

Dampfdruck von Flüssigkeiten

Theorie

Ein Verdampfungsgleichgewicht eines reinen Stoffes bei einem Gleichgewichtsdruck p (Dampfdruck) und einer Gleichgewichtstemperatur T (Siedetemperatur) liegt bei einem sich im Gleichgewicht befindlichen System aus einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase vor. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes ist aus experimentell zu ermittelnden Dampfdruckkurven ersichtlich, für deren Ableitung Clapeyron (1834) und Clausius (1850) eine Gleichung aufstellten:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T \cdot \Delta V_m}$$

Hierbei ist $\Delta_{\text{vap}}H_m = H_m(\text{g}) - H_m(\text{f})$ die molare Verdampfungsenthalpie und $\Delta V_m = V_m(\text{g}) - V_m(\text{f})$ die molare Volumendifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Vernachlässigt man das Volumen der Flüssigkeit und sieht den Dampf als ideales Gas an, so ergibt sich mit dem idealen Gasgesetz

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T \cdot V_m(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m \cdot p}{R \cdot T^2},$$

und daraus

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R \cdot T^2} dT \Leftrightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R \cdot T} + C.$$

Wird $\ln(p/p_0)$ gegen T^{-1} aufgetragen, so ist die molare Verdampfungsenthalpie aus der Geradensteigung m zu berechnen: $\Delta_{\text{vap}}H_m = m \cdot R$.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie einer unbekannt Substanz. Verwendung fand hier die sogenannte dynamische Methode, bei der der Druck vorgegeben und die dazugehörige Gleichgewichtstemperatur gemessen wurde. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Zuerst wurde das verwendete Thermoelement geeicht, indem dessen Thermospannung in Abhängigkeit von der Temperatur, die mittels Thermostat eingestellt wurde, in einem Eichdiagramm aufgetragen wurde.

Hernach wurde die unbekannt Substanz unter Aufwendung von elektrischer Arbeit in einer auf 0,4 bar evakuierten Apperatur bis zum Sieden erhitzt. Etappenweise wurde der Druck auf 0,82 bar erhöht und die sich jeweils einstellende Gleichgewichtstemperatur gemessen.

Es wurde $\ln(p/p_0)$ mit $p_0 = 1,001$ bar gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus der Regressionsanalyse ergibt sich die Geradensteigung $m = -3918,67$ K mit einem extrem kleinen Fehler $\Delta m = 0,62$ K, so dass von einer guten Messung ausgegangen werden kann. Die molare Verdampfungsenthalpie wurde somit bestimmt zu $\Delta_{\text{vap}}H_m = m \cdot R = -3918,67 \text{ K} \cdot 8,134 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 32,5798 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Werte für die Eichung der Thermosäule

$\theta/^\circ\text{C}$	Φ/mV
23	1,57
24	1,62
25	1,66
26	1,72
27	1,80
28	1,86
29	1,94
30	2,03
31	2,12
32	2,21
33	2,30
34	2,39
35	2,48
36	2,57
37	2,66
38	2,74
39	2,84
40	2,93
41	3,01
42	3,10
43	3,19
44	3,28
45	3,37
46	3,46
47	3,55
48	3,64
49	3,73
50	3,82
51	3,91
52	4,00
53	4,09
54	4,18
55	4,27
56	4,36
57	4,45
58	4,54
59	4,63
60	4,72
61	4,81
62	4,90
63	4,99
64	5,08
65	5,17
66	5,26
67	5,35
68	5,34
69	5,53
70	5,62

Werte für die Druck-Temperaturkurve

<u>p/bar</u>	<u>$\ln(p/p_0)$</u>	<u>Φ/mV</u>	<u>T^{-1}/K^{-1}</u>
0,46	-0,77753	3,46	0,00313332
0,48	-0,73497	3,58	0,00312109
0,50	-0,69415	3,67	0,00311138
0,52	-0,65493	3,77	0,00309933
0,54	-0,61719	3,86	0,00308975
0,56	-0,58082	3,94	0,00308261
0,58	-0,54573	4,02	0,00307314
0,60	-0,51183	4,10	0,00306607
0,62	-0,47904	4,18	0,00305670
0,64	-0,44729	4,26	0,00304971
0,66	-0,41651	4,34	0,00304403
0,68	-0,38666	4,41	0,00303352
0,70	-0,35767	4,46	0,00302663
0,72	-0,32950	4,56	0,00301750
0,74	-0,30210	4,62	0,00301068
0,76	-0,27540	4,69	0,00300390
0,78	-0,24946	4,76	0,00299715
0,80	-0,22414	4,82	0,00299043
0,82	-0,19945	4,89	0,002985070