

A 3 Dampfdruckkurve einer leichtflüchtigen Flüssigkeit

Aufgabe:

Es ist die Dampfdruckkurve einer leicht flüchtigen Flüssigkeit zu ermitteln und daraus die Verdampfungsenthalpie, die Verdampfungsentropie und ein extrapoliertes Wert für die Siedetemperatur bei Normaldruck zu bestimmen.

Gefährdungsbeurteilung:

Hinweis:

Beurteilung der Gefahren durch:

- a. Chemikalien (man beurteilt allgemein die Substanzklasse der leicht flüchtigen Flüssigkeiten – organische Lösungsmittel wie beispielsweise Ethanol - und die übrigen bekannten Substanzen)
- b. Technische Geräte / Glasgeräte
- c. Hitze/Kälte

Grundlagen:

Für heterogene Gleichgewichte gilt die Gibbs'sche Phasenregel

$$P + F - K - 2 = 0 \quad (1)$$

Es bedeuten

P : die Zahl der Phasen

F : die Zahl der Freiheitsgrade

K : die Zahl der Komponenten.

Stehen zwei Phasen einer reinen Substanz im Gleichgewicht, so ist $K=1$ und $P=2$, d.h. man hat genau einen Freiheitsgrad. Im p - T -Diagramm ist man daher auf eine Kurve $p = f(T)$ festgelegt. Je nachdem, um welche Phasen es sich handelt, ist $p = f(T)$ die Schmelzdruck-, Sublimationsdruck- oder Dampfdruckkurve. In allen drei Fällen gilt die Gleichung von Clapeyron

$$dp / dT = \Delta S / \Delta V = \Delta H / T \Delta V \quad (2)$$

ΔS , ΔV und ΔH geben die Unterschiede zwischen den molaren Entropien, Enthalpien und Volumina der beiden Phasen an.

Im Fall der Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit kann man häufig das Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem des Gases vernachlässigen und das ideale Gasgesetz anwenden.

Dann folgt aus (2)

$$d \ln p / d (1/T) = - \Delta H_V / R \quad (3)$$

oder nach Integration in den Grenzen p_1 bis p_2 und T_1 bis T_2 :

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4)$$

ΔH_V ist die Verdampfungsenthalpie, R ist die Gaskonstante. Für $p = 1013$ hPa (Normaldruck) ist T_1 die normale Siedetemperatur der Flüssigkeit und $\Delta H_V/T_1$ ist die zugehörige Verdampfungsentropie ΔS_V . Eine Auftragung von $\ln(p_2/p_1)$ gegen $1/T$ liefert eine Gerade mit der Steigung $-\Delta H_V/R$ und dem Achsenabschnitt $\Delta S_V/R$.

Durchführung:

1. Messstrategie

Das Experiment beginnt mit der Herstellung eines sauberen Zweiphasensystems: Eine leicht flüchtige Flüssigkeit mit ihrem Dampf eingeschlossen im konstanten Volumen. Das Messgefäß gefüllt mit der Flüssigkeit und ihrem Dampf, wird zunächst im „Kälte“-Bad (Eis/Salz/Wasser) auf eine Temperatur T^* von ca. $-14 \div -16$ °C heruntergekühlt. Die eigentliche Messung beginnt nach dem die tiefste Temperatur im System erreicht wurde, T^* , und die Temperatur des Systems T nicht mehr fällt. Die Kühlung des Systems ist damit abgeschlossen. Die Aufnahme der Dampfdruckkurve, $p(T)$, kann erst dann beginnen wenn die natürliche Erwärmung des „Kälte“-Bades ansetzt und damit auch die Temperatur T beginnt zu steigen, d.h. man registriert die Wertepaare (p,T) als Funktion der spontan fortschreitenden Erwärmung des Systems (als Zeitfunktion).

2. Leck Test

Zunächst soll getestet werden ob das gesamte innere System vakuumdicht bleibt (Manometer + Messgefäß + Glasventil; alle Komponenten, die den direkten Kontakt zum thermodynamischen Flüssig/Dampf-System haben). Für diese Aufgabe soll das innere System mit der Leitung zum Vakuumbehälter und zur Drehschieberpumpe verbunden werden (Glasventil zu). Das Volumen des inneren Systems wird evakuiert wenn alle Ventile in der Leitung zur Drehschieberpumpe geöffnet werden. Das Manometer zeigt jetzt den rasch fallenden Druck im Messgefäß. Das gesamte innere System gilt als vakuumdicht wenn der Druck im Messgefäß unter die Marke von 0.1 mbar fällt.

3. Vorbereitung eines luftfreien Flüssig/Dampf-Systems

Man nimmt zunächst das Messgefäß von der Apparatur ab und füllt die zu untersuchende Flüssigkeit ein, bis das Gefäß ca. 1/3 gefüllt ist. (Vorher hat man die Vakuumapparatur auf Dichtigkeit geprüft) Dann evakuiert man das Messgefäß erneut mit der Drehschiebepumpe (evtl. Schliff mit Vakuumfett schmieren). Sobald sich das mit dieser Pumpe erreichbare Vakuum eingestellt hat, schließt man den Hahn und erwärmt das Gefäß mit der Hand, so dass ein wenig Substanz verdampft. Nun evakuiert man wieder vorsichtig eine kurze Zeit, damit die in der Apparatur befindlichen Luftreste durch den Dampf der Substanz verdrängt werden und schließt den Hahn. Letzteres führe man zwei bis dreimal aus. (Auf Dichtigkeit des Hahnes ist besonders zu achten.)

4. Abkühlung des reinen Flüssig/Dampf-Systems

Unter das Messgefäß des nunmehr fertigen Flüssig/Dampf-Systems stellt man das „Kälte“-Bad, das aus einer Eis-Salz-Mischung hergestellt worden ist und dauernd gerührt wird. In den Messfinger im Gefäß stellt man ein Digitalthermometer. Zur Verbesserung des Wärmekontakts werden vorher einige Tropfen Glycerin in den Messfinger gegeben. Wenn die Temperatur T^* (z.B. -16°C) längere Zeit konstant bleibt, ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Phasen des Systems erreicht und der Abkühlungsprozess abgeschlossen ist. Die spontane Erwärmung des Systems setzt jetzt an (initiiert durch spontan steigende Temperatur des „Kälte“-Bades)

5. Die Messung der Dampfdruckkurve

Nach der Abkühlung der Probe beginnt die spontane Erwärmung des Flüssig/Dampf-Systems. Man kann die spontane Erwärmung durch Zugabe von Wasser zum „Kälte“-Bad ein wenig beschleunigen. Die steigende Temperatur T bewirkt eine deutliche Erhöhung des Dampfdruckes p im System. Die Aufnahme der Dampfdruckkurve, $p(T)$, kann jetzt beginnen. Während der langen Erwärmungsperiode (von ca. 2 Stunden) sollen die mittleren Wertepaare ($p(t_n), T(t_n)$) im Zeitabstand von je 2 Minuten registriert werden ($t_n=120 n$ (s), $n=0,1,2,..$; $t_0=0$)

wenn T^* beginnt zu steigen). Man soll hier jeweils eine Sequenz von 5 Wertepaaren (p_i, T_i) im Abstand von ~ 5 Sekunden pro Paar vom Manometer und Thermometer ablesen und dann die entsprechenden Mittelwerte berechnen, $\bar{p} = (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5)/5$, $\bar{T} = (T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_5)/5$. Die erhaltenen (\bar{p}, \bar{T}) -Werte trägt man mit $1/\bar{T}$ als Abszisse (T (K)) und $\ln(\bar{p}_2/\bar{p}_1)$ als Ordinate in ein Koordinatensystem ein und legt durch die so erhaltenen Punkte eine Gerade, aus deren Neigung sich, wie oben angegeben, die Verdampfungsenthalpie ΔH_V und aus dem Ordinatenabschnitt die Verdampfungsentropie ΔS_V ergibt. Temperaturbereich ca. -15 bis 20 °C.

Auswertung:

1. Man stelle p als Funktion von T dar und bestimme aus der Steigung der Tangente in einigen Punkten der Kurve ΔH_V .
2. Man stelle $\ln(p_2/p_1)$ als Funktion von $1/T$ dar und bestimme ΔH_V und ΔS_V .
3. Man gebe einen extrapolierten Wert für die Siedetemperatur bei Normaldruck (1013 hPa) an.
4. Mit Hilfe der Trouton'schen Regel schätze man den Normalsiedepunkt ab und vergleiche diesen Wert mit dem gemessenen.
5. Leiten Sie Gl.(4) her.

Was man wissen sollte:

Phasendiagramm eines reinen Stoffes, Gibbs'sche Phasenregel, thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen.

Clausius - Clapeyronsche Gleichung mit Herleitung.

Verlauf der thermodynamischen Funktionen bei Phasenübergängen (als Funktion der Temperatur).

Trouton'sche Regel mit Beispielen.

Zusatzfragen:

1. Nehmen Sie an, im obigen System sei in der Dampfphase noch ein weiteres Gas vorhanden, das sich im Messgas nicht löst. Wie wird der Dampfdruck p durch das Inertgas beeinflusst?
2. Wie unterscheidet sich der Dampfdruck eines Flüssigkeitströpfchens vom Dampfdruck über einer Flüssigkeit?
3. Zeigen Sie, dass die Verdampfungsenthalpie am kritischen Punkt verschwinden muss. Nützen Sie diese Tatsache aus, um zu zeigen, dass die Molwärme einer Flüssigkeit immer größer sein muss als die des entsprechenden Dampfes. Stimmt das für Wasser?

Großfehlerabschätzung:

Aufgabe 1:

$$y = y(x_1, x_2, \dots) \rightarrow \sigma y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \sigma(x_1) + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \sigma(x_2) + \dots$$

Fehlerquellen: Temperatur, Druck und Standardfehler aus der Steigungen (σT , σp und σm_i).

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

$$H = H(m, T, p) \rightarrow \sigma H = \left| \frac{\partial H}{\partial(m_i)} \right| \sigma(m_i) + \left| \frac{\partial H}{\partial T} \right| \sigma T + \left| \frac{\partial H}{\partial p} \right| \sigma p$$

Aufgabe 3:

Fehlerquellen: σH und σS (Standardfehlern für Enthalpie und Entropie, ablesbar aus der Aufgabe 2)

$$T = T(H, S) \rightarrow \sigma T = \left| \frac{\partial T}{\partial H} \right| \sigma H + \left| \frac{\partial T}{\partial S} \right| \sigma S$$

