



# Phasengleichgewicht

## Versuch T-2

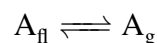
### Aufgaben

1. Experimentelle Bestimmung des Dampfdrucks von Methanol als Funktion der Temperatur.
2. Ermittlung der Phasenumwandlungsenthalpie und der Phasenumwandlungsentropie von Methanol.
3. Bestimmung des Siedepunktes von Methanol.

### Theoretische Grundlagen

In einem verschlossenen Behältnis (konstantes Volumen) befindet sich eine reine Flüssigkeit stets in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit einer Dampfphase *über* der Flüssigkeit.

Dieses Gleichgewicht lässt sich anschaulich als chemisches Reaktionsgleichgewicht beschreiben, wenn wir die flüssige und die gasförmige Phase einer Substanz A als unterschiedliche Stoffe  $A_{fl}$  und  $A_g$  auffassen, die sich ineinander umwandeln:



Die Gleichgewichtskonstante dieses chemischen Gleichgewichtes lässt sich angeben als:

$$K = \frac{[A]_g}{[A]_{fl}}$$

Die eckigen Klammern bezeichnen in dieser Gleichung die Aktivitäten. Für diese verwenden wir, wie der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik üblich,

## Phasengleichgewicht

---

1. in der flüssigen Phase den Molenbruch  $X_A$ , dieser ist für einen reinen Stoff gleich Eins;
2. in der Gasphase den Druck  $p$  des Gases  $A$ , der hier als *Dampfdruck*  $p^D$  bezeichnet wird.

Damit erhalten wir:

$$K_p = p^D.$$

Die Gleichgewichtskonstante hat hier den Index  $p$  erhalten, denn sie liegt in der Einheit Pa vor.

Beziehen wir den Gleichgewichtsdampfdruck  $p^D$  auf den Standarddruck  $p^0 = 101325$  Pa, so gilt, wie für jede Gleichgewichtskonstante:

$$\frac{p^D}{p^0} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

und mit  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :

$$\ln(p^D/p^0) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (1)$$

Beachten Sie, dass sich Gl. 1 als Geradengleichung ( $y = m \cdot x + n$ ) auffassen lässt; auf der rechten Seite der Gl. 1 entspricht die reziproke Temperatur der Variablen  $x$ .

Tragen wir den natürlichen Logarithmus des auf  $p^0$  bezogenen Dampfdrucks über der reziproken absoluten Temperatur  $1/T$  auf, so erhalten wir Punkte, die um eine Geraden streuen, deren **Steigung** nach Gl. 1 die Phasenumwandlungswärme  $\Delta H^0$  und deren **Achsenabschnitt** die Phasenumwandlungsentropie  $\Delta S^0$  am Siedepunkt der Flüssigkeit enthält.

### Hinweise:

1. Verwendete Näherungen:
  - (a)  $\Delta H$  und  $\Delta S$  werden als unabhängig von der Temperatur angenommen;
  - (b) die Volumenveränderung in der Flüssigkeit wird vernachlässigt
  - (c) anstelle des Dampfdrucks müsste die Fugazität verwendet werden.

Die genannten Näherungen sind im Rahmen der Messgenauigkeit zulässig.

## Phasengleichgewicht

---

2. Eine strenge thermodynamische Ableitung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks muss von der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ausgehen; vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie.

### Experimenteller Aufbau



Abbildung 1: Aufbau des Experimentes zur Messung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten.

Der Aufbau ist in Abb. 1 photographisch und in Abb. 2 als Skizze dargestellt. Er besteht aus folgenden Komponenten:

1. Ein doppelwandiges, temperierbares Glasgefäß mit Schliffstutzen zur vakuumdichten Anschluss von Geräten.
2. Membran-Druckmessstelle
3. Pt-100-Temperaturmessstelle mit Multimeter zum Auslesen
4. Umwälzthermostat
5. Membranpumpe
6. Magnetrührer, Magnetrührstäbchen

### Durchführung

---

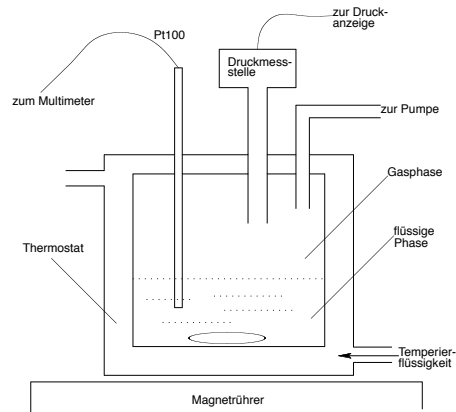


Abbildung 2: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter des Phasengleichgewichts flüssig → gasförmig.

1. Schalten Sie die Messstellen und den Magnetrührer ein; der Thermostat wird auf Zimmertemperatur (ca.  $25^{\circ}\text{C}$ ) eingestellt. Wenn Sie den Knopf unter dem Display drücken, können Sie die eingestellte Soll-Temperatur sehen. Die Ist-Temperatur erscheint bei erneutem Drücken.
2. Schalten Sie die Membranpumpe ein und öffnen Sie *mit eingeschaltetem Magnetrührer* das Absperrventil zur Pumpe. Beachten Sie, dass die Flüssigkeit zu sieden beginnt. (Warum?)

Lassen Sie die Pumpe ca. 5 Minuten eingeschaltet, um die Luft aus dem Behältnis möglichst vollständig zu entfernen (es wird ständig Dampf aus der Flüssigkeit nachgeliefert, so dass die Luft schließlich ganz verdrängt wird).

3. Schließen Sie das Ventil zur Pumpe und schalten die Pumpe danach (!) aus.
4. Druck und Temperatur werden aus den Messstellen mittels Multimetern ausgelesen. Die Bedienungsanweisungen finden Sie über dem Link zum Experiment.
5. Warten Sie ab, bis sich an der Temperaturmessstelle der Sollwert eingestellt hat (oder ein anderer, naheliegender, konstanter Wert). Warten Sie ab, bis die Druckmessstelle einen konstanten Druck anzeigt, und notieren Sie diesen ersten Messwert zusammen mit der zugehörigen Temperatur.

## Phasengleichgewicht

---

6. Senken Sie die Temperatur in 2-Grad-Schritten bis auf -10 Grad ab. Warten Sie stets ab, bis sich ein konstanter Druck und eine konstante Temperatur eingestellt haben. Von Ihrer Geduld beim Warten auf ein thermodynamisches Gleichgewicht hängt die Qualität Ihrer Messdaten ganz entscheidend ab!
7. Stellen Sie den Thermostaten auf 22 °C und schalten Sie ihn ab; schalten Sie die Messstellen aus.
8. Das Flüssigkeitsgefäß bleibt evakuiert.

### Hinweise zur Auswertung

#### (a) Bestimmung der Phasenumwandlungswärme und -entropie

Ermitteln Sie aus dem am Multimeter angezeigten Widerstand der Pt100-Temperaturmessstelle die absolute Temperatur in K. (Nutzen Sie NICHT die Temperaturanzeige des Thermostaten, weil die Temperatur im Messgefäß davon abweichen kann!) Die Umrechnung des Widerstandes  $R$  ( $[R]=\Omega$ ) der Pt100-Messstelle in eine Temperatur  $\vartheta$  mit der Einheit °C kann durch folgende Zahlenwertgleichung erfolgen:

$$\vartheta = 3383.81 - 0.08658 \sqrt{0.175848 \cdot 10^{10} - 0.231 \cdot 10^7 \cdot R};$$

Erzeugen Sie (z.B. in IGOR PRO) eine Tabelle mit den folgenden Spalten:

$R/\Omega$	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$\frac{T^{-1}}{\text{K}^{-1}}$	$p/\text{mbar}$	$p/p^0$	$\ln p/p^0$
------------	----------------------------	--------------	--------------------------------	-----------------	---------	-------------

Tragen Sie in einer korrekt beschrifteten Graphik den logarithmierten relativen Druck ( $\ln p^D/p^0$ ) über der reziproken absoluten Temperatur (in Kelvin<sup>-1</sup>) gemäß Gl. 1 auf. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden gewinnen Sie die Phasenumwandlungsenthalpie, der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate liefert die Phasenumwandlungsentropie.

Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Literaturdaten! (Beispiel: <http://webbook.nist.gov/>)

#### (b) Bestimmung des Siedepunktes

Die Bestimmung des Siedepunktes soll sowohl graphisch als auch rechnerisch erfolgen.

1. Graphische Bestimmung: Extrapolieren Sie die Ausgleichsgerade bis zum Atmosphärendruck (101325 Pa), lesen Sie die zugehörige reziproke Temperatur ab und ermitteln Sie daraus die Celsius-Temperatur des Siedepunktes.
2. Rechnerische Bestimmung: Nutzen Sie Gl. 1 und verwenden Sie die von Ihnen bestimmten Größen für  $\Delta H$  und  $\Delta S$ .

## Phasengleichgewicht

---

Vergleichen Sie die beiden Lösungen der Aufgabenstellung miteinander. Ist eines der beiden Verfahren genauer?

### Fragen zur Fehlerbetrachtung

1. Nehmen Sie an, dass bei der Ausführung des Experimentes die Luft nicht vollständig aus dem Messgefäß entfernt wurde, so dass sich der gemessene Druck additiv aus dem Dampfdruck der Flüssigkeit und dem Druck der Luft zusammensetzt. Bei 20 °C betrage der Restdruck der Luft gerade 100 mbar. Geben Sie eine Gleichung an, die die Temperaturabhängigkeit des Gesamtdrucks wiedergibt. Stellen Sie graphisch  $\ln p/p^0$  gegen  $T^{-1}$  dar.

*Hinweis:* Beide Beiträge zum Druck (der Dampfdruck der flüssigen Phase und auch der Gasdruck der Restluft) sind temperaturabhängig. Es ist ein (mathematischer) Ausdruck für den Gesamtdruck als Funktion der Temperatur aufzustellen und nachfolgend graphisch darzustellen (Igor o. ä.).

2. Welchen Einfluss auf die Bestimmung von  $\Delta H$  hat die Einheit des Drucks, die in der graphischen Auftragung verwendet wird?
3. Welche Probleme mit der Druckmessstelle können bei hohen Temperaturen auftreten? (Hinweis: die Druckmessstelle ist nicht temperiert, unterhalb ihrer befindet sich erhitztes Methanol.)
4. Welchen Einfluss auf die Messung würden Sie erwarten, wenn das Thermometer die Temperatur in der Gasphase statt in der Flüssigkeit misst? (Hinweis: beachten Sie insbesondere die Wärmeleitfähigkeit in Gasen.)

**Weitere Fragen** Informieren Sie sich über die Antoine-Gleichung des Dampfdrucks und vergleichen Sie sie mit Gl. 1! Welche Abweichung von Ihrem Ergebnissen erwarten Sie, wenn der Dampfdruck über einen sehr großen Temperaturbereich gemessen wird?

### Literatur

1. G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2004, S. 306-309.
2. NIST-Datenbank <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Version:

Mon Apr 22 11:30:02 CEST 2013 R. Flesch