



# PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

## Untersuchungen zur Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit mittels Ebulliometrie

Gruppe 3.2 (BCUC4)

### Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

<b>Protokollführer:</b>	Roman-Luca Zank
<b>Datum der Versuchsdurchführung:</b>	25.06.2020
<b>Abgabedatum:</b>	26. Juni 2020
<b>Status:</b>	Erstabgabe

Merseburg den 26. Juni 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Versuchsziel</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>7</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>11</b>
	<b>Anhang</b>	<b>12</b>

# 1 Einleitung und Versuchsziel

Im Praktikumsversuch „Untersuchungen zur Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit mittels Ebulliometrie“ werden mittels einer Siedeapparatur die Siedepunkte von reinem Isopropanol unter verschiedenen Drücken gemessen. Ziel ist es mit den aufgenommenen Messwerten Dampfdruckkurven zu erstellen und diese mit Literaturwerten bzw. dem Programm ZUST abzugleichen.

## Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Siedetemperatur

Der Dampfdruck ist essenziell für die Beschreibung von Siedevorgängen. Er beschreibt denjenigen Druck, welcher sich bei einem im Gleichgewicht befindenden Dampf, innerhalb eines geschlossenen Behälters, einstellt. Steht dieser Dampf mit einer flüssigen oder festen Phase in Wechselwirkung, so kann er auch als ein Bestreben der Teilchen in die Gasphase überzugehen, beschrieben werden. Der Dampfdruck ist lediglich von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur steigt auch der Dampfdruck im Behälter. Am Siedepunkt einer Flüssigkeit erreicht der Dampfdruck den Umgebungsdrucks des Systems. Für Standardbedingungen wäre der Dampfdruck einer Flüssigkeit am Siedepunkt mit 101,3 kPa zu bemessen. An diesem Punkt ist der Dampfdruck so groß, dass ausreichend Teilchen der flüssigen Phase den Druck der umgebenen Phase überwinden können und in die Gasphase übergehen. Besonders häufig wird für die mathematische Beschreibung dieses Zusammenhanges die aus empirischen Parametern zusammengesetzte ANTOINE-Gleichung (Gl. 1) genutzt.

Im Praktikum werden diese Grundlagen der Ebulliometrie genutzt, um die ausgewählte Dampfkurven-Modelle, nach ANTOINE und FROST-KALKWARF, mit experimentell bestimmten Messungen zu vergleichen und in Bezug auf ihre Funktionalität auszuwerten.

### Antoine-Gleichung:

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

### molare Verdampfungsenthalpie

$$\Delta^{\text{LV}} H_m = -R \cdot \frac{\ln\left(\frac{p_{s,T2}}{p_{s,T1}}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2)$$

### Frost-Kalkwarf-Gleichung:

$$\ln(p) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + \frac{D \cdot p}{T^2} \quad (3)$$

## 2 Versuchsdurchführung

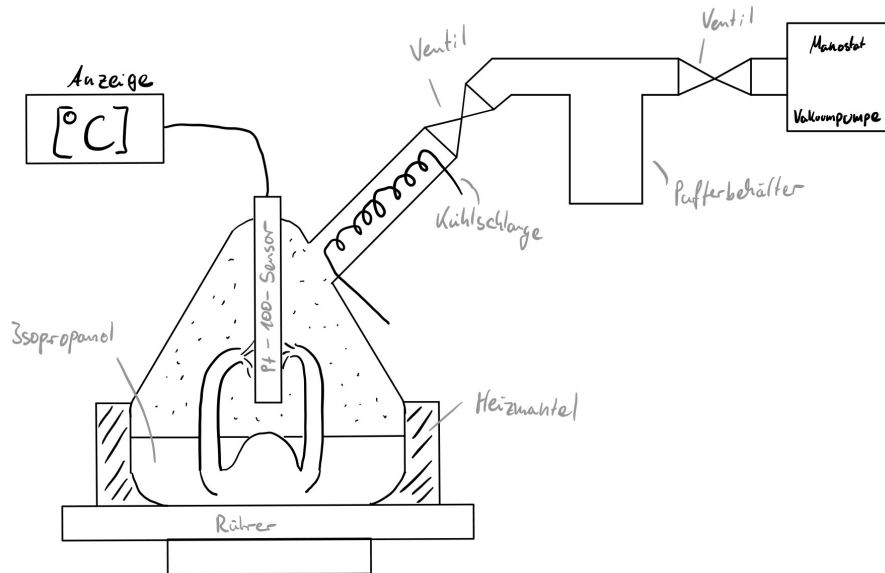


Abb. 1: Skizze des Versuchsaufbaus

Für den durchgeführten Versuch wurde ein Versuchsaufbau gewählt, ähnlich der Skizze in Abb. 1.

Im Versuch erfolgte im ersten Schritt die Messung des Umgebungsdruckes. Hierfür wurde das Manostat eingeschaltet und das erste Ventil zur Umgebung hin geöffnet. Im zweiten Schritt erfolgen die fokussierte Druck- und Temperaturmessungen des Versuches. Hierfür wird am Druckregler der gewünschte Druck eingestellt und über beide Hähne eine Verbindung zum Probenraum hergestellt. Im Probenraum findet sich in diesem Versuch reines Isopropanol. Nach Einstellung des Drucks erfolgt das Beheizen mittels Heizband, welches über einen Trafo manuell geregelt wird. Im Praktikum wird eine Spannung 220V empfohlen. Beginnt die Probe zu Sieden ist darauf zu achten, dass das Thermometer für die Temperaturmessung sowohl mit der Gas- als auch der siedenden Flüssigphase in Kontakt steht. Verwendet wird an dieser Stelle ein Pt-100 Widerstandsthermometer. Weist der Verlauf auf der Computeranzeige, für die Temperaturmessung, einen konstanten Verlauf an, so kann die Messung der Siedetemperatur für den nächsten Druck erfolgen. Der Trafo für das Heizband wird dafür auf 0V eingestellt und die entsprechenden Hähne zum Probenraum geschlossen. Sind die vorangegangenen Schritte absolviert, kann mit dem Einstellen eines weiteren Drucks begonnen werden. Wichtig für das folgende Vorgehen ist, dass der Hahn zum Probenraum hin nur langsam geöffnet wird, um zu starke Siedeverzugseffekte zu vermeiden.

### 3 Ergebnisse

Die ermittelten Druck- und Temperaturmesswerte sind in Tab.1 gezeigt.

Tab. 1: Messwerte der Druck- und Temperaturmessung

Nr.	p in kPa	T in °C	T in °C (Literatur)
1	100,66	81,5	81,8
2	90	78,7	79,7
3	80	75,8	76,9
4	70	72,7	73,8
5	60	69,2	70,3
6	50	65,2	66,3
7	40	60,2	61,4
8	30	54,2	55,4
9	25	50,5	50,8
10	20	46,3	47,3
11	10	33,7	34,4

Vergleicht man diese Messwerte mit Literaturwerten aus ZUST, so liegen die Messwerte zum Großteil auf der Kurve der Literaturwerte.

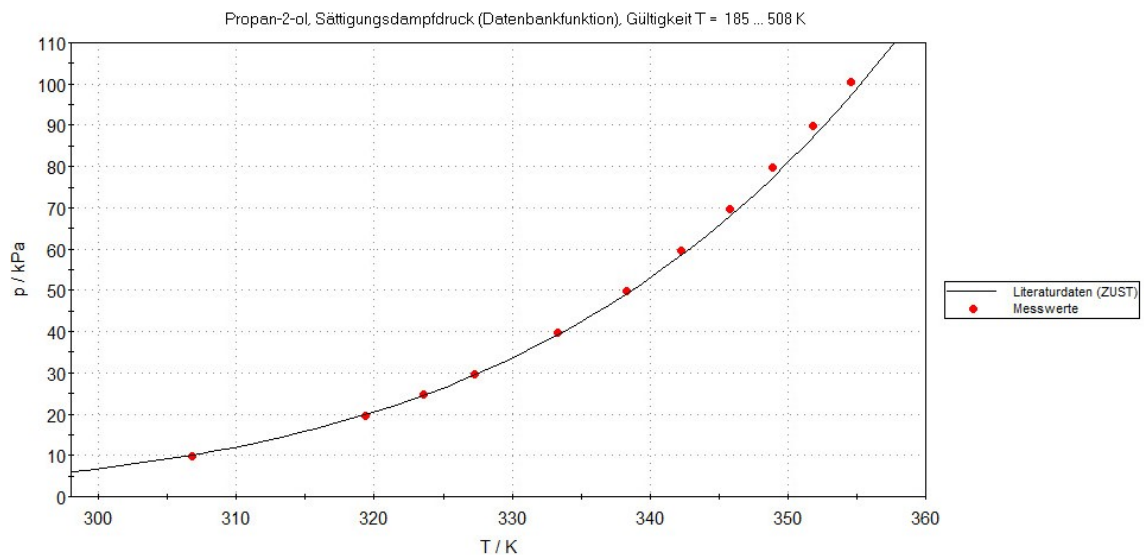


Abb. 2: Vergleich Messwerte und Literaturwerte

Um den Verlauf der Messdaten modellhaft beschreiben zu können, ist es möglich die ANTOINE-Gleichung (Gl. 1) zum Fitting der Messwerte zu nutzen. Daraus ergibt sich der in Abb. 3 Graph der ANTOINE-Gleichung mit den Parametern aus Tab. 2 und den Messpunkten, welche experimentell bestimmt wurden.

Es wird der Druck in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt. Zu erkennen ist, dass mit steigendem Druck ebenfalls die gemessene Temperatur steigt.

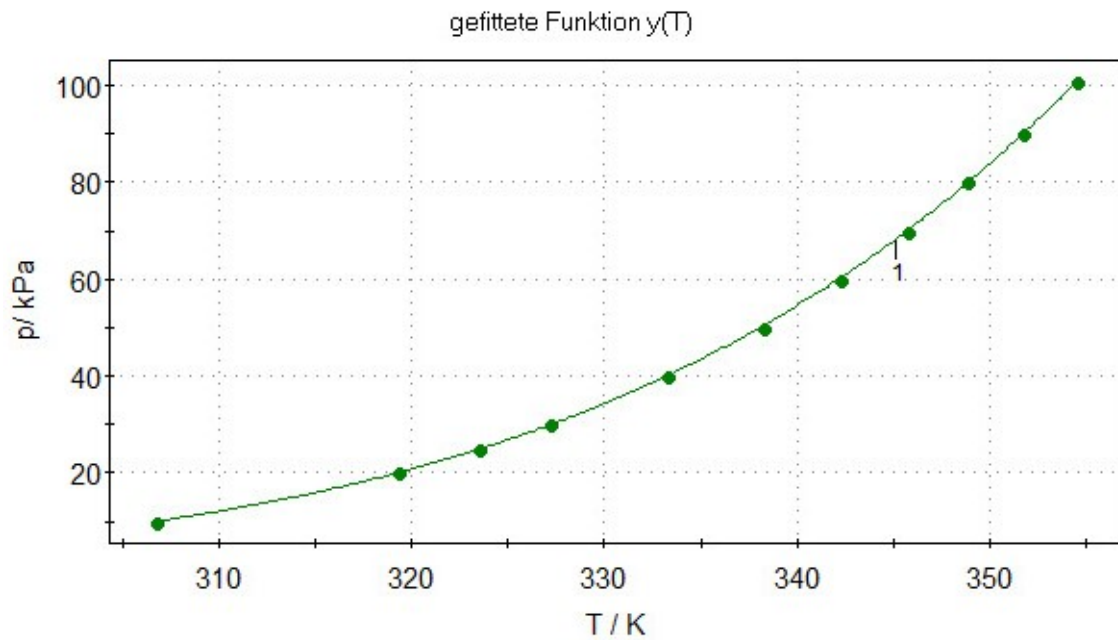


Abb. 3: gefittete Messwerte mit ANTOINE-Parametern (siehe Tab. 2)

Tab. 2: ANTOINE-Parameter

	A	B	C	Restabweichung s	Temperaturbereich
<b>Fitting</b>	6,93	1393,81	201,38	$3,18 \cdot 10^{-3}$	33,7 bis 81,5 °C
<b>Literatur</b>	8,00	2010,33	252,64	-	-25 bis 83 °C

Zur Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie wurde die Gleichung 2 genutzt und ist unter der Gleichung 4 berechnet worden.

$$\begin{aligned}
 \Delta^{\text{LV}} H_m &= -R \cdot \frac{\ln \left( \frac{p_{s,T2}}{p_{s,T1}} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \\
 &= -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{\ln \left( \frac{10,00 \text{ kPa}}{100,66 \text{ kPa}} \right)}{\frac{1}{306,7 \text{ K}} - \frac{1}{354,5 \text{ K}}} \\
 &= \underline{\underline{43\,668,35 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}} \quad (4)
 \end{aligned}$$

Tab. 3: Molare Verdampfungsenthalpie des Isopropanols			
$\Delta^{LV} H_m(320\text{ K}) \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	Literatur	$\Delta^{LV} H_m \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	Experiment
43550		43668	

Der ermittelte Literaturwert über ZUST und die berechnete molare Verdampfungsenthalpie sind in Tab. 3 gegenübergestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, welche auf eine fehlerhafte Berechnung des experimentellen Wertes hinweisen.

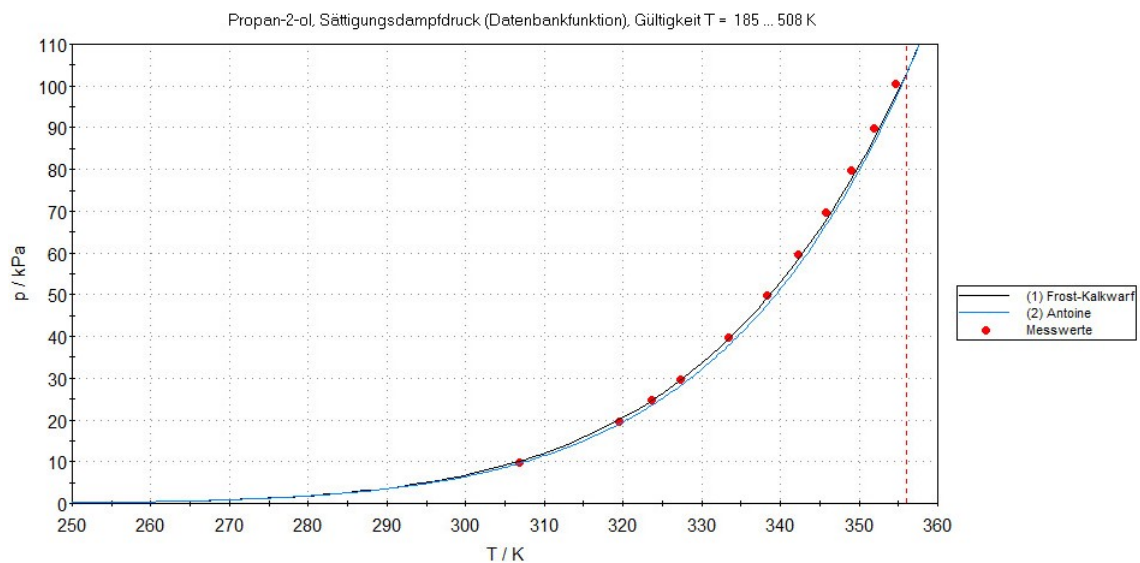


Abb. 4: Vergleich des ANTOINE-Modells und des FROST-KALKWARF-Modells für das Messwertfitting

Ein weiteres mögliches Modell zum Fitting der Messdaten ist das FROST-KALKWARF-Modell. In Abb. 4 sind die Messpunkte und jeweils das Fitting über die FROST-KALKWARF-Gleichung und die ANTOINE-Gleichung dargestellt.

Zu erkennen ist das FROST-KALKWARF-Modell etwas besser die Messwerte erfasst, als das ANTOINE-Modell, welches bei den höheren Temperaturen deutlichere Abweichungen aufweist.

## 4 Fehlerbetrachtung

Fehlerquellen in diesem Versuch lassen sich, hauptsächlich auf den Versuchsaufbau selbst zurück führen. So ist die Aufrechterhaltung des jeweiligen Druckes in der Apparatur mit Schwankungen verknüpft. Die Verzögerungen bis der Sollwert wie eingestellt ist, führt zu Abweichungen im Endergebnis.

Weiterhin spritzt die siedende Flüssigkeit nur quasi-stationär gegen den Temperatursensor. Zwar lässt sich auf der Anzeige die Konstanz der Temperatur ablesen, jedoch sind Abweichungen, auch durch den Sensor selbst, nicht auszuschließen.

Da zuletzt die reine Isopropanol-Probe schon in der Apparatur vorliegen hat, ist die Reinheit nicht überprüft worden. Mögliche Verunreinigungen der Probe könne ebenfalls zu Abweichungen der Siedetemperatur führen.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Die aufgenommenen Messwerte scheinen im Vergleich mit den hinterlegten Literaturwerten des Programms ZUST in Abb. 2 als plausibel. Zwar sind geringe Abweichungen erkennbar, jedoch nicht in der Größenordnung, dass sie als fehlerhaft bezeichnet werden können.

Die Regression mittels ZUST und dem Modell der ANTOINE-Gleichung in Abb.3 zeigt geringe Abweichungen zu den den Messwerten auf. Da spricht für einen guten Fit der Daten. Im Vergleich mit den Literaturwerten aus ZUST in Tab. 2 sind jedoch Abweichungen erkennbar. Grund hierfür werden zum einen die Abweichungen durch die experimentelle Messung selbst und die unterschiedlichen Temperaturbereiche sein. Vergleicht man die Dimensionen der Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  zwischen dem Fitting und der Literatur, so erscheinen diese dennoch ähnlich mit vertretbaren Abweichungen.

Die Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie mit dem aus ZUST berechneten Wert bestätigt diese Aussage, durch ebenfalls geringfügige Abweichungen zwischen dem experimentellen und dem Literaturwert in Tab. 3.

Die dargestellten Fittings mittels FROST-KALKWARF- und ANTOINE-Gleichung zeigen, dass das FROST-KALKWARF-Modell bessere Fittingeigenschaften aufweist. Die Messwerte werden mit weniger Abweichungen erfasst. In Anbetracht dieser Beobachtung würde sich für zukünftige Modellierungen das FROST-KALKWARF-Modell in Bezug auf Genauigkeit besser eignen, jedoch ist die ANTOINE-Gleichung vermutlich für viele, simple Anwendungen hinreichend genau und besticht durch Einfachheit mittels der experimentellen ANTOINE-Parametern, sowie der Gleichung (1).



## Aufgaben zur Versuchsauswertung

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

Für eine Präzise Messung ist die Korrektur des abgelesenen Drucks mittels dem Programm BARO nötig. Dieses kompensiert in der Berechnung, mittels Angabe der Temperatur, den Schweredruck der Quecksilbersäule, die geographische Höhe von Merseburg, sowie die Kalibration der thermischen Anpassung des Barometers. Werden diese Fehlerquellen nicht behoben, können Fehler in der Auswertung der gemessenen Daten unter diesen Versuchsbedingungen auftreten.

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

Je nach der Art von Verunreinigung vorherrscht können verschiedene Auswirkungen in Frage kommen. Werden beispielsweise nicht-siedende, nicht-wechselwirkende Salze dem Isopropanol hinzugegeben, kommt es zur Siedepunkterhöhung des Isopropanols. Das erklärt sich aus der Tatsache, dass diese Verunreinigung durch Fremdteilchen die Austauschfläche zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase für Isopropanol-Moleküle verringert. Somit ist mehr Energie nötig, um den gleichen Dampfdruck durch Teilchenübergang aus der Flüssig- in die Gasphase zu erzeugen. Ist das Isopropanol durch ein Schwer- oder Leichtsieder verunreinigt, so passiert es in der idealen Mischung, dass sich die Dampfdruckkurve in Richtung des Schwer- bzw. Leichtsieders verschiebt oder, im nicht-idealen Fall, weitere Wechselwirkungen zwischen den Stoffen den Verlauf der Dampfdruckkurve beeinflussen. Es wird deutlich, dass Verunreinigungen einen essentiellen Einfluss auf die Aufnahme des  $p$ - $T$ -Graphen haben.

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

*CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung:*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{\Delta^{\text{LV}} V_m \cdot T} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta^{\text{LV}} V_m &= {}^{\text{V}}V_m - {}^{\text{L}}V_m & ({}^{\text{L}}V_m \rightarrow 0) \\ &\approx {}^{\text{V}}V_m & (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{V_m \cdot T} \\
dp &= \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{V_m \cdot T} \cdot dT \quad (V_m = \frac{R \cdot T}{p}) \\
\frac{1}{p} \cdot dp &= \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{T^2 \cdot R} \cdot dT
\end{aligned} \tag{7}$$

AUGUST'sche Gleichung durch Integration:

$$\begin{aligned}
\int \frac{1}{p} \cdot dp &= \int \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{T^2 \cdot R} \cdot dT \\
\ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) &= \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)
\end{aligned} \tag{8}$$

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

Um diese Annahme zu prüfen ist es notwendig ein Modell mit exponentiellen Zusammenhang auf die gemessenen Daten anzuwenden. Ein solches Modell stellt die AUGUST'sche-Gleichung dar. Linearisiert man die exponentielle Form mittels Logarithmieren so erhält man eine über Trendlinien eine Geradengleichung, dessen Bestimmtheitsmaß Auskunft über diesen Zusammenhang gibt.

$$\begin{aligned}
p_s &= e^{\frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{R \cdot T} + C} \\
\ln p_s &= \frac{\Delta^{\text{LV}} H_m}{R \cdot T} + C
\end{aligned} \tag{9}$$

- 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. Da der elektrische Widerstand eines metallischen Leiters von der Umgebungstemperatur abhängig ist, ist es möglich über Kalibrierung des Sensors die Temperatur über den Stromfluss des Sensors zu ermitteln. Dabei gilt, dass der elektrische Widerstand mit steigender Temperatur ebenfalls steigt. Über diese Zusammenhänge ist es möglich präzise die Temperatur eines Mediums zu messen.

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

siehe Abschnitt 3

- 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 Dampfdruckgleichung und beurteilen Sie die Linearität mit einer geeigneten Kenngröße. Ermitteln Sie darüber hinaus aus dem Geradenanstieg die molare Verdampfungsenthalpie des untersuchten Stoffes. Vergleichen Sie mit dem entsprechenden Literaturwert und diskutieren Sie mögliche Ursachen für ggf. vorhandene Abweichungen.

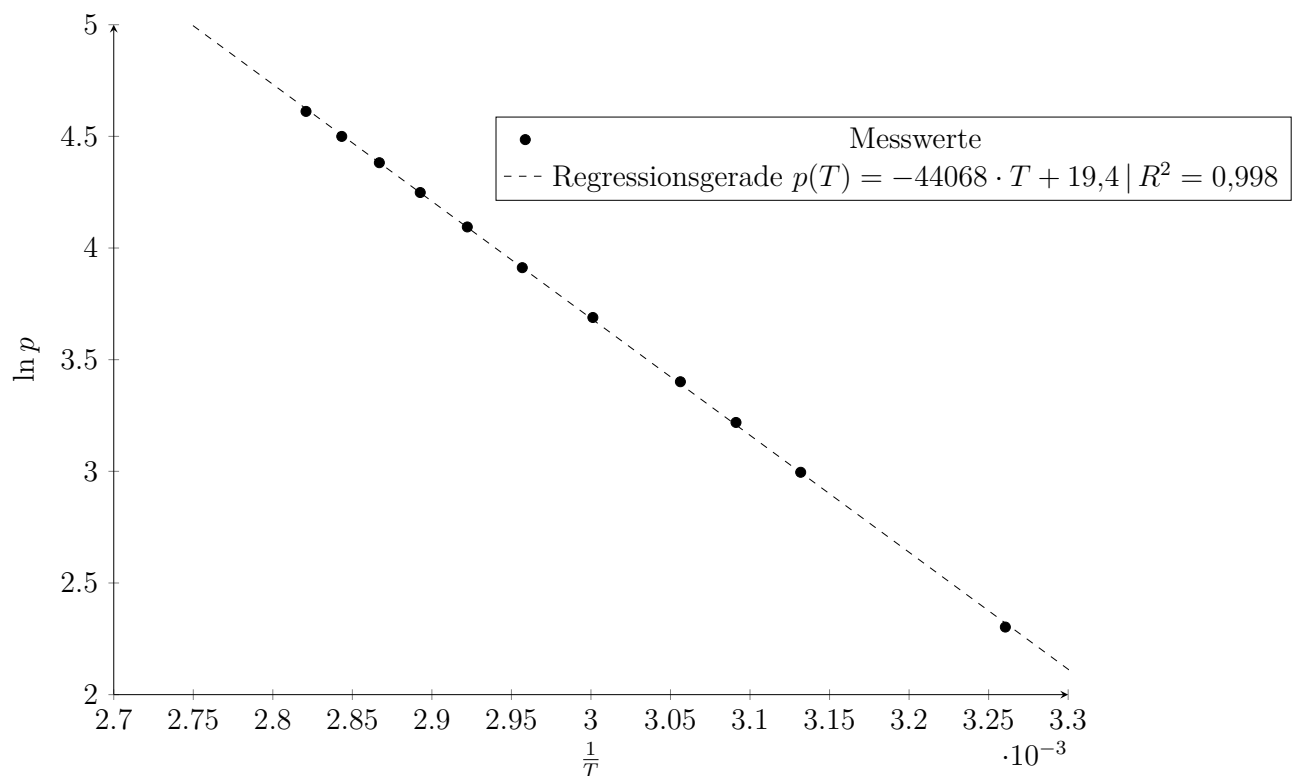


Abb. 5: Logarithmus des Druckes in Abhängigkeit von den inversen Temperatur

Die Linearität ist mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,998$  bestätigt und bestätigt über vorangegangene Logarithmierung den exponentiellen Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur. Der Geradenanstieg entspricht der molaren Verdampfungsenthalpie und ist ähnlich zu den Werten aus der Tabelle 3. Somit ist deren Plausibilität ebenfalls gesichert. Die Abweichungen lassen sich zum einen durch die unter Abschnitt 4 beschriebenen Gegebenheiten der Apparatur sowie den idealen Annahmen für die Berechnung finden. Da kein ideales, sondern reales System vorliegt müssten dafür genauere, auf das reale System zugeschnittene Messungen erfolgen.

- h) Mit Hilfe eines Datenauswerte-Programms, wie z.B. Excel oder ZUST, ist für die gemessenen Wertepaare  $p_0$ - $T$  eine Regressionsrechnung durchzuführen. Dabei sind die Konstanten A, B und C der Antoine-Gleichung zu bestimmen und mit Literaturwerten zu vergleichen.

siehe Abschnitt 3 und 5

- i) Nutzen Sie ihre ermittelten Antoine-Parameter, um die  $p_0$ - $T$ -Dampfdruckkurve mit der Antoine-Gleichung zu berechnen und vergleichen Sie ihre experimentellen Werte mit den berechneten Werten in einem Diagramm.

siehe Abschnitt 3 und 5

## 6 Zusammenfassung und Fazit

Im Versuch ließen sich die Literaturwerte, sowie die Modelle für diese Auswertung gut auf Plausibilität und Funktionalität prüfen. Da die Messergebnisse den Erwartungen im guten Maße entsprachen, ist kein Grund zur Annahme, dass die Messgeräte grundlegende Fehler in ihrer Funktionalität aufweisen. Zwar weichen ANTOINE-Parameter und die molare Verdampfungsenthalpie dezent von den Literaturwerten ab, zeigen jedoch aufgrund der geringen Abweichungen die gute Präzision des Modells auf. Um noch genauere Ergebnisse zu erhalten könnte andere Software geprüft werden, welche womöglich andere Berechnungsmethoden nutzt. Auch eine feinere Abstufung für die Aufnahme der Messwerte könnte genauere Ergebnisse zur Folge haben.

Schlussendlich lässt sich sagen, dass sich das  $p$ - $T$ -Verhalten für Isopropanol, anhand der aufgebauten Ebulliometrie-Apparatur, gut beschreiben ließ und daher keine Verbesserungen anzumerken sind.



Hochschule Merseburg (FH)  
FB Ingenieur- und Naturwissenschaften  
Praktikum Physikalische Chemie

Gruppe:

3.2

Name:

Roman Zant

Datum:

25.06.2020

Matrikel:

CVC4

## Versuchsauswertung "Dampfdruckkurve reine Flüssigkeit"

Messsubstanz:

Vergleich des barometrischen Drucks:

a) Anzeige des Hg-Barometers

$p/\text{kPa} = 101,2$

b) korrigierte Anzeige des Hg-Barometers

$p/\text{kPa} = 100,8$

c) Anzeige des elektronischen Messgeräts

$p/\text{kPa} = 100,7$

Raumtemperatur

$T/^{\circ}\text{C} = 25^{\circ}\text{C}$

Messwerttabelle:

Nr.	$p/\text{kPa}$ (Messwert)	$\vartheta^{\text{LV}}/^{\circ}\text{C}$ (Messwert)	$\vartheta^{\text{LV}}/^{\circ}\text{C}$ (Lit.-wert <sup>*)</sup> )
1	100,7	81,5	81,8
2	80	78,7	79,7
3	80	75,8	76,3
4	70	72,7	73,8
5	60	69,2	70,3
6	50	65,1	66,3
7	40	60,2	61,4
8	30	54,2	55,4
9	25	50,5	50,8
10	20	46,3	47,3

ZUST

<sup>\*)</sup> Literaturquelle:

11 10 33,7 34,4

durch Regressionsrechnung ermittelte ANTOINE-Konstanten für die Gleichung

$$\lg\left(\frac{p}{\text{kPa}}\right) = A - \frac{B}{C + \vartheta/^{\circ}\text{C}}$$

$A = 6,93$

$B = 1393,81$

$C = 201,38$

gültig von  $33,7^{\circ}\text{C}$  bis  $81,5^{\circ}\text{C}$

Rest-Standardabweichung für  $y = \lg(p/\text{kPa})$ :  $s = 3,18 \cdot 10^{-3}$

Aus den Messdaten berechnete molare Verdampfungsenthalpie:

$\Delta^{\text{LV}}H_m/(\text{kJ mol}^{-1}) = 43,668$

Vergleich mit Literaturwert:  $\Delta^{\text{LV}}H_m/(\text{kJ mol}^{-1}) = 43,550$

Quelle: ZUST (3204)