

Versuch P3. Verdampfungsgleichgewicht (V. 3.2)

I Ziel des Versuches

Für zwei verschiedene Butyl-Alkohole ist der Dampfdruck als Funktion der Temperatur zwischen 0 °C und 80 °C zu messen.

II Theoretischer Hintergrund

Eine makroskopisch beobachtbare Eigenschaft, die bei der Untersuchung von Flüssigkeiten eine maßgebende Rolle spielt, ist der Gleichgewichtsdampfdruck der Flüssigkeit. Dies ist der Druck, der sich im thermischen Gleichgewicht über der flüssigen Phase einstellt und deshalb thermodynamischen Behandlungen zugänglich ist. Eine solche Behandlung führt zu Daten der Verdampfungsenthalpie und Verdampfungsentropie. Diese Daten sind wiederum ein Kriterium für die molekularen Modelle von Flüssigkeiten. Die Bedingung für das thermische Gleichgewicht einer Komponente zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase lautet:

$$\mu_l(i) = \mu_g(i) \quad (1)$$

Dies besagt, dass bei Phasengleichgewicht das chemische Potential μ einer jeden Komponente i in jeder Phase denselben Wert haben muss. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p lässt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreiben:

$$\frac{d \ln p}{d 1/T} = - \frac{\Delta H_v}{R} \quad (2)$$

wobei T die absolute Temperatur ist, R die allgemeine Gaskonstante und ΔH_v die Verdampfungsenthalpie. Ebenso gilt sie für den Gleichgewichtsdruck beim Schmelzen und bei der Umwandlung verschiedener Modifikationen, d.h., sie beschreibt sämtliche Gleichgewichtskurven im Phasendiagramm reiner Stoffe. Unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit als inkompressibel und der Dampf als ideales Gas betrachtet wird, ist ΔH_v gleich der Änderung der Standardenthalpie ΔH^0 . Für die Änderung der freien Enthalpie ΔG^0 und der Entropie ΔS^0 unter Standardbedingungen gilt:

$$\Delta G^0 = - nRT \ln \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T_0} \quad (4)$$

mit n = Molzahl, $p_0 = 1 \text{ atm}$ und $T_0 = 298 \text{ K}$.

III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Zustandsdiagramme idealer und realer Gase, (p,V)-, (V,T)-, (p,T)- und (p,V,T)-Diagramme
- Daltonsche Partialdruckgesetz
- Tripelpunkt, Schmelzpunkt, Gibbssche Phasenregel
- Chemisches Potential
- Ableitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung
- Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie
- Enthalpieänderungen bei isothermen und isobaren Zustandsänderungen
- Verdampfungsentropie und Troutonsche Regel
- Van der Waals-Gleichung
- Funktionsweise eines Isoteniskops

IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

- Die Formeln 2, 3 und 4 sind abzuleiten.

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die verwendete Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Isoteniskop in einer thermostatisierbaren Anordnung sowie einer damit verbundenen Vakuumapparatur. Der Aufbau ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Vor jeder einzelnen Messung muss die Apparatur auf ihre Dichtigkeit überprüft werden, in dem die Leckrate (Druckanstieg) für einen Zeitraum von 10 min bestimmt wird. Dazu wird das trockene Isoteniskop in die Apparatur eingebaut und diese evakuiert. Erst bei Druckkonstanz kann fortgefahren werden.

Zunächst wird das trockene Isoteniskop mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Dabei sollte die Kugel bis zur Hälfte und das U-Rohr etwa 1/3 gefüllt werden. Dann wird die Apparatur im Wasserbad bei 0°C mit geöffnetem Hahn 3 vorsichtig bis auf den Minimaldruck (nach Tabelle 2) evakuiert. Anschließend sind Hahn 2 und 3 zu schließen. Das Wasserbad wird langsam erwärmt und dabei werden über die Hähne

1 und 2 die Menisken im U-Rohr auf gleicher Höhe gehalten. Der Druck am Manometer ist alle 5°C abzulesen, bis eine Temperatur von 80°C erreicht ist. Es ist darauf zu achten, dass während der Messung der Dampf in der Kugel immer durch die Flüssigkeit im U-Rohr abgesperrt ist. Das U-Rohr soll stets ganz in das Wasserbad eintauchen.

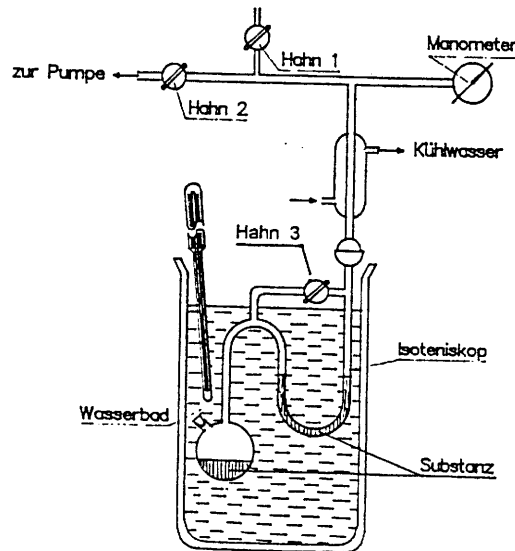


Abb. 1: Anordnung zur Dampfdruckbestimmung.

Die Lösungen werden nach dem Versuch in einem dafür vorgesehenen Abfallbehälter gesammelt.

VI a) Auswertung während des Versuchstages

1. Die Messwerte sind zusammen mit den Literaturdaten in ein Diagramm $\ln(p/p_0)$ vs. $1/T$ auf Millimeterpapier (gesamtes Blatt nutzen) einzutragen.

VI b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Dem Diagramm sind die Steigungen der Geraden durch die Messpunkte zu entnehmen und damit sind die Werte ΔH^0 , ΔG^0 und ΔS^0 zu berechnen und mit den Literaturdaten zu vergleichen.
2. Diskutieren Sie die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Molmassen und Strukturen der vermessenen Alkohole (Dampfdrücke und thermodynamische Größen).

VII Materialien

Tabelle 1: Literaturwerte [1] für den Dampfdruck der drei Butyl-Alkohole

p [torr]	T(prim.-BuOH) [C°]	T(iso-BuOH) [C°]	T(sec.-BuOH) [C°]
1	-1,2	-9,0	-12,2
10	30,2	21,7	16,9
40	53,4	44,1	38,1
100	70,1	61,5	54,1
400	100,8	91,4	83,9
760	117,5	108,0	

Tabelle 2: Minimaldrücke der zur Verfügung stehenden Butyl-Alkohole [1]

Substanz	p [torr]
prim. Butanol	10
Isobutanol	7
sec. Butanol	5

3. Verwendete Chemikalien

1-Butanol

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H335: Kann die Atemwege reizen.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P301 + P312 + P330: BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. Mund ausspülen.

P304 + P340 + P312: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P305 + P351 + P338 + P310: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P403 + P235: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.

2-Methyl-1-propanol (Isobutanol)

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H335: Kann die Atemwege reizen.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P304 + P340 + P312: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P305 + P351 + P338 + P310: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P403 + P235: Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

2-Butanol (sec. Butanol)

Signalwort: Achtung



Gefahrenbezeichnung(en)

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H319: Verursacht schwere Augenreizung.

H335: Kann die Atemwege reizen.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Vorsichtsmaßnahmen

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P280: Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P304 + P340 + P312: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P337 + P313: Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P403 + P235: Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

[1]: 'Handbook of Chemistry and Physics', 64th Edition , CRC Press, Inc., Ed. R.C. Weast, 1984

„Verdampfungs-gleichgewicht“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name	Umgebungsdruck [mbar]	

\mathbf{p}_0 []:

Substanz 1:

Gemessen		Zu Berechnen		
$T [^{\circ}C]$	$p [mbar]$	$1/T \text{ 1/[K]}$	$p/p_0 [-]$	$\ln (p/p_0) [-]$

„Verdampfungsgleichgewicht“

Gruppe	Datum/ Stempel
Name	

p_0 []:

Substanz 2:

Gemessen		Zu Berechnen		
$T [^{\circ}\text{C}]$	$p [\text{mbar}]$	$1/T \text{ } 1/[\text{K}]$	$p/p_0 [-]$	$\ln(p/p_0) [-]$