

Dampfdruck eines Reinstoffes

Wintersemester 2024/2025

17. Oktober 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	1
1.1	Phasengleichgewichte von Einkomponentensystemen	1
1.2	Die Pictet-Troutonsche Regel	2
2	Versuchsaufbau	2
3	Platzausstattung	2
3.1	Abzug	2
3.2	Chemikalien	2
4	Arbeitshinweise	2
4.1	Bedienung des Kryostaten	2
5	Durchführung	3
5.1	Vorbereitung	3
5.2	Messung	3
6	Auswertung	3
7	Vorbereitung auf das Kolloquium	3
8	Literaturverzeichnis	3
A	Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien	4
A.1	2-Propanol	4
A.2	Ethanol	4
B	Vorlage für die Wertetabelle	5

1 Theoretische Grundlagen

Ziel dieses Versuches ist es, Informationen über das Siedeverhalten eines Reinstoffes zu gewinnen.

1.1 Phasengleichgewichte von Einkomponentensystemen

Dazu wird das thermodynamische Gleichgewicht eines Systems betrachtet, das aus einer Komponente (also einem Reinstoff) besteht. Man spricht davon, dass das System „siedet“, wenn in dem System eine flüssige Phase und eine gasförmige Phase nebeneinander vorliegen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Druck, die Temperatur und das chemische Potential des Reinstoffes in jeder Phase gleich. Die Temperatur wird Siedetemperatur T_b genannt.

Das chemische Potential des Reinstoffes μ^l und μ^g in der flüssigen und der gasförmigen Phase des Systems entspricht der molaren freien Enthalpie G_m^l und G_m^g .

$$\mu^l = \mu^g \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow G_m^l = G_m^g \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow dG_m^l = dG_m^g \quad (3)$$

Das totale Differential der molaren freien Enthalpie lautet

$$dG_m^l = V_m^l dp - S_m^l dT_b \quad (4)$$

$$dG_m^g = V_m^g dp - S_m^g dT_b \quad (5)$$

Dabei ist V_m^l und V_m^g das molare Volumen und S_m^l und S_m^g die molare Entropie der flüssigen und gasförmigen Phase.

Aus den Gleichungen 3, 4 und 5 folgt, dass im thermodynamischen Gleichgewicht

$$dp = \frac{S_m^g - S_m^l}{V_m^g - V_m^l} dT_b \quad (6)$$

gelten muss. Die Differenz zwischen der molaren Entropie der flüssigen Phase und der molaren Entropie der gasförmigen Phase wird molare Verdampfungsentropie $\Delta_{\text{vap}} S_m$ genannt. Die Differenz zwischen dem molaren Volumen der flüssigen Phase und dem molaren Volumen der gasförmigen Phase wird molares Verdampfungsvolumen $\Delta_{\text{vap}} V_m$ genannt.

1.1.1 Dampfdruckkurve

Aus der Definition der molaren freien Enthalpie $G_m = H_m - S_m T$ folgt

$$G_m^g = H_m^g - S_m^g T_b \quad (7)$$

$$\text{und } G_m^l = H_m^l - S_m^l T_b \quad (8)$$

Da im thermodynamischen Gleichgewicht die molare freie Enthalpie jeder Phase gleich ist, folgt durch Bildung der Differenz zwischen Gleichung 7 und Gleichung 8

$$G_m^g - G_m^l = \underbrace{(H_m^g - H_m^l)}_{=\Delta_{\text{vap}} H_m} - \underbrace{(S_m^g - S_m^l)}_{=\Delta_{\text{vap}} S_m} T_b \stackrel{!}{=} 0 \quad (9)$$

Die Differenz zwischen der molaren Enthalpie der flüssigen Phase und der molaren Enthalpie der gasförmigen Phase wird molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} H_m$ genannt.

Damit lässt sich die molare Verdampfungsentropie durch die molare Verdampfungsenthalpie ausdrücken.

$$\Delta_{\text{vap}} S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \quad (10)$$

Das molare Volumen der gasförmigen Phase ist in der Regel wesentlich größer als das molare Volumen der flüssigen Phase.

$$\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m^g \quad (11)$$

Das molare Volumen der gasförmigen Phase kann mithilfe der idealen Gasgleichung näherungsweise bestimmt werden.

$$V_m^g = \frac{RT_b}{p} \quad (12)$$

Die universelle Gaskonstante ist $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Lid00]. Setzt man Gleichungen 10, 11 und 12 in Gleichung 6 ein, wird der Ausdruck

$$\frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT_b^2} dT_b \quad (13)$$

erhalten. Diese Differentialgleichung lässt sich durch Integration lösen, wenn näherungsweise angenommen wird, dass die molare Verdampfungsenthalpie unabhängig von der Temperatur ist. Die unteren Integrationsgrenzen geben einen Druck p^{ref} an, bei dem der Reinstoff bei einer Temperatur T_b^{ref} siedet.

$$\int_{p^{\text{ref}}}^p \frac{1}{p'} dp' = \int_{T_b^{\text{ref}}}^{T_b} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT_b'^2} dT_b' \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{p}{p^{\text{ref}}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_b^{\text{ref}}} - \frac{1}{T_b}\right) \quad (15)$$

Gleichung 15 wird „Augustsche Dampfdruckformel“ genannt. Sie beschreibt die Abhängigkeit des *Dampfdruckes* p eines Reinstoffes von der Temperatur T_b . Eine Auftragung des Dampfdruckes p gegen die Siedetemperatur T_b wird „Dampfdruckkurve“ genannt.

1.2 Die Pictet-Troutonsche Regel

Die Pictet-Troutonsche Regel besagt, dass die Verdampfungsentropie der meisten Flüssigkeiten ungefähr gleich ist [Wed04]. Der Zusammenhang wurde ungefähr 1900 von dem Physiker Trouton entdeckt, in dem er feststellte, dass der Quotient aus Verdampfungsenthalpie und Siedetemperatur (Gleichung 10) oft ungefähr $88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beträgt. Die Siedetemperatur bezieht sich hierbei auf einen Druck von 1013 hPa. Es gilt also

$$\Delta_{\text{vap}} S_m = 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (16)$$

Die Pictet-Troutonsche Regel besagt damit, dass sich die Ordnung der Moleküle beim Phasenübergang von flüssig zu gasförmig unabhängig von den Molekülen um einen ähnlichen Betrag verändert. Große Abweichungen von der Troutonschen Regel können bei Flüssigkeiten aus polaren Molekülen, in denen sich beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, beobachtet werden.

2 Versuchsaufbau

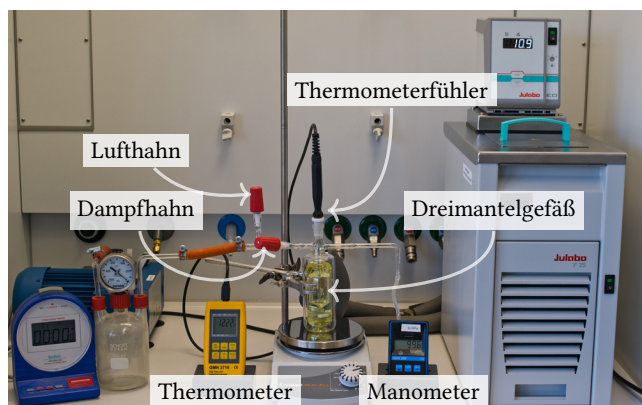


Abbildung 1: Versuchsaufbau aus Dreimantelgefäß und angeschlossenen Kryostaten (rechts) und Membranpumpe (links).

Die Apparatur besteht aus einem Dreimantelgefäß mit abnehmbarem Thermofühler und angeschlossenen Manometer. Das innere Gefäß enthält die zu untersuchende Flüssigkeit und ist von einem Temperiermantel umgeben. Die Temperierung erfolgt durch einen Thermostaten. Der Temperiermantel ist nochmals von einem Vakuummantel umgeben, um eine Kondensation von Wasser aus der

Luft zu vermeiden. Eine Membranpumpe mit Woulscher Flasche dient dazu, den mit gasförmiger Substanz gefüllten Teil der Apparatur von Luft zu befreien und den Druck innerhalb der Apparatur auf den Dampfdruck des Lösungsmittels zu reduzieren.

3 Platzausstattung

Bitte melden Sie defekte oder nicht vorhandene Geräte und Materialien der Saalaufsicht.

3.1 Abzug

Anzahl	Gerät
1	Digitalmanometer GDH 200
1	Digitalthermometer GMH 3710
1	Kryostat Julabo F 25
1	Magnetrührer MR Hei-Mix L
1	Membranpumpe mit Woulscher Flasche
1	Pt100-Thermofühler mit Schliff und Teflonhülse
2	Spritze mit Kanüle 20 mL
1	Stoppuhr
1	Temperierbares Dreimantelgefäß mit Rührfisch

3.2 Chemikalien

Behälter	Chemikalien
Gewindeflasche	Aceton
Gewindeflasche	Ethanol

4 Arbeitshinweise

4.1 Bedienung des Kryostaten

Der Kryostat besteht aus zwei Einheiten. In der unteren Einheit befindet sich ein Bad mit Kryostatflüssigkeit, Umwälzpumpe und Kühlfunktion, die obere Einheit besitzt einen Temperaturfühler, eine in die Kryostatflüssigkeit eintauchende Heizspirale und die eigentliche Steuerung.

Die Steuereinheit zeigt die aktuelle, im Bad vorherrschende Temperatur an. Beachten Sie, dass dies im Allgemeinen nicht die Temperatur im Gefäß ist, welches temperiert wird.

4.1.1 Anschalten

1. Die obere- und untere Einheit des Kryostaten wird angeschaltet.
2. Falls der Kryostat **OFF** anzeigt, wird die Temperierung durch dreisekündiges Drücken der Taste **OK** angeschaltet.

4.1.2 Einstellen der Temperatur

1. Einmaliges Drücken der Pfeiltasten auf der Bedieneinheit zeigt die eingestellte Temperatur an.
2. Drücken der Pfeiltasten erlaubt jetzt das Einstellen der Temperatur.
3. Ist die gewünschte Temperatur eingestellt, drückt man kurz auf **OK**, der Kryostat zeigt jetzt wieder die tatsächliche Temperatur der Kryostatflüssigkeit an und versucht durch Heizen oder Kühlen die eingestellte Temperatur zu erreichen.

4.1.3 Ausschalten

1. Nach Beendigung des Versuches wird am Kryostat die Temperatur eingestellt, die zu Beginn des Versuches eingestellt war.

- Das Gerät wird daraufhin an beiden Schaltern ausgeschaltet.

In dem Versuch werden die Celsiustemperaturen und Dampfdruckwerte von Aceton und Ethanol aufgenommen.

5 Durchführung

5.1 Vorbereitung

- Stellen Sie den Kryostaten auf eine Celsiustemperatur von 15 °C ein.
- Kontrollieren Sie, ob sich ein Rührfisch in dem Dreimantelgefäß befindet.
- Schalten Sie das Thermometer und das Manometer ein.

5.2 Messung

5.2.1 Dampfdruck von Aceton

- Befüllen Sie die Apparatur über die obere Schliffhülse mithilfe der entsprechenden Spritze bis zur Markierung mit Aceton.
- Schließen Sie die Apparatur mit dem Thermofühler und schalten Sie den Magnetrührer ein.
- Sobald die Temperatur der Flüssigkeit in der Apparatur einen konstanten Wert angenommen hat, muss die gesamte Luft im Gasraum der Apparatur mit Dampf der zu untersuchenden Flüssigkeit ersetzt werden:
 - Schließen Sie beide Hähne und schalten Sie die Pumpe an.
 - Öffnen sie langsam den Dampfahn. Schließen Sie den Dampfahn, sobald die Flüssigkeit in der Apparatur siedet und warten Sie ungefähr 10 s.
 - Wiederholen Sie Schritt b) dreimal.
 - Schließen Sie die Apparatur, in dem Sie den Dampfahn fest zudrehen. Öffnen Sie den Lufthahn und lassen Sie ungefähr eine Minute lang Luft durch die Pumpe saugen. Damit werden kondensierte Flüssigkeitsreste in der Pumpe entfernt. Schalten Sie die Pumpe anschließend aus und lassen Sie den Lufthahn geöffnet.
- Starten Sie die Messung, in dem Sie den Kryostaten auf eine Celsiustemperatur von 35 °C einstellen. Notieren Sie in 10 s-Intervallen den Druck und die Celsiustemperatur. Wichtig ist die *gleichzeitige* Aufnahme des Druck- und Celsiustemperaturwertes. Unerheblich ist dagegen die exakte Zeitdifferenz zwischen den Messungen.
- Nach der Aufnahme der Messwerte wird die Apparatur am Dampfahn belüftet und die Flüssigkeit in der Apparatur mithilfe der Spritze in das Vorratsgefäß zurück überführt. Warten Sie ungefähr eine Minute, bis die Acetonreste vollständig verdampft sind.

5.2.2 Dampfdruck von Ethanol

- Stellen Sie den Kryostaten auf eine Celsiustemperatur von 35 °C ein.
- Gehen Sie analog zu der Messung von Aceton vor. Achten Sie darauf, dass Sie die entsprechend beschriftete Spritze verwenden. Stellen Sie beim Start der Messung den Kryostaten auf eine Celsiustemperatur von 55 °C.
- Überführen Sie am Ende die Flüssigkeit im Dreimantelgefäß mit der Spritze in das Vorratsgefäß.

5.2.3 Versuchsende

Schalten Sie die obere und untere Einheit des Kryostats, Magnetrührer, Thermometer und Manometer aus. Lassen Sie das Dreimantelgefäß offen, damit Flüssigkeitsreste abdampfen können. Spülen Sie nicht mit Wasser.

6 Auswertung

Werten Sie die aus der Dampfdruckmessung von Aceton und Ethanol erhaltenen Messwerte gemäß der folgenden Schritte aus:

- Tragen Sie für Aceton und Ethanol den gemessenen Druck p gegen die Siedetemperatur T_b in *einem* Diagramm gegeneinander auf und diskutieren Sie den Verlauf.
- Tragen Sie für Aceton und Ethanol entsprechend Gleichung 15 den Term $\ln\left(\frac{p}{p^{\text{ref}}}\right)$ gegen die reziproke Siedetemperatur $\frac{1}{T_b}$ in *einem* Diagramm auf. Wählen Sie als Referenzdruck p^{ref} den Normaldruck von 1013,25 hPa. Bestimmen Sie die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H_m$ und die Siedetemperatur T_b^{ref} bei Normaldruck.
- Bestimmen Sie aus der Siedetemperatur bei Normaldruck und der molaren Verdampfungsenthalpie mit Gleichung 10 die molare Verdampfungsentropie $\Delta_{\text{vap}}S_m$ und prüfen Sie, ob die Troutonsche Regel erfüllt ist. Berechnen Sie zusätzlich mit Hilfe der angegebenen Literaturwerte einen theoretischen Wert für die Verdampfungsentropie $\Delta_{\text{vap}}S_m$.

Die Literaturwerte lauten [Lid00]

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{Literatur}} = 29,10 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^{\text{Literatur}} = 38,56 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (18)$$

$$T_{b,\text{Aceton}}^{\text{Literatur}} = 329,20 \text{ K} \quad (19)$$

$$T_{b,\text{Ethanol}}^{\text{Literatur}} = 351,44 \text{ K} \quad (20)$$

7 Vorbereitung auf das Kolloquium

Das Kolloquium beinhaltet zwei Themen. In beiden Themen wird vorausgesetzt, dass von den besprochenen Größen die physikalische Bedeutung, die Einheit und die Berechnung des zugehörigen Fehlers bekannt sind.

Erstes Thema:

- Erläutern Sie Versuchsziele, Versuchsdurchführung, verwendete Apparaturen und gemessene Größen.

Zweites Thema:

- Leiten Sie die Augustsche Dampfdruckformel ausgehend von der molaren freien Enthalpie der beiden Phasen Flüssigkeit und Dampf her. Geben Sie alle Näherungen an.
- Wie wird die Verdampfungsentropie aus den Messdaten ermittelt. Welche Werte erwarten Sie nach der Troutonschen Regel für Ethanol und Aceton?

8 Literaturverzeichnis

- [Lid00] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 80. Edition. CRC PRESS, 2000.
- [Wed04] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 5. Auflage. Wiley-VCH, 2004.

A Gefahren- und Sicherheitshinweise der Chemikalien

A.1 2-Propanol



Gefahrenhinweise

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
 H319 Verursacht schwere Augenreizung.
 H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Sicherheitshinweise

- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
 P233 Behälter dicht verschlossen halten.
 P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
 P241 Explosionsgeschützte elektrische/Lüftungs-/Beleuchtungsgeräte verwenden.
 P242 Funkenarmes Werkzeug verwenden.
 P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

A.2 Ethanol



Gefahrenhinweise

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
 H319 Verursacht schwere Augenreizung.

Sicherheitshinweise

- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
 P233 Behälter dicht verschlossen halten.
 P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

B Vorlage für die Wertetabelle

t/s	$\vartheta_{b,Aceton}/^{\circ}C$	p_{Aceton}/hPa	t/s	$\vartheta_{b,Ethanol}/^{\circ}C$	$p_{Ethanol}/hPa$
0			0		
10			10		
20			20		
30			30		
40			40		
50			50		
60			60		
70			70		
80			80		
90			90		
100			100		
110			110		
120			120		
130			130		
140			140		
150			150		
160			160		
170			170		
180			180		
190			190		
200			200		
210			210		
220			220		
230			230		
240			240		
250			250		
260			260		
270			270		
280			280		
290			290		
300			300		

Namen, Datum:

Platzabnahme durch Betreuer: