

## Versuch 2: Dampfdruckkurve

### 1) Theoretische Grundlagen

In diesem Versuch wird der Dampfdruck von Flüssigkeiten bestimmt.

In einem geschlossenen Reaktionsraum, befindet sich eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit dem darüber befindlichen Gasraum. Das bedeutet, es verdampfen genauso viele Moleküle aus der Flüssigkeit, wie aus dem Gasraum kondensieren. Der Druck den dieses Gas (Dampf) über der Flüssigkeit besitzt, nennen wir Dampfdruck.

Dieser Druck ist von der Temperatur abhängig. Wenn diese erhöht wird, dann verdampft mehr Flüssigkeit und der Dampfdruck steigt und umgekehrt.

Flüssigkeiten die einen hohen Siedepunkt haben, besitzen also einen geringen Dampfdruck. Dies bedeutet somit, dass der Dampfdruck von der aufzuwendenden Verdampfungsenthalpie abhängt. Diese kann mit Hilfe der Gleichung von Clausius-Clapeyron berechnet werden:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{verd}}{T \cdot (V_{Dampf} - V_{Flüssig})} \quad (1)$$

Es werden folgende Vernachlässigungen durchgeführt:

- das Volumen der Flüssigkeit wird vernachlässigt, da es gegenüber dem Dampf volumen gering ist.
- die Größe  $\Delta H_{verd}$  wird als Temperaturunabhängig angenommen
- es wird vorausgesetzt, dass sich der Dampf ideal verhält, und somit das Ideale Gasgesetz gilt

Wir kommen also durch Umformen und Separation der Variablen von der oberen Gleichung zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{verd}}{RT^2} dT$$

Dieser wird kann nun über einen nicht zu großen Temperaturbereich integriert werden:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta H_{verd}}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$
$$\underbrace{\ln p_2}_y = - \underbrace{\frac{\Delta H_{verd}}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T_2}}_x + \underbrace{\frac{\Delta H_{verd}}{RT_1}}_b + \ln p_1$$

Wie man sieht, erhält man so eine Geradengleichung der Form  $y = mx + b$ .

Wenn man nun  $\ln p_2$  gegen den Kehrwert der Temperatur aufträgt, erhält man eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{\Delta H_{verd}}{R}$  aus der dann die Verdampfungsenthalpie berechnet

werden kann. Da wir die Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta H_{verd}$  vorausgesetzt haben, entspricht unser ermittelter Wert der mittleren Temperatur unseres Messbereiches. Da wir die Messungen von 0°C bis 20°C durchführen, bestimmen wir also  $\Delta H_{verd}^{10^\circ C}$ .

Die auf diesem Wege ermittelte Verdampfungsenthalpie soll mit Literaturdaten verglichen werden. Dies geschieht mit Hilfe des Kirchhoff'schen Gesetzes:

$$\Delta H_{verd}^T = \Delta H_{verd}^{298} + \int \Delta c_p dT$$

So können wir also aus den Literaturdaten bei 298K  $\Delta H_{verd}$  bei unserer gemessenen Temperatur berechnen.

Die Dampfdruckkurve bildet zusammen mit der Siede- und Sublimationskurve das Phasendiagramm eines Stoffes. Hieraus kann man ablesen, welche Parameter verändert werden müssen um den Stoff in eine andere Phase zu überführen bzw. welche und wie viele Größen verändert werden dürfen (Freiheitsgerade), damit genau dies nicht geschieht. Diese Freiheitsgerade können mit Hilfe der Gibb'schen Phasenregel berechnet werden:

$$F = k - p + 2$$

k=Anzahl der Komponenten im System

p=Anzahl der Phasen

F=Zahl der Freiheitsgerade

Wenn wir uns also auf der Dampfdruckkurve befinden lautet die Gleichung:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

Das bedeutet wir können nur eine Größe (entweder Druck oder Temperatur) ändern, um nicht in eine der beiden Phasen „abzurutschen“.

Der Punkt in dem sich alle drei Kurven schneiden und an dem die Zahl der Freiheitsgerade Null beträgt nennt man Tripelpunkt. Hier ist keine Größe mehr variabel. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die kritische Temperatur, oberhalb derer sich beispielsweise die Flüssigkeit nicht mehr verdampfen lässt, unabhängig vom herrschenden Druck.

## 2) Durchführung

Zuerst werden die Schiffe der Apparatur gefettet, damit eine Evakuierung möglich ist. Hiernach wird auf Dichtigkeit geprüft, indem ein Unterdruck erzeugt und überprüft wird, ob der Druck konstant gehalten werden kann.

Ist dies gewährleistet beginnt die Messung. Es wird zuerst Ethanol in den Kolben gefüllt und auf 0°C heruntergekühlt. Jetzt wird ein Unterdruck aufgebaut, bis die Probe zu sieden beginnt. Nun trennt man mit Hilfe des Hahns B den Messbereich von der Vakuumpumpe und wartet bis sich ein konstanter Druck eingestellt hat. Dieser wird notiert und anschließend erhöht man schrittweise die Temperatur der Probeflüssigkeit durch das Entfernen des Eises bzw. Zugabe von Wasser zum Wasserbad. Es wird jeweils wieder auf eine konstante Druckeinstellung gewartet.

Dies wiederholt man nach Abschluss der Messung analog für Aceton.

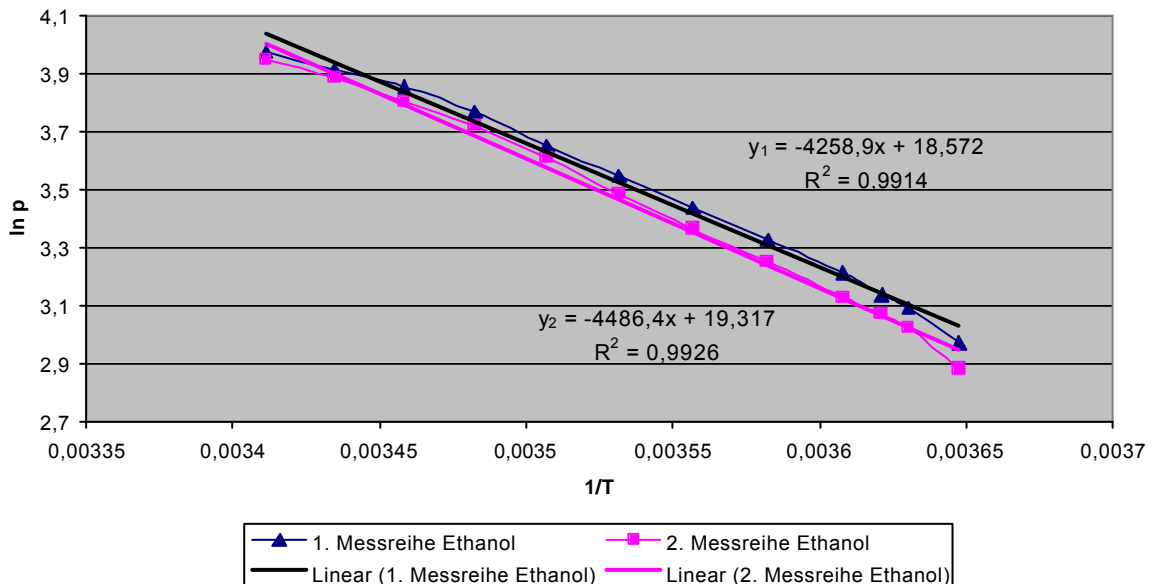
### 3) Messergebnisse und Auswertung

Die von uns gemessenen Werte sind in folgender Tabelle dargestellt:

| Dampfdruck von Ethanol |            |            |        |            |             |            |
|------------------------|------------|------------|--------|------------|-------------|------------|
|                        | 1. Messung | 2. Messung |        |            | 1. Messung  | 2. Messung |
| T in [°C]              | p in mbar  | p in mbar  | T in K | 1/T        | ln p        | ln p       |
| 1                      | 19,5       | 17,8       | 274,15 | 0,00364764 | 2,970414466 | 2,87919846 |
| 2,3                    | 22         | 20,5       | 275,45 | 0,00363042 | 3,091042453 | 3,02042489 |
| 3                      | 23         | 21,5       | 276,15 | 0,00362122 | 3,135494216 | 3,06805294 |
| 4                      | 24,8       | 22,8       | 277,15 | 0,00360815 | 3,210843653 | 3,12676054 |
| 6                      | 27,8       | 25,8       | 279,15 | 0,0035823  | 3,325036021 | 3,25037449 |
| 8                      | 31,1       | 28,9       | 281,15 | 0,00355682 | 3,437207819 | 3,3638416  |
| 10                     | 34,7       | 32,6       | 283,15 | 0,0035317  | 3,546739687 | 3,48431229 |
| 12                     | 38,5       | 36,9       | 285,15 | 0,00350693 | 3,650658241 | 3,60821155 |
| 14                     | 43,3       | 41,2       | 287,15 | 0,0034825  | 3,768152635 | 3,71843826 |
| 16                     | 47,2       | 44,8       | 289,15 | 0,00345841 | 3,854393893 | 3,80220814 |
| 18                     | 50,1       | 48,6       | 291,15 | 0,00343466 | 3,914021008 | 3,88362353 |
| 20                     | 53,3       | 51,8       | 293,15 | 0,00341122 | 3,975936331 | 3,94739015 |

Nun trägt man  $\ln p$  gegen den Kehrwert der Temperatur auf. Aus der Steigung kann dann aus der Beziehung  $m = -\frac{\Delta H_{verd}}{R}$  den Wert für die Verdampfungsenthalpie berechnen (siehe Theorie).

Dampfdruckkurve Ethanol



Zur Sicherheit wurde die Messung zweimal durchgeführt. Wir verwenden also den Mittelwert der beiden Steigungen. Da wir  $\Delta H_{verd}$  als Temperatur unabhängig angenommen haben, können wir den Mittelwert des Temperaturbereiches als Temperatur der Verdampfungsenthalpie annehmen.

Daraus folgt:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{282,675\text{K}} = -m \cdot R = -\frac{-4258,9 + -4486,4}{2} \text{K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 36354,21 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Als Literaturwert wurden gefunden:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{298} = 42,32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}^1$$

$$cp_{\text{Dampf}} = 65 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}^2$$

$$cp_{\text{Flüssigkeit}} = 112,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}^3$$

$$\Rightarrow \Delta cp = cp_{\text{Dampf}} - cp_{\text{Flüssigkeit}} = 65 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 112,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -47,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta T = 298\text{K} - 282,675\text{K} = 15,475\text{K}$$

Einsetzen in das Kirchhoff'sche Gesetz liefert:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{298\text{K}} = \Delta H_{\text{verd}}^{282,675} + \int \Delta cp \, dT = \Delta H_{\text{verd}}^{282,675} + \Delta cp \cdot \Delta T$$

$$= 36354,21 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + (-47,52 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \cdot 15,475\text{K} = 35,62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Abweichung unserer Messung vom Literaturwert beträgt also 15,83%.

Analog zum vorigen Teil wurden die Messungen für Aceton durchgeführt:

| Dampfdruck von Aceton |            |           |            |            |            |            |
|-----------------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
|                       | 1. Messung |           | 2. Messung |            |            |            |
| T in [°C]             | p in mbar  | p in mbar | T in K     | 1/T        | ln p       | ln p       |
| 0,5                   | 94,4       | 110,5     | 273,65     | 0,0036543  | 4,54754107 | 4,70501552 |
| 1                     | 98,9       | 112,4     | 274,15     | 0,00364764 | 4,59410924 | 4,72206394 |
| 2                     | 103,4      | 116,2     | 275,15     | 0,00363438 | 4,63860496 | 4,75531284 |
| 4                     | 113,8      | 125,2     | 277,15     | 0,00360815 | 4,73444252 | 4,82991246 |
| 6                     | 125,2      | 135,7     | 279,15     | 0,0035823  | 4,82991246 | 4,91044657 |
| 8                     | 137,2      | 147,3     | 281,15     | 0,00355682 | 4,92143972 | 4,99247132 |
| 10                    | 150,8      | 160,3     | 283,15     | 0,0035317  | 5,01595446 | 5,07704706 |
| 12                    | 165,4      | 174,9     | 285,15     | 0,00350693 | 5,10836678 | 5,16421438 |
| 14                    | 181,8      | 190,1     | 287,15     | 0,0034825  | 5,20290718 | 5,24755025 |
| 16                    | 193,4      | 203,2     | 289,15     | 0,00345841 | 5,26476058 | 5,31419072 |
| 18                    | 205,1      | 218,3     | 291,15     | 0,00343466 | 5,32349767 | 5,38587026 |
| 20                    |            | 230,1     | 293,15     | 0,00341122 |            | 5,438514   |

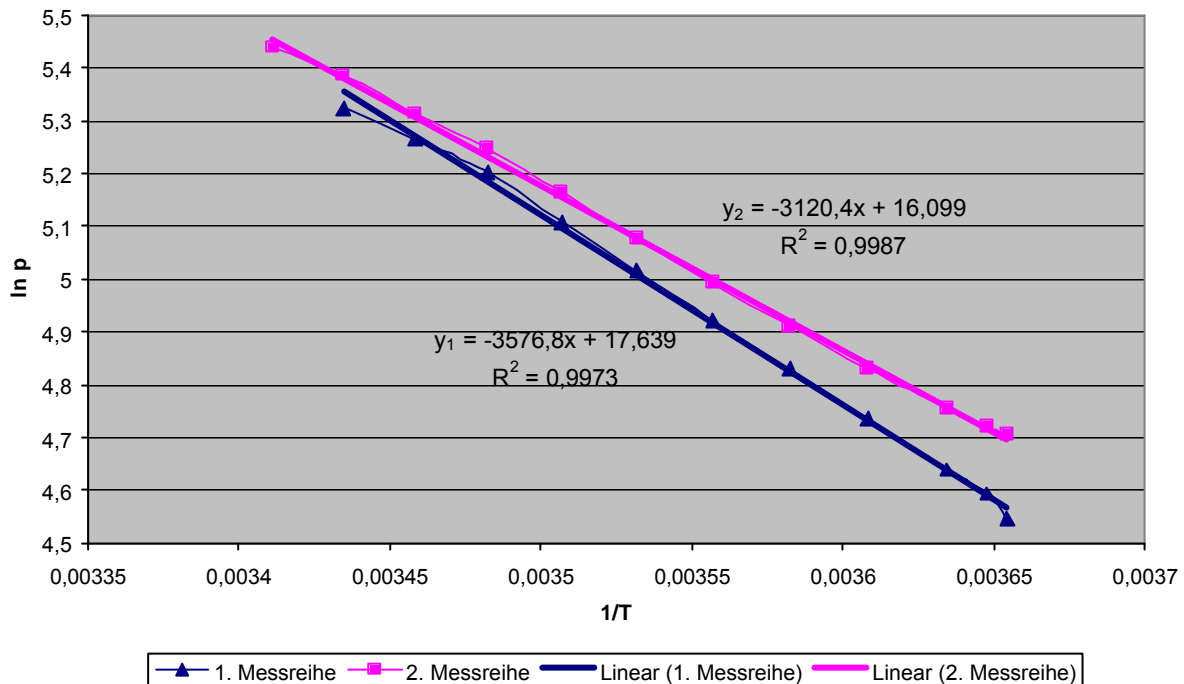
<sup>1</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics 79<sup>th</sup> Edition Tab. 6-105

<sup>2</sup> G. H. Aylward, T. J. V. Findlay Datensammlung Chemie in SI-Einheiten 3. Aufl. Tab 6A

<sup>3</sup> DDB Nr. 11 Dataset 67041

Es wird wieder  $\ln p$  gegen  $1/T$  aufgetragen und die Verdampfungsenthalpie bestimmt:

### Dampfdruck Aceton



Berechnung der Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{281,57} = -m \cdot R = -\frac{-3120,4 + -3576,8}{2} K \cdot 8,314 \frac{J}{K \cdot mol} = 27840,26 \frac{J}{mol}$$

Vergleich mit den Literaturdaten:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{298} = 30,99 \frac{kJ}{mol}^4$$

$$c_{p, \text{Dampf}} = 75 \frac{J}{mol \cdot K}^5$$

$$c_{p, \text{Flüssigkeit}} = 124,67 \frac{J}{mol \cdot K}^6$$

$$\Rightarrow \Delta c_p = c_{p, \text{Dampf}} - c_{p, \text{Flüssigkeit}} = 75 \frac{J}{mol \cdot K} - 124,67 \frac{J}{mol \cdot K} = -49,67 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta T = 298 K - 281,57 K = 16,43 K$$

Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{verd}}^{298 K} &= \Delta H_{\text{verd}}^{283} + \Delta c_p \cdot \Delta T \\ &= 27840,26 \frac{J}{mol} + \left(-49,67 \frac{J}{mol \cdot K}\right) \cdot 16,43 K = 27,02 \frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

<sup>4</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics 79<sup>th</sup> Edition Tab. 6-104

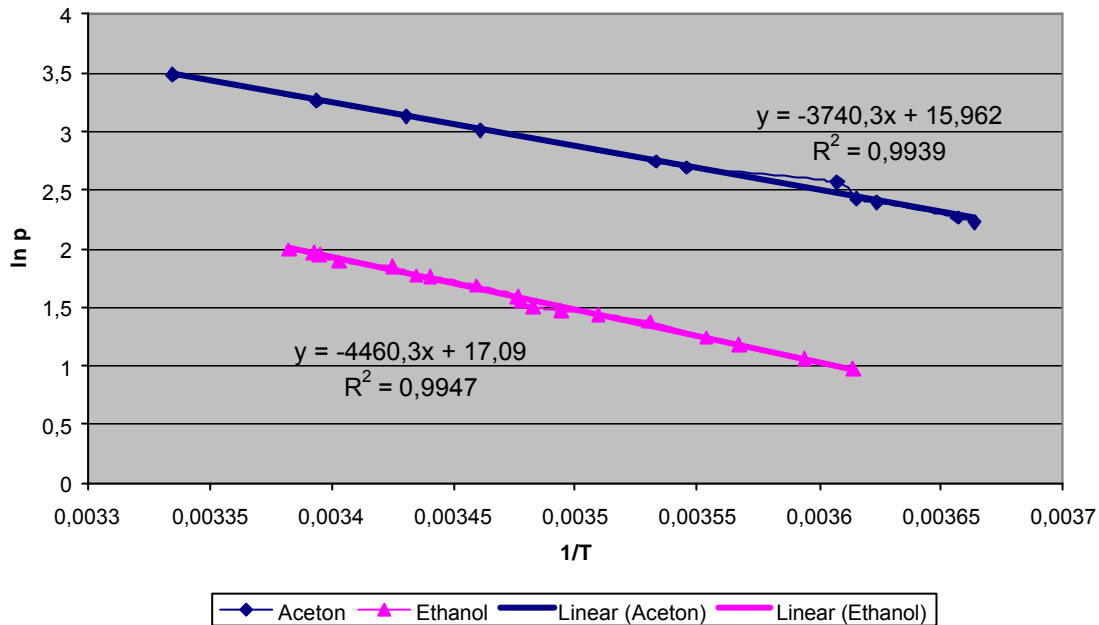
<sup>5</sup> G. H. Aylward, T. J. V. Findlay Datensammlung Chemie in SI-Einheiten 3. Aufl. Tab 6A

<sup>6</sup> DDB Nr. 4 Dataset 28748

Die Abweichung vom Literaturwert beträgt somit 12,81%

Ein Vergleich unserer Werte mit den Plots aus der Dortmunder Datenbank ergibt:

### Dampfdruck aus der DDB für Aceton und Ethanol



Die hieraus berechneten Werte für die Verdampfungsenthalpie betragen:

$$\Delta H_{\text{verd}}^{\text{Aceton}} = -m \cdot R = -(-3740,3\text{K}) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 31,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{verd}}^{\text{Aceton}} = -m \cdot R = -(-4460,3\text{K}) \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 37,08 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

| Stoff   | $\Delta H_{\text{exp}}^{283\text{K}}$ | $\Delta H_{\text{DDB}}$ | Abweichung | $\Delta H_{\text{lit}}^{298\text{K}}$ | $\Delta H_{\text{berechnet}}^{298\text{K}}$ | Abweichung |
|---------|---------------------------------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|---|------------|
| Aceton  | 27,84                                 | 31,1                    | 10,48%     | 30,99                                 | 27,02                                       | 12,81%     |
| Ethanol | 36,35                                 | 37,08                   | 2%         | 42,32                                 | 35,62                                       | 15,83%     |

#### 4) Fehlerbetrachtung

Trotz ein paar Problemen bei der Durchführung des Versuches, die hauptsächlich darin bestanden die Apparatur völlig abzudichten, sind unsere Ergebnisse recht nah an den Literaturwerten. Des weiteren war die Temperatureinstellung mittels Zugabe von warmem Wasser ein wenig ungenau und nur schwer zu steuern. Dadurch liegt der größte Fehler der Messung im Versuchsaufbau selbst. Wie schon erwähnt, war es nicht möglich ein vollkommenes Vakuum aufzubauen, so dass der Umgebungsdruck die Werte ein wenig verfälschte.

Zum anderen gibt es bei der Acetonmessung zu bedenken, dass am Rückflusskühler noch ein paar Tropfen Ethanol vorhanden waren, so dass es sich im Grunde genommen um ein Zweikomponentengemisch gehandelt hat. Dies verfälschte die Messung natürlich geringfügig.

Es ist natürlich auch zu bedenken, dass in den theoretischen Grundlagen einige Vernachlässigungen gemacht wurden, die in Wirklichkeit natürlich nicht gelten. Zum einen haben wir das Flüssigkeitsvolumen und die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie vernachlässigt, zum anderen wurde ideales Verhalten des Gases vorausgesetzt.

Im Großen und Ganzen war es aber möglich, mit ein wenig Übung im Umgang mit der Evakuierung der Apparatur, vernünftige Messungen durchzuführen.