Versuch 1 – Clausius-Clapeyron-Gleichung

Gruppe: 1
Name: Ondrej Burkacky
Doris Weber

Aufgabe

Man soll den Dampfdruck von n-Pentanol in Abhängigkeit von der Temperatur messen und daraus die molare Verdampfungswärme (ΔH) und die Siedetemperatur bestimmen.

Theorie

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung stellt bei einem idealen Gas eine Beziehung zwischen dem Druck p, der Temperatur T und der molare Verdampfungswärme (ΔH) her.

$$\frac{\partial \ln(p)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

Somit kann ΔH durch gleichzeitiges Messen von Druck und Temperatur bestimmt werden. Es entspricht dann dem Anstieg der Geraden beim Auftragen von $\frac{1}{T}$ gegen ln p mal –R.

Ist ΔH positiv so handelt es sich um einen endothermen Prozess, ist ΔH negativ um einen exothermen.

Herleitung

Befinden sich zwei Phasen (α, β) im Gleichgewicht, so gilt: $\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$; ändert man nun p und T um infinitesimale Beträge, so dass α und β im Gleichgewicht bleiben, muss gelten $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$. Da andererseits gilt $d\mu = -S_{m(olar)}dT + V_m dp$, kann man $-S_{\alpha,m}dT + V_{\alpha,m}dp = -S_{\beta,m}dT + V_{\beta,m}dp$ gleichsetzen und daraus die Clapeyronsche Gleichung $(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})dT \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$ ableiten.

Betrachtet man nun die Phasenlinie Flüssigkeit/Gas, so ist die molare Verdampfungsenthalpie bei der Temperatur T $\frac{\Delta H_{Verd.,m}}{T}$ und somit lautet die Clapeyronsche Gleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{Verd.,m}}{T \Delta V_{Verd.,m}}$. Da das Molvolumen eines Gases viel größer ist als das der Flüssigkeit, kann man näherungsweise $\Delta V_m = V_m(g) - V_m(fl)$ mit $V_m(g)$ gleichsetzen.

Aus der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich die Beziehung $V_m(g) = \frac{RT}{p}$ und somit die Clausius-Clapeyronsche Gleichung: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{Verd.,m}}{RT^2}$ oder anders geschrieben:

$$\frac{\partial \ln(p)}{\partial (T^{-1})} = -\frac{\Delta H}{R}$$

Versuchsaufbau

Es wird der Druck und Temperatur von n-Pentanol unter Temperaturänderung gemessen. Die Druckmessung erfolgt mit einem Isoteniskop. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein sogenanntes Nullinstrument, d.h. dass es nicht den Druck direkt, sondern nur die Differenz misst. Somit wird eine Apparatur benötigt, die einen Vergleichsdruck herstellt. Dieser kann dann anhand von den beiden Flüssigkeitsspiegeln im Isoteniskop an den Druck vom n-Pentan angepasst und abgelesen werden. Die Änderung der Temperatur erfolgt mittels eines Umwälzthermostats und wird durch ein Thermometer mit Temperaturfühler gemessen.
Der Aufbau ist in Abbildung 1 skizziert. Der Apparatur zum Messen und Ablesen des Vergleichdrucks besteht aus einer Rotationsölpumpe, einer Woulff'schen Flasche und einem geschlossenem Gehäuse mit der übrigen Gasapparatur. Der Druck wird durch zwei Ventile geregelt, ein Dreiweghahn dient zum abschließenden Druckausgleich mit der Atmosphäre.

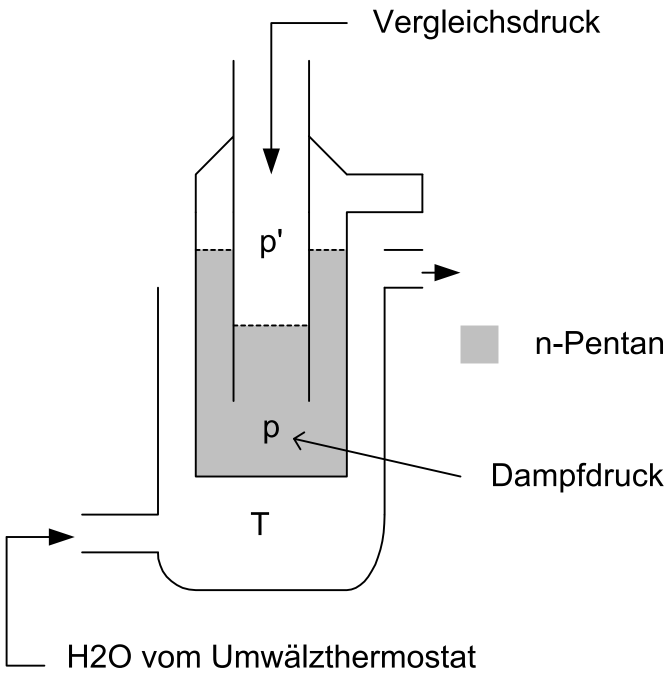


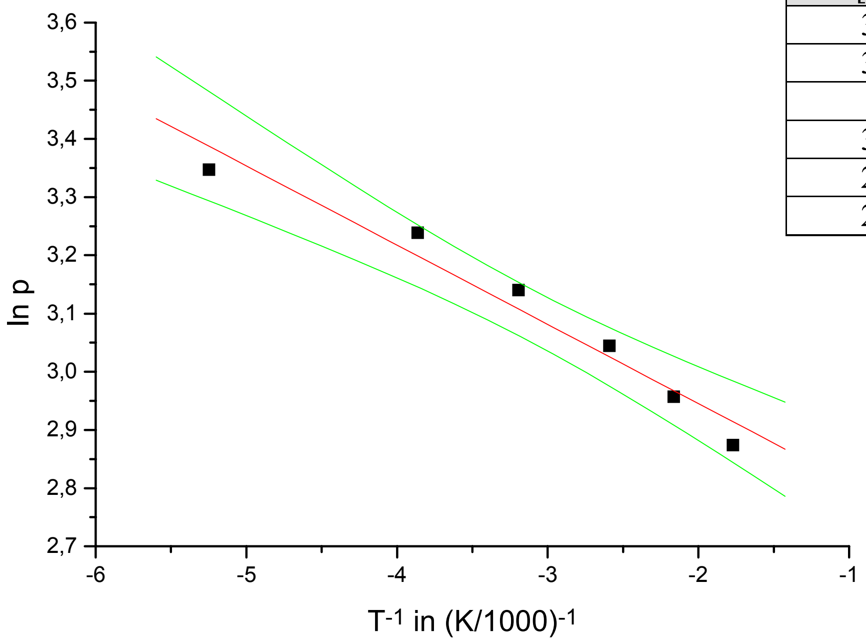
Abbildung 1

Versuchsdurchführung

Nachdem die gesamte Apparatur in Betrieb genommen wurde, wird die Temperatur zunächst auf 16°C eingestellt. Da sich der dabei ergebene Druck als zu niedrig und somit nicht messbar erwiesen hat, wird auf 25°C erwärmt, fünf Minuten gewartet und dann der Druck abgelesen. Nun wird bis 75°C die Temperatur um 10°C erhöht und dieser Vorgang wiederholt. Die Messwerte sind der Tabelle 1 zu entnehmen.
Hierauf wird unter Temperaturerniedrigung in 10°C Schritten bis 25°C dieselbe Messung durchgeführt. Die gemessen $\frac{1}{T}$ und ln p Wertepaare sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Auswertung

1. Messreihe: erwärmen von n-Pentanol von 25°C auf 75°C



1/T [1000 K^{-1}]	ln p
3,347	-5,25
3,239	-3,863
3,14	-3,194
3,045	-2,59
2,957	-2,163
2,874	-1,772

Tabelle 1

Lineare Regression:
Y = A + B * X

Parameter	Wert	Fehler
A	18,71431	2,26064
B	-7,04859	0,72817

Somit ergibt sich: $-\frac{\Delta H}{R}$ = - 7,04859 $\pm$ 0,72817 und daraus für $\Delta H = 58{,}605 \pm 6{,}054$ Joule

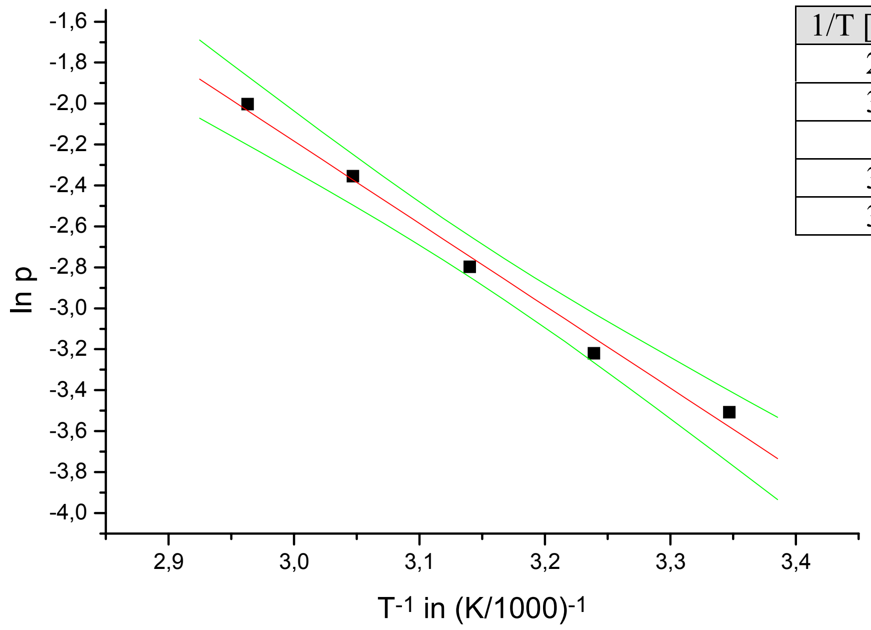
Um den Siedepunkt zu bestimmen, muss man auf den Wert ln p=0 extrapolieren:

$$Y = A + B.X \Rightarrow X = \frac{1}{B}Y - \frac{A}{B}$$

$$Y = \ln p = 0 \Rightarrow X = \frac{1}{T} = -\frac{A}{B} = 2{,}655 \pm 0{,}664 \Rightarrow T = 0{,}377 \pm 0{,}075[10^{-3}K] = 377K$$

Die Fehlerrechnung macht bei der Siedepunkttemperatur bei einer derartigen Streuung wenig Sinn.

2. Messreihe: abkühlen von n-Pentanol von 75°C auf 25°C



1/T [1000 K^{-1}]	ln p
2,963	-2,002
3,047	-2,354
3,14	-2,797
3,239	-3,219
3,347	-3,507

Tabelle 2

Lineare Regression:
Y = A + B * X

Parameter Wert Fehler

Parameter	Wert	Fehler
A	9,87944	0,72478
B	-4,02111	0,23008

Somit ergibt sich: $-\frac{\Delta H}{R}$ = - 4,02111 ± 0,23008 und daraus für $\Delta H = 33{,}433 \pm 1{,}9123$ Joule

Um den Siedepunkt zu bestimmen, muss man auf den Wert ln p=0 extrapolieren:

$$Y = A + B.X \Rightarrow X = \frac{1}{B}Y - \frac{A}{B}$$

$$Y = \ln p = 0 \Rightarrow X = \frac{1}{T} = -\frac{A}{B} = 2{,}457 \pm 0{,}34 \Rightarrow T = 0{,}407 \pm 0{,}065[10^{-3}K] = 407K$$

Die Fehlerrechnung macht bei der Siedepunkttemperatur bei einer derartigen Streuung wenig Sinn.

Vergleicht man nun den letzten Wert mit der Angabe aus der Merck Chemiedatenbank, die den Siedepunkt für n-Pentanol mit 411 K bei 1 bar angibt, ergibt sich insbesondere beim zweiten Versuchswert nur eine geringe Abweichung von 0,97%.
Anscheinend war bei der ersten Messreihe, wo n-Pentanol erhitzt wurde, die Messgenauigkeit ungenauer als bei der zweiten, wo n-Pentanol angekühlt wurde (man merkt dieses auch an der vergleichsmäßig größeren Streuung der Messpunkte um die Gerade).
Man kann sich dieses vielleicht dadurch erklären, dass es sich bei der ersten Messung als schwierig erwies eine genaue Druckmessung durchzuführen, da die Schwankungen selbst nach längerem Warten recht groß waren.