delta_{vap}H_{T_1} + (c_{p,gas} - c_{p,liq}) \cdot (298.15 K - T_1)$$

$T_1$  = mittlere T des Messintervalls oder ggf. Lit.Angabe

$T_2$  = Standardtemperatur (25°C)

	$c_p(\text{liq})$ in J/(mol K)	$c_p(\text{gas})$ in J/(mol K)
<b>Aceton</b>	125,5	75,02
<b>Ethanol</b>	112,4	65,21
<b>Isopropanol</b>	161,2	89,32
<b>Methanol</b>	80,70	44,06
<b>Wasser</b>	75,29	34,40

### Zubehör

- |                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| 1 Magnetrührer mit Rührfisch | 2 Kühlfallen             |
| 1 Dreihalskolben             | 3 Dewargefäße            |
| 1 Thermometer                | 2 Schalen aus Kunststoff |
| 1 Manometer                  | 1 Dreiwegehahn           |
| 1 Vakuumpumpe                | 1 Schliffstopfen         |
| 1 Woulffsche Flasche         |                          |

Aceton / Methanol / Ethanol oder Isopropanol  
Streusalz(Viehsalz) / Eis / flüssiger Stickstoff