



PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

Ebulliometrie

Gruppe 2.1 (BCUC4)

Teilnehmer:

Willy Messerschmidt

Protokollführer: Willy Messerschmidt

Datum der Versuchsdurchführung: 28.05.2020

Abgabedatum: 18.06.2020

Merseburg den 17.06.2020

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Versuchsziel

In diesem Versuch wurden Untersuchungen zum Siedeverhalten von reinem Isopropanol mit einem Ebulliometer angestellt. Ziel des Versuches ist das Erstellen einer Dampfdruckkurve und der Vergleich der erhaltenen Daten mit Werten aus der Literatur.

Das Wissen um die Dampfdrücke verschiedener Stoffe wird dringend zur Auslegung thermischer Trennverfahren wie etwa der Destillation und der Rektifikation benötigt. Aber auch bei der Nutzung des Dampf-Kraft-Prozesses und dem Umgang mit flüchtigen Chemikalien sind Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeiten zu beachten. Der Dampfdruck sagt aus, bei welchem Druck sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeit und Gasphase einstellt. Der Dampfdruck einer Substanz kann nur durch die Temperatur beeinflusst werden. Steigt die Temperatur, so steht den Molekülen in der Flüssigkeit mehr Energie zur Verfügung um die Phasengrenze zu überwinden. Es wechseln daher mehr Teilchen in die Gasphase und üben dann einen höheren Druck auf einander und die Gefäßwandung aus. Die Siedetemperatur beschreibt den Zustand, wenn der Dampfdruck einer Flüssigkeit den Umgebungsdruck überschreitet. Während des Siedens einer Flüssigkeit bleibt deren Temperatur konstant. Die Verdampfungsenthalpie sorgt für eine Energieabfuhr, in dem die überschüssige thermische Energie zum Wechsel des Aggregatzustandes genutzt wird.

Zur Beschreibung des Dampfdruckes wurden im Laufe der Zeit immer neue Gleichungen entwickelt.

Die einfachste ist die Clapeyron-Gleichung (??). In ihr wird der Zusammenhang des Sättigungsdampfdruckes p° mit der Temperatur T und den stoffspezifischen Konstanten A und B ausgedrückt. Sie gilt für jedes Phasengleichgewicht eines reinen Stoffes.

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (??) wird im weiteren Verlauf unter Anderem zur Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie genutzt. Sie kann, wie auch die August'sche Dampfdruckgleichung (??) aus der Clapeyron-Gleichung abgeleitet werden.

Als Modell zur Beschreibung des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit wird die Antoine-Gleichung (??) genutzt. Diese basiert ebenfalls auf der Clapeyron-Gleichung. Sie ist aber besser zur Beschreibung realer Systeme geeignet, da in ihr ein dritter Stoffparameter C einbezogen wird. Die Antoine-Parameter A, B und C sind für viele Systeme bereits tabelliert. Dabei ist stets auf den temperaturabhängigen Geltungsbereich zu achten.

$$\ln(p^\circ) = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

$$\lg(p) = A - \frac{B}{C + \vartheta[^\circ\text{C}]} \quad (2)$$

2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung begann mit dem Ablesen des Atmosphärendrucks an einem Quecksilber-Präzisionsbarometer. Der abgelesene Luftdruck wurde hernach unter Zuhilfenahme des Computerprogramms BARO korrigiert. Außerdem wurde der Luftdruck noch an der Druckanzeige des Manostaten abgelesen. Das Ebulliometer war bereits mit Isopropanol befüllt. Es galt nun den Manostaten, den Kryostaten für die Kühlwasserbereitstellung, den Magnetrührer und den Computer für die Anzeige der Temperaturen zu starten. Schließlich wurde auch der elektrische Heizmantel durch einschalten des Stelltrafos in Betrieb genommen. Grundprinzip der Messungen war die Ermittlung der Siedetemperatur bei verschiedenen Drücken über dem Flüssigkeitsspiegel. Die erste Messung erfolgte bei 100 kPa. Anschließend wurde der Druck in 11 Schritten bis auf einen absoluten Druck von 10 kPa abgesenkt und die entsprechenden Siedetemperaturen aufgenommen. Zum Einstellen eines neuen Druckes musste die Stromversorgung des Heizmantels unterbrochen und das Ventil zum Manostaten geschlossen werden. Nachdem am Manostat der neue, gewünschte Druck eingestellt war, konnte man das Ventil langsam und vorsichtig wieder öffnen. Bei jeder Druckerniedrigung war ein starkes aufkochen des Isopropanols zu beobachten. Ein zu schnelles öffnen des Ventils hätte einen Austritt flüssigen Isopropanols aus dem Kühler zur Folge gehabt, da der sich plötzlich vergrößernde Gasstrom selbigen mitgerissen hätte. Es galt stets die Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustandes abzuwarten, bevor die Temperatur abgelesen werden konnte. Am Computerbildschirm war gut zu erkennen wann der Graph im live-Temperatur-Zeit-Diagramm einen horizontalen Verlauf erreichte. Die Anlage wurde unter Aufsicht des Betreuers heruntergefahren. Dazu wurde die Heizung abgestellt und der Druck ausgeglichen. Es ist dabei zu beachten, dass der Druck im Siederaum des Ebulliometers nur langsam an den Atmosphärendruck angeglichen werden darf.

Abb. 1: Skizze zum Versuchsaufbau

3 Ergebnisse

Die gemessenen Siedetemperaturen für 11 verschiedene absolute Drücke zwischen 10 kPa und 100 kPa sind in Tab. ?? aufgeführt. Die in der rechten Spalte eingetragenen Literaturwerte zu den entsprechenden Drücken entstammen der Literatur [?]. An die entnommenen Dampfdrücke zu diversen Temperaturen wurde eine polynomische Funktion fünften Grades angenähert. Das Bestimmtheitsmaß der Funktion beträgt eins. Das bedeutet, dass alle Datenpunkte vom Funktionsgraphen erfasst sind. Durch das Einsetzen der entsprechenden Dampfdrücke konnten damit die exakt passenden Siedetemperaturen zugeordnet werden. Die gefundene Funktion ist außerdem in der Abb. ?? abgebildet.

Tab. 1: Messwerttabelle und entsprechende Literaturwerte

Nr.	p [kPa]	$\vartheta_{Messung}$ [°C]	$\vartheta_{Literatur}$ [°C] [?]
1	100	81,4	82,2
2	90	78,8	79,8
3	80	76,0	77,2
4	70	72,8	74,3
5	60	69,2	71,1
6	50	65,1	67,3
7	40	60,3	62,8
8	30	54,3	57,1
9	25	50,6	53,4
10	20	46,3	48,6
11	10	33,7	24,1

In der Abb. ?? sind die bestimmten Dampfdruckwerte als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Daten können der Tab. ?? entnommen werden.

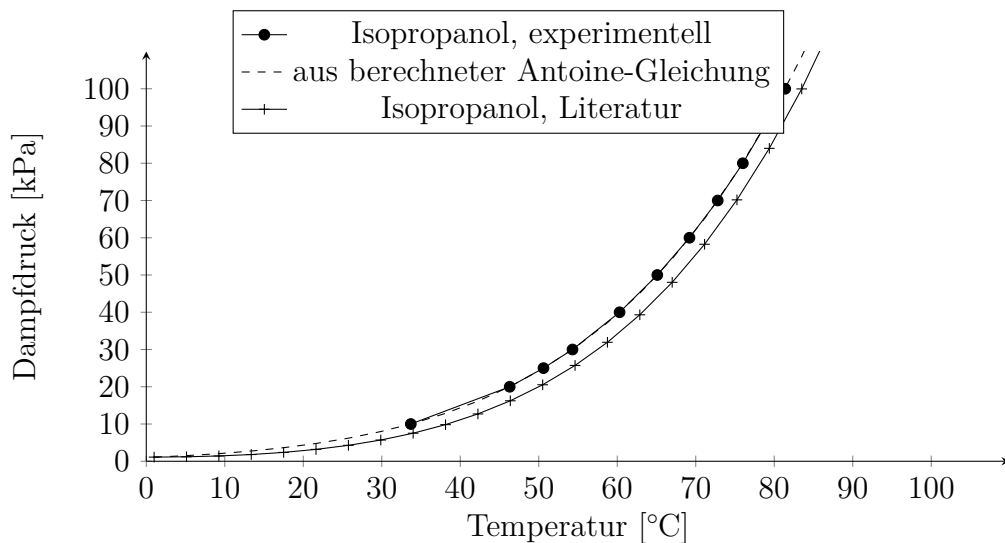


Abb. 2: Dampfdruckkurven

Die Abb.?? stellt die natürlichen Logarithmen der Damppfdrücke in kPa als Funktion über der inversen Temperatur in Kelvin dar. Durch die Schaar der Messpunkte wurde durch lineare Regression im Tabellenkalkulationsprogramm LIBRE-OFFICE CALC eine Trendlinie berechnet. Die Trendlinie geht auf die Funktionsgleichung (??) zurück und besitzt ein Bestimmtheitsmaß von 0.99985.

$$f(x) = y = -5236.4719735023 \cdot x + 19.3850334601 \quad (3)$$

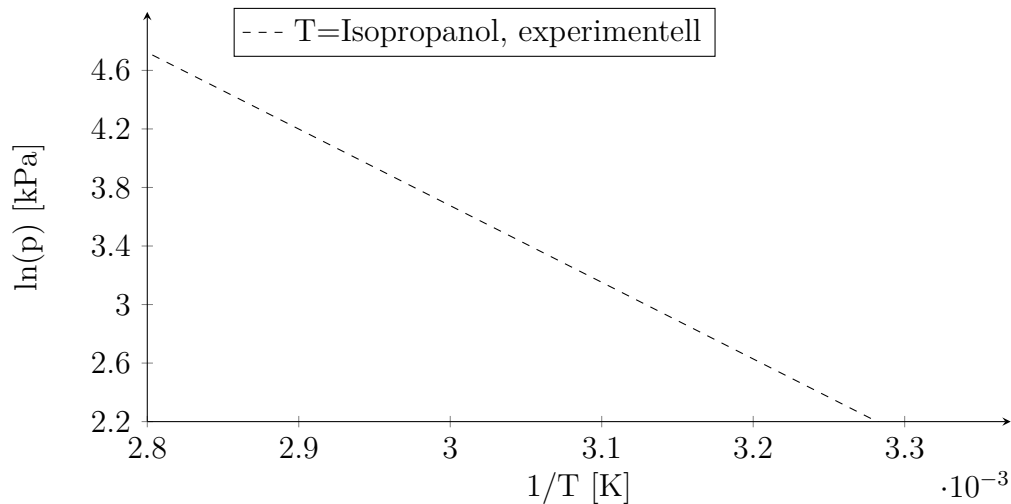


Abb. 3: Natürlicher Logarithmus des Dampfdruckes über der inversen Temperatur

3.1 Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie

Die Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_{LV}H_m$ baut auf der Clausius-Clapeyron-Gleichung auf. Es müssten folgende Annahmen getroffen werden.

- Das molare Volumen der flüssigen Phase wird gegenüber dem molaren Volumen der Gasphase vernachlässigt.
- Für den Dampf wird ideales Gasverhalten angenommen.

Daraus ergibt sich dann die Gleichung (??). Der linke Teil der Gleichung beschreibt dabei den Anstieg der zuvor ermittelten Regressionsgerade. Die Annahme idealen Gasverhaltens erlaubt auch die Verwendung der idealen Gaskonstante R . [?]

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln(p))}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta_{LV}H_m}{R} \\ -5236,472 \text{ K} &= -\frac{\Delta_{LV}H_m}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \\ \Delta_{LV}H_m &= \underline{\underline{43,536 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}} \end{aligned} \quad (4)$$

3.2 Berechnung der Dampfdruckkurve aus den ermittelten **ANTOINE**-Konstanten

Die ermittelten *ANTOINE*-Konstanten der Tab.?? werden in die *ANTOINE*-Gleichung eingetragen. Dieser Schritt kann anhand der Gl.(??) nachvollzogen

werden.

$$\begin{aligned}\lg(p) &= A - \frac{B}{C + \vartheta [^{\circ}\text{C}]} \\ \lg(p) &= 6,933 - \frac{1396,28}{201,633 + \vartheta [^{\circ}\text{C}]} \\ p &= 8570378,452304 \cdot e^{\frac{-3215,0535}{T+201,633}}\end{aligned}\tag{5}$$

Die so erhaltene Dampfdruckkurve ist in die Abb.?? eingetragen.

4 Fehlerbetrachtung

Messfehler können bei der Druck- und Temperaturmessung aufgetreten sein. Der Temperaturmessung ist nur ein sehr geringes Fehlerpotential zuzumessen, das es sich um ein Präzisionsthermometer handelte, dessen „Ablesung“ automatisch durch den Computer erfolgte. Mithin stimmte dessen Anzeige mit dem Thermometer am Präzisionsbarometer überein. Eine weitere Fehlerquelle ist am Digitalmanometer des Manostaten zu vermuten. Die Abweichung des angezeigten Luftdruckes zum am Präzisions-Quecksilberbarometer beträgt 252 Pa. Damit bewegt sie sich allerdings in einem Vertretbaren Rahmen von wenigen zehntel Millibar.

Es hätte darauf geachtet werden müssen, dass das Thermometer im inneren des Ebulliometers stets mit einem Flüssigkeits-Dampf-Gemisch benetzt ist. Das Ebulliometer war jedoch durch den Heizmantel umschlossen und der Blick auf das Thermometer so verdeckt.

5 Diskussion der Ergebnisse

a) Warum ist für sehr genaue Messungen eine Korrektur der am Hg-Präzisionsbarometer abgelesenen Druckwerte nötig? Um welche Art von Korrekturen handelt es sich?

Beim Ablesen am Barometer wird die Länge einer Quecksilbersäule betrachtet. Auf die Länge dieser Säule haben neben dem Luftdruck auch noch andere Faktoren Einfluss. Eine Korrektur des Luftdruckes ist notwendig um diese Faktoren zu kompensieren und damit eine Vergleichbarkeit der Werte zu erzeugen. Die Länge der Skala und das Volumen des Quecksilbers sind Temperaturabhängig. Temperaturschwankungen führen zu Kontraktion und Expansion. Die Korrektur erfolgt durch Umrechnung auf eine Temperatur von 0 °C. Die Erdbeschleunigung „zieht“ je nach Höhe über NN und Breitengrad unterschiedlich an der Quecksilbersäule. Korrekturstandard ist daher der 45. Breitengrad auf Meereshöhe (NN). Zuletzt muss auch der konvexe Quecksilbermeniskus berücksichtigt werden welcher innerhalb des Glasrohres entsteht. Die Korrektur wurde in diesem Versuch durch das Computerprogramm BARO ausgeführt. [?]

b) Erläutern Sie inwiefern Verunreinigungen in der flüssigen Phase zu einer Fehlbestimmung der temperaturabhängigen Dampfdruckwerte führen können.

Ist die Probe durch leichtsiedende Stoffe verunreinigt, so wird ein höherer Dampfdruck gemessen. Die verunreinigende Komponente verfälscht mit ihrem höheren Dampfdruck die Messung. Ein alltägliches Beispiel für ein ähnliches System wäre Ethanol in Wasser. Eine zweite Möglichkeit wäre die Kontamination mit einem Salz. Diese hat eine Siedepunktserhöhung zur Folge.[?]

c) Stellen Sie Formel und Bedeutung der Clausius-Clapeyron-Gleichung dar und zeigen Sie durch Integration wie daraus die August'sche Dampfdruckgleichung erhalten werden kann.

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (??) ist ein Sonderfall der Clapeyron-Gleichung und beschreibt den allgemeinen Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur. Sie erlaubt es den Verlauf der Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase zu berechnen.

Die Umformung in die August'sche Dampfdruckgleichung hat zwei Annahmen als Voraussetzung. Zum Ersten wird ideales Gasverhalten angenommen.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,v}}{\Delta V_{m,v} \cdot T} \quad (6)$$

Zum Zweiten wird das molare Volumen der Flüssigkeit gegenüber dem molaren Volumen des Dampfes vernachlässigt (??), wodurch für die Änderung des molaren Volumens das molare Volumen des Dampfes eingesetzt werden kann.(??)

$$\Delta V_{m,v} = \left(V_{m,v}^{Dampf} - \underbrace{V_{m,v}^{Liquid}}_{\rightarrow 0} \right) = V_{m,v}^{Dampf} \quad (7)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,v}}{\Delta V_{m,v}^{Dampf} \cdot T} \quad (8)$$

Aufgrund der Annahme des idealen Gasverhaltens, kann nun die ideale Gasgleichung nach dem Volumen umgestellt (??) und für das molare Volumen des Dampfes eingesetzt werden.(??)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$
$$V_{m,v}^{Dampf} = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (9)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,v} \cdot p}{T^2 \cdot R}$$
$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{m,v}}{T^2 \cdot R} \cdot dT \quad (10)$$

Es folgt die Integration (??) des Ausdruckes zur August'schen Dampfgleichung (??).

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H_{m,v}}{T^2 \cdot R} \cdot dT \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta H_{m,v}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (12)$$

d) Wie können Sie graphisch prüfen, dass der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit unter Annahme idealen Verhaltens für die Gas- Flüssigkeitsphase eine exponentielle Temperaturabhängigkeit besitzt?

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit kann gepfüft werden, in dem eine Exponentialfunktion für die gefundenen Messpunkte angenähert wird. Für den Dampfdruck kann dies über die *ANTOINE*-Gleichung geschehen. Für den Dampfdruck des reinen Isopropanols, unter Annahme idealen Verhaltens, ist der exponentielle Zusammenhang aus der Form der entsprechend umgestellten *ANTOINE*-Gleichung ?? ersichtlich. Den endgültigen Beweis erbringt ein Blick in die Abb.??, wo bereits erwähnte Exponentialgleichung eingetragen ist. Die Druckmesspunkte liegen praktisch auf der Exponentialfunktion und belegen so die exponentielle Temperaturabhängigkeit.

e) Wofür steht am Präzisionsthermometer der Begriff Pt-100? Erläutern sie kurz das dahinterstehende Messprinzip der Temperaturbestimmung

Die Bezeichnung Pt-100 steht für einen Platinwiderstand mit 100 Ω . Der elektrische Widerstand eines Leiters ändert sich mit der Temperatur. Metalle, wie auch Platin eines ist, verringern ihre Leitfähigkeit mit Steigender Temperatur, wodurch sich ihr Widerstand erhöht. Durch Messung dieses Ohm'schen Widerstandes kann anhand einer Kalibrierung auf die Temperatur des Metalls geschlossen werden.[?]

f) Stellen Sie die bestimmten Dampfdruckwerte als Funktion der Temperatur in einem Diagramm dar.

Die Darstellung ist als Abb.?? im Kapitel ?? zu finden.

g) Erstellen Sie auf Basis ihrer Daten ein zweites Diagramm, in dem der natürliche Logarithmus des Dampfdrucks gegen die inverse Temperatur aufgetragen wird. Diskutieren Sie das Ergebnis im Hinblick auf die August'sche Dampfgleichung und beurteilen Sie die Linearität mit einer geeigneten Kenngröße. Ermitteln Sie darüber hinaus aus dem Geradenanstieg die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{LV}H_m$ des untersuchten Stoffes. Vergleichen Sie mit dem entsprechenden Literaturwert und diskutieren Sie mögliche Ursachen für ggf. vorhandene Abweichungen.

Die geforderte Darstellung ist im Kapitel ?? als Abb. ?? zu finden. Als Kenngröße für die Linearität wurde das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade durch

die Punkte aus den Wertepaaren gewählt. Dieses Bestimmtheitsmaß wird vom Tabellenkalkulationsprogramm LIBRE-OFFICE CALC mit einem Betrag von rund 0.99985 angegeben. Dieser Wert ist sehr nah an der 1, was bedeutet, dass die gefundene Regressionsgerade sehr nah an den Punkten aus den Wertepaaren liegt. Die Linearität ist als sehr hoch einzustufen.

Die Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie ist im Kapitel ?? zu finden. Aus dem Geradenanstieg ergab sich dabei eine molare Verdampfungsenthalpie des Isopropanols von rund $43,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. In der Literatur [?] findet sich im Vergleich dazu eine molare Verdampfungsenthalpie von $39,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der im Experiment ermittelte Wert liegt ein Wenig über dem Literaturwert. Gründe dafür sind in den Annahmen zur Berechnung zu suchen. Es wurde ein reales System untersucht. Ein solches kann sich nie vollkommen ideal verhalten. Das molare Volumen der Flüssigkeit mag zwar klein sein, aber trotzdem existiert es. Bei einer jeden Messung können systematische und zufällige Fehler Einfluss auf das Ergebnis nehmen. Näheres zu den Fehlern ist im Kapitel ?? aufgeführt.

h) Mit Hilfe eines Datenauswerte-Programms, wie Excel oder ZUST, ist für die gemessenen Wertepaare p° -T eine Regressionsrechnung durchzuführen. Dabei sind die Konstanten A, B und C der *ANTOINE*-Gleichung zu bestimmen und mit Literaturwerten zu Vergleichen.

Die durch das Programm ZUST aus den experimentellen Daten ermittelten *ANTOINE*-Konstanten sind in der Spalte „Experimentell“ der Tab.?? eingetragen. Die ebenfalls aus dem Programm ZUST entnommenen Literaturwerte sind nebenstehend in der Spalte „Literatur“ dargestellt. Die Literaturwerte sind deutlich höher als die im Experiment ermittelten Konstanten. Diese Abweichung kann auf den unterschiedlichen Geltungsbereich zurückzuführen sein. Die Literaturwerte gelten für einen um 60 K weiteren Temperaturbereich als die experimentell bestimmten Werte. Das ist weit mehr als das Doppelte und relativiert eine maximale Abweichung von ca. 30%.

Tab. 2: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten *ANTOINE*-Konstanten mit Literaturwerten, sowie die zugehörigen Geltungsbereiche

Konstante	Experimentell	Literatur
A	6,933	8,003
B	1396,28	2010,33
C	201,633	252,635
T_{Lo} [°C]	33,7	-25
T_{Hi} [°C]	81,4	83

i) Nutzen Sie ihre ermittelten *ANTOINE*-Parameter, um die p° -T-Dampfdruckkurve mit der *ANTOINE*-Gleichung zu berechnen und vergleichen Sie ihre experimentellen Werte mit den berechneten Werten im Diagramm.

Die Dampfdruckkurve aus den berechneten *ANTOINE*-Parametern ist in der Abb. ?? eingetragen. Die *ANTOINE*-Gleichung mit eingesetzten Parametern ist im Kapitel ?? als Gl. (??) dargestellt. Die experimentellen Werte liegen alle sehr nah an dem berechneten Graphen. Die gefundenen *ANTOINE*-Parameter beschreiben den im Experiment beobachteten Zusammenhang exakt.

6 Zusammenfassung und Fazit

Die experimentellen Messdaten kommen sehr nah an die Literaturwerte heran, wie aus ?? hervorgeht. Das Verhalten des Isopropanols kann sehr exakt durch die Antoine-Gleichung ausgedrückt werden. Teilweise waren die Literaturwerte zum Vergleich wenig geeignet. Das erschwert die Einschätzung. Die Verwendung der Computerprogramme ZUST und BARO ermöglichte sehr präzise und belastbare Berechnungen. Noch aussagekräftigere Ergebnisse hätten durch eine mehrfach wiederholte Messung erhalten werden können. Auch eine kleinere Schrittweite bei der Einstellung der Drücke wäre sinnvoll, um sich noch genauer an die Realität anzunähern. Von Extrapolationen über den untersuchten Bereich hinaus ist dringend abzuraten.

Anhang

\AM@currentdocname .png

.png