

Dampfdruck

20.10.2016

LANZINGER, MAGDALENA (1510086); BRANDL, BIANCA (1531665)

LABORÜBUNGEN AUS PHYSIKALISCHER CHEMIE CHE.137_1

BETREUER: A.O.UNIV. PROF. DR. KARL GATTERER

Zusammenfassung:

Die Siedetemperaturen von Wasser, einer Kochsalzlösung und einer Calciumchloridlösung wurden bei unterschiedlichen Drücken gemessen.

Aus diesen Daten wurde die durchschnittliche molare Verdampfungsenthalpie von Wasser berechnet. Außerdem wurde die theoretische Siedepunktserhöhung, die Aktivitätskoeffizienten und der Parameter C (NBS Formel) der Salzlösungen bestimmt.

Ergebnisse:

$\Delta_v H_m = 41,4 \text{ kJ/mol} \pm 9,2 \text{ kJ/mol}$ (Ergebnis \pm Messfehler).

Die Auflistung der Ergebnisse für Parameter C entnehmen Sie Seite 7 und die Ergebnisse des Aktivitätskoeffizienten Seite 6.

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung:	3
2. Durchführung:	3
3. Auswertung:	4
Berechnung der Einwaage der Salze	4
Berechnung der Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta_v H_m$	4
Berechnung der theoretischen und realen Siedepunktserhöhung der Salzlösungen	5
<i>Reale Siedepunktserhöhung:</i>	5
<i>Theoretische Siedepunktserhöhung:</i>	5
Berechnung des Aktivitätskoeffizienten	6
Berechnung des C Parameter	6
4. Fehlerrechnung	7
5. Diskussion	7
<i>Enthalpie</i>	7
<i>Siedepunktserhöhung theoretisch und real</i>	7
<i>Fehlerdiskussion</i>	8
6. Anhang	8
<i>Siedepunkte in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck</i>	8
<i>Diagramm 1</i>	9
<i>Diagramm 2</i>	10

Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Messwerte Wasser	4
Tabelle 2: Reale Siedepunktserhöhung	5
Tabelle 3: Theoretische Siedepunktserhöhung.....	5
Tabelle 4: Berechnung Aktivitätskoeffizient.....	6
Tabelle 5: Berechnung des Parameters C.....	7
Tabelle 6: Zusammenfassung ΔT	7

1. Aufgabenstellung:

Bei unterschiedlichen Drücken, soll die Siedetemperatur von dest. Wasser, einer NaCl- und einer CaCl_2 -Lösung (beide 4 molal) bestimmt werden. Daraus soll die durchschnittliche Verdampfungsenthalpie von Wasser berechnet werden. Die Salzlösungen sollen hinsichtlich ihrer theoretischen Siedepunkterhöhung und ihrer Aktivitätskoeffizienten bei Normaldruck und bei 350 mbar untersucht werden. Außerdem soll der Parameter C der NBS Formel der Salzlösungen berechnet werden.

2. Durchführung:

Die verwendete Apparatur wird, wie in der Skizze gezeigt, schon versuchsbereit im Labor vorgefunden. 250 ml der jeweiligen Lösung werden in den Zweihalskolben gefüllt, bei den Salzlösungen muss zuerst die benötigte Menge Salz berechnet werden und schon vor dem Erhitzen teilweise durch Schütteln gelöst werden. Weiters muss bei der Berechnung der Einwaage das Kristallwasser des CaCl_2 Salzes berücksichtigt werden und eine geringere Menge Wasser beim Lösen verwendet werden. Die 3 Messungen werden, wie im Skript Seite 10-11 beschrieben, durchgeführt. Sobald sich die Temperatur nicht mehr signifikant verändert und die Lösung siedet kann der Wert notiert werden und dann der Druck weiter gesenkt werden. Es werden auf diese Weise sieben Druck- und Temperaturpaare abgelesen.

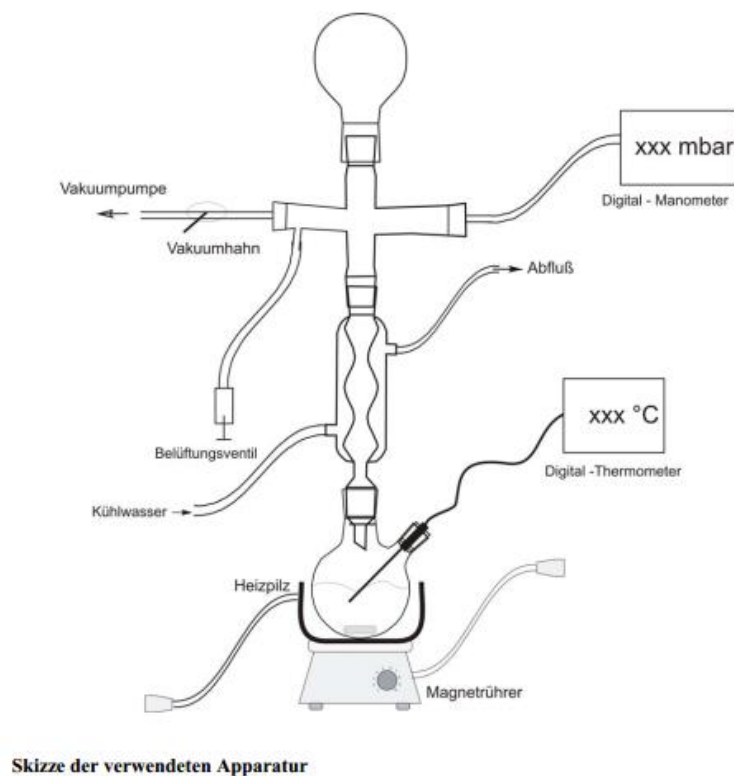


Abbildung 1¹

¹ Aus Skript Seite 12

3. Auswertung:

Berechnung der Einwaage der Salze

Molalität: b [mol/kg]

$b=4$ molal $V=250$ ml $\rho_{\text{Wasser}}=1$ kg/l $M(\text{NaCl})=58,4425$ g/mol

$M(\text{CaCl}_2)=110,9834$ g/mol $M(\text{H}_2\text{O})=18,01528$ g/mol

$M(\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})=147,0140$ g/mol

$m(\text{Wasser})=1 \text{ kg/l} \cdot 0,25 \text{ l}=0,250 \text{ kg}$

$n(\text{Salz})=b \cdot m(\text{Wasser})=4 \text{ mol/kg} \cdot 0,250 \text{ kg}=1 \text{ mol}$

$m(\text{NaCl})=M \cdot n=58,443 \text{ g}$

$m(\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})=M \cdot n=147,014 \text{ g}$

beim Lösen von CaCl_2 müssen nur noch $250 \text{ ml}-36,03 \text{ ml}=213,97 \text{ ml}$ dest. Wasser verwendet, weil schon Wasser im Salz vorhanden ist.

Berechnung der Verdampfungsenthalpie von Wasser $\Delta_v H_m$

Tabelle 1: Messwerte Wasser

P [mbar]	T [°C]	T [K]
969	99,5	372,65
890	97,3	370,45
795	94,1	367,25
690	90,3	363,45
576	85,5	358,65
493	81,7	354,85
389	75,6	348,75
319	71,1	344,25

$P_0=969 \text{ mbar}$

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung kann aus der Steigung der Geraden (Anhang Diagramm 2) die molare Verdampfungsenthalpie von Wasser berechnet werden. Im Allgemeinen beschreibt die Gleichung den Zusammenhang zwischen Druck und dem dazugehörigen Siedepunkt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m \cdot p}{R \cdot T^2}$$

Die Gleichung wird integriert:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Delta_v H_m}{R \cdot T} + C$$

Im Diagramm 2 wird nun $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und daraus die Steigung $-\frac{\Delta_v H_m}{R}$ abgelesen. Daraus wird die molare Verdampfungsenthalpie von Wasser bestimmt. (siehe Anhang Diagramm 2)

$y=-4.984,52x+13,3880$

$$m = -\frac{\Delta_v H_m}{R} \rightarrow \Delta_v H_m = R \cdot (-m) = R \cdot 4984,52 = 41,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Berechnung der theoretischen und realen Siedepunktserhöhung der Salzlösungen

Durch das Lösen eines Salzes in Wasser der Dampfdruck erniedrigt und gleichzeitig die Siedetemperatur erhöht. Siedepunktserhöhung ist eine kolligative Eigenschaft, d.h. sie ist nur von der Anzahl der dissoziierten Teilchen abhängig und nicht von der Teilchenart. Aus diesem Grund kann man im Diagramm 1 eine größere Verschiebung bei CaCl_2 (3 Teilchen) als bei NaCl (2 Teilchen) ablesen. (siehe Anhang)

Reale Siedepunktserhöhung:

Im Diagramm 2 werden die Siedetemperaturen der NaCl Lösung und der CaCl_2 Lösung bei 350mbar und bei Normaldruck (969 mbar) abgelesen. Daraus kann die reale Siedepunktserhöhung wie folgt berechnet werden:

$$\Delta T_{\text{real}} = T(\text{Salzlösung}) - T(\text{H}_2\text{O})$$

Tabelle 2: Reale Siedepunktserhöhung

	T(Salzlösung) [°C]	T(H ₂ O) [°C]	ΔT_{real} [K]
NaCl 350 mbar	77,77	73,03	4,74
NaCl 969 mbar	104,3	99,50	4,80
CaCl ₂ 350 mbar	84,45	73,03	11,4
CaCl ₂ 969 mbar	111,1	99,50	11,6

Theoretische Siedepunktserhöhung:

Die theoretischen Siedepunktserhöhungen werden mit der aus der Claperon'schen Gleichung abgeleiteten Formel berechnet:

$$\Delta T = \frac{R * T^{*2}}{\Delta_v H} * x_B$$

T*... Siedetemperatur der reinen Substanz

Der Molenbruch x_B wird mit Hilfe der Einwaage m und der Anzahl der dissoziierten Teilchen z berechnet:

$$x_B = \frac{z * n_B}{n_B + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n = \frac{m}{M}$$

M(NaCl) =58,4425 g/mol z=2

M(CaCl₂) =110,9834 g/mol z=3

M(H₂O) =18,01528 g/mol

M(CaCl₂*2H₂O)=147,01396 g/mol

Tabelle 3: Theoretische Siedepunktserhöhung

	Einwaage [g]	Molenbruch x_B	$\Delta T_{\text{theoretisch}}$ [K]
NaCl 350 mbar	58,50	0,135	3,23
NaCl 969 mbar			3,75
CaCl ₂ 350 mbar	147,56 ²	0,234	5,61
CaCl ₂ 969 mbar			6,51

² Die Einwaage bezieht sich auf $\text{CaCl}_2 * 2\text{H}_2\text{O}$

Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

Der reale Temperaturunterschied weicht stark vom theoretisch berechneten ab. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass auf Grund der hohen Konzentration der Aktivitätskoeffizient der Lösung größer als eins ist. Der Aktivitätskoeffizient ist ein Proportionalitätsfaktor zwischen der Konzentration und der Aktivität (der „thermodynamisch“ wirksamen Konzentration).

$$\Delta T_{real} = \Delta T_{gemessen} * \gamma \quad \rightarrow \quad \gamma = \frac{\Delta T_{real}}{\Delta T_{gemessen}}$$

Tabelle 4: Berechnung Aktivitätskoeffizient

	$\Delta T_{real}[K]$	$\Delta T_{theoretisch}[K]$	γ
NaCl 350 mbar	4,74	3,23	1,47
NaCl 969 mbar	4,80	3,75	1,28
CaCl ₂ 350 mbar	11,4	5,61	2,03
CaCl ₂ 969 mbar	11,6	6,51	2,78

Berechnung des C Parameter

Da die Aktivitätskoeffizienten γ größer als eins sind, kann das Debye-Hückel Grenzgesetz und des erweiterte Debye-Hückel Gesetz für verdünnte Lösungen zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten nicht verwendet werden. Deshalb wird das NBS-Modell (Modell des „National Bureau of Standards“) verwendet, bei dem auch Werte größer eins für γ beschrieben werden.

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A * |z_{+} * z_{-}| * \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + CI + DI^2 + EI^3$$

Die Koeffizienten B, C, D, E werden jeweils so gewählt, dass die Potenzreihe die Aktivitätskoeffizienten der Lösung möglichst gut widerspiegelt. Für das Experiment wird die Reihe nur bis zum linearen Term CI durchgeführt. B wird als $1 \frac{\sqrt{kg}}{\sqrt{mol}}$ angenommen. Die Konstante C muss berechnet werden.

$$C = \frac{\ln \gamma_{\pm}}{I} + \frac{A * |z_{+} * z_{-}| * \sqrt{I}}{(1 + B\sqrt{I}) * I}$$

Die Ionenstärke kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 b_i$$

Für die Berechnung der A-Parameter der verschiedenen Lösungen und Drücke wird folgende Formel verwendet:

$$A = \frac{F^3}{4\pi * N_A} * \sqrt{\frac{\rho}{2\varepsilon^3 R^3 T^3}}$$

I...Ionenstärke

A...Konstante (abhängig vom Lösungsmittel und Temperatur)

B,C,D,E...Fit-Parameter für gute Übereinstimmung

z...Ladung der Ionen

b...Molalität [mol/kg]

F...Faradaykonstante

F=9,6485*10⁴ C/mol

N_A...Avogadrokonstante

N_A=6,02214*10²³ mol⁻¹

ρ...Dichte der Lösung

ρ=1000kg/m³

ε...Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \varepsilon_r * \varepsilon_0 = 8,85419 * 10^{-12} \frac{C^2}{J*m} * 78,540 = 6,95 * 10^{-10}$

ε₀...Permeabilität des Vakuums $\varepsilon_0 = 8,85419 * 10^{-12} \frac{C^2}{J*m}$

ε_r...Relative Dielektrizitätskonstante von Wasser $\varepsilon_r=78,540$

R...Gaskonstante

R=8,31451 J/K mol

Tabelle 5: Berechnung des Parameters C

	Ionenstärke [mol/kg]	A [kg ^{1/2} *mol ^{-1/2}]	C [kg/mol]
NaCl 350 mbar	4,00	0,918	0,249
NaCl 969 mbar	4,00	0,823	0,199
CaCl ₂ 350 mbar	12,00	0,893	0,176
CaCl ₂ 969 mbar	12,00	0,801	0,148

4. Fehlerrechnung

Die Messung der Temperatur und die des Druckes sind mit Fehlern behaftet. Beim Ablesen des der Temperatur schwankte das Thermometer stets um 0,1°C (=0,1 K). Die Anzeige am Barometer wies eine Schwankung von etwa 4 mbar auf. Bei der Berechnung der Verdampfungsenthalpie aus der Steigung der Funktion in *Diagramm 2* sind somit diese beiden Fehlerquellen zu berücksichtigen:

$$\Delta_v H_m = k = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\Delta T^{-1}} = \frac{\ln(p) - \ln(p_0)}{T_0^{-1} - T^{-1}}$$

$$\Delta k = \left| \frac{\partial k}{\partial p_0} \right| \cdot \Delta p_0 + \left| \frac{\partial k}{\partial p} \right| \cdot \Delta p + \left| \frac{\partial k}{\partial T_0} \right| \cdot \Delta T_0 + \left| \frac{\partial k}{\partial T} \right| \cdot \Delta T$$

$$= \left| \frac{-\frac{1}{p_0}}{(T_0^{-1} - T^{-1})} \right| \cdot \Delta p_0 + \left| \frac{\frac{1}{p}}{(T_0^{-1} - T^{-1})} \right| \cdot \Delta p + \left| \frac{-(\ln(p) - \ln(p_0)) \cdot T^{-2}}{(T_0^{-1} - T^{-1})^2} \right| \cdot \Delta T + \left| \frac{(\ln(p) - \ln(p_0)) \cdot T_0^{-2}}{(T_0^{-1} - T^{-1})^2} \right| \cdot \Delta T_0$$

mit: p₀=969 mbar, T₀=372,65 K, p=319 mbar, T=344,25 K

Damit ergibt sich für die Steigung ein Fehler für Δk von 110,7 J/mol

Daraus folgt: Δ_vH_m=-R*(k±Δk)=41,4 kJ/mol ± 9,2 kJ/mol

5. Diskussion

Enthalpie

Beim Auflösen des Salzes viel auf, dass der Lösevorgang von NaCl (schwach) endotherm und der Lösevorgang von CaCl₂ (stark) exotherm verläuft.

Wenn sich ein Salz im Wasser löst müssen zunächst die Bindungen zwischen den Ionen gebrochen werden (Gitterenergie). Die einzelnen Ionen werden dann mit einer Solvathülle umgeben (Hydrationsenergie). Für das Aufbrechen der Bindungen wird Energie benötigt. Die Hydrationsenthalpie ist für kleine Ionen mit hoher Ladung groß. Die Hydrationsenthalpie vom zweifach positiv geladenen Ca²⁺ ist somit größer als das des Na⁺. Zusätzlich besitzt CaCl₂ die doppelte Menge an Cl⁻ Ionen.

CaCl₂: |(positive) Gitterenergie| < |(negative) Hydrationsenergie| → ΔH < 0 → exotherme Reaktion

NaCl: |(positive) Gitterenergie| > |(negative) Hydrationsenergie| → ΔH > 0 → endotherme Reaktion

Siedepunktserhöhung theoretisch und real

Tabelle 6: Zusammenfassung ΔT

	ΔT _{theoretisch} [K]	ΔT _{real} [K]
NaCl 350 mbar	3,23	4,74
NaCl 969 mbar	3,75	4,80
CaCl ₂ 350 mbar	5,62	11,4
CaCl ₂ 969 mbar	6,51	11,6

Wie aus der Tabelle ersichtlich weicht die errechnete Siedepunkterhöhung stark von der realen ab. In der Formel für die theoretische Siedepunkterhöhung wird von einer idealen Lösung mit Aktivitätskoeffizient 1 ausgegangen. Aufgrund der hohen Konzentrationen der Lösungen ist der Aktivitätskoeffizient jedoch in beiden Fällen größer als 1.

Dies liegt daran, dass in hoch konzentrierten Lösungen nicht für alle Ionen vollständige Solvathüllen ausgebildet werden können, da nicht genug Lösungsmittel zur Verfügung steht. Die Ladung der Ca^{2+} Ionen ist größer, bzw. sind mehr Ionen in Lösung, deshalb ist dieser Effekt bei CaCl_2 größer.

Fehlerdiskussion

Die Hauptfehlerquellen bei diesem Versuch liegen im Ablesen der Temperatur und des Drucks. Bei dem Herstellen der Lösungen sind die Ungenauigkeit der Waage (3 Nachkommastellen) und des Messzylinders ausschlaggebende Fehlerquellen.

6. Anhang

Siedepunkte in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck

Wasser:

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Temperatur [K]
969	99,5	372,65
890	97,3	370,45
795	94,1	367,25
690	90,3	363,45
576	85,5	358,65
493	81,7	354,85
389	75,6	348,75
319	71,1	344,25

NaCl- Lösung:

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Temperatur [K]
969	104,3	377,45
850	100,8	373,95
766	98,0	371,15
687	94,9	368,05
585	90,7	363,85
494	86,4	359,55
371	79,2	352,35
323	75,8	348,95

CaCl_2 Lösung:

Druck [mbar]	Temperatur [°C]	Temperatur [K]
969	111,1	384,25
846	107,7	380,85
755	104,5	377,65
669	101,1	374,25
540	95,5	368,65
457	91,2	364,35
334	83,4	356,55

Diagramm 1

Diagramm 2