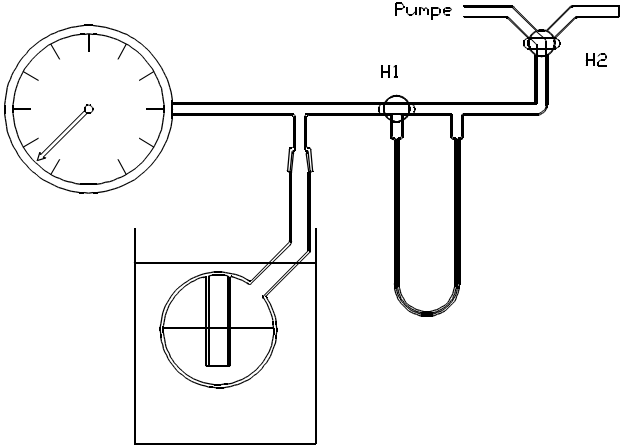


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 5
Thema:	Phasenumwandlung		
Aufgabenstellung:	Bestimmung der Verdampfungswärme verschiedener Substanzen		
Material:	1 Isoteniskop, 1 Druckmeßgerät, 1 Magnetrührer mit Heizung und Rührfisch, 1 Rotationspumpe, 1 Thermometer (0 - 150 °C), 1 Becherglas 600 ml, 1 Laborboy, Ultraschallbad, Wasserstrahlpumpe, Pasteur-Pipetten mit Pipettenhütchen		
Substanzen:	Wasser, Ethanol, Aceton, Cyclohexan und Toluol		
Ablauf:	<ol style="list-style-type: none"> 1: Isoteniskop mit ca. 30 ml Flüssigkeit füllen. 2: Flüssigkeit sorgfältig entgasen: Isoteniskop im Ultraschallbad mit der Wasserstrahlpumpe evakuieren (etwa 2 min) 3: Durch Kippen das Steigrohr vollständig mit Flüssigkeit füllen. 4: Isoteniskop an die Apparatur anschließen und mit dem Wasserbad thermostatisieren. 5: Hahn H1 so stellen, daß das Isoteniskop mit der Kapillare verbunden ist. 6: Über Hahn H2 vorsichtig evakuieren, bis Blasen am unteren Ende des Steigrohres entstehen. Über Hahn H2 soviel Luft einfüllen, bis die Flüssigkeitsspiegel im Steigrohr und in der Blase gleich hoch sind. 7: Temperatur ablesen. 9: Mit einigem Geschick lassen sich bei konstanter Heizrate (Stufe 2-4) ständig Wertepaare aufnehmen. 10: Apparatur über Hahn H2 belüften, Isoteniskop abnehmen, entleeren, wieder anschließen und im heißen Wasserbad evakuieren. 11: Wasser im Becherglas durch kaltes Wasser ersetzen und den gleichen Ablauf mit der nächsten Flüssigkeit wiederholen. 		
Lernziel: - Mechanismus der Verdampfung - Clausius-Clapeyron'sche Gleichung	Diskussionspunkte: - Vergleich der Verdampfungswärmen verschiedener Substanzen (Interpretation) - Welche Flüssigkeiten weichen von der Pictet-Trouton'schen Regel ab? Begründung!	Auswertung: - Auftragung der p-T-Wertepaare in der Form $\ln(p/p^\ominus)$ gegen $(1/T - 1/T_s)$ und $\ln p$ gegen $1/T$. - Bestimmung der Verdampfungsenthalpien aus den Auftragnungen - Vergleich der Ergebnisse mit der Pictet-Trouton'schen Regel, Bestimmung von Δs_v nach dieser Regel	

Theorie zu Versuch Nr. 5 :

Phasenumwandlung

Die Verdampfung einer reinen Flüssigkeit - ihre Phasenumwandlung in Dampf - bei konstant gehaltenen Werten von Druck p und Temperatur T läßt sich durch die Zufuhr einer Wärmemenge dQ durchführen, die als Verdampfungswärme der vorgegebenen Flüssigkeitsmenge dn bezeichnet wird. Mit der Verdampfung verbunden ist eine Änderung der Entropie des Systems um $dS = dQ / T$ sowie eine Vergrößerung des Volumens der Dampfphase um dV_g und eine (geringfügige) Verkleinerung des Volumens der Flüssigkeit dV_f . Das Produkt $p(dV_g - dV_f) = pdV$ bezeichnet daher eine Arbeit, die das System an die Umgebung abgibt, und infolgedessen läßt sich die mit der Verdampfung verbundene Änderung der inneren Energie durch

$$dU = T dS - p dV \quad (1)$$

ausdrücken. Die Änderung der Enthalpie ist wegen $dH = d(U + pV)$ identisch mit der Verdampfungswärme dQ , und die Änderung der Freien Enthalpie G ist Null, da $G = H - TS$. Bei der Kondensation - der isobaren und isothermen Umwandlung von Dampf in Flüssigkeit - kehrt sich nur das Vorzeichen um, und es gelten die gleichen Beziehungen.

Bei reversibler Verdampfung und Zufuhr einer Wärmemenge Q_{rev} ist die Entropiezunahme des Systems aus Flüssigkeit und Dampf ΔS_S dem Betrag nach gleich der Entropieabnahme der Umgebung, $\Delta S_U = -\Delta S_S$. Ein irreversibler Verlauf des Verdampfungsvorganges läßt sich auf unterschiedliche Weise realisieren. Zur Illustration betrachten wir hier nur den Sonderfall einer adiabatischen Expansion des Dampfes und die sich daran anschließende Nachverdampfung der Flüssigkeit, bis der Gleichgewichts- oder auch Sättigungsdampfdruck p im Gesamtvolumen wieder eingestellt ist. Die adiabatische Expansion vom Anfangsvolumen V_1 auf das Volumen V_2 ist mit einer Erniedrigung der Temperatur von T_1 auf T_2 verbunden; im idealen Fall ist

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} \quad (2)$$

wobei $\kappa = c_p / c_v$ das Verhältnis der Molwärmern bei konstantem Druck (c_p) und bei konstantem Volumen (c_v) bezeichnet. Der gesamte irreversible Prozeß aus adiabatischer Expansion und Nachverdampfung führt zu einem Zustand, in dem die Entropie des Systems um den gleichen Betrag ΔS_S gegenüber dem Ausgangszustand erhöht ist wie bei der reversiblen Prozeßführung. Im irreversiblen Prozeß ist jedoch die aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge Q_{irr} kleiner als die beim reversiblen Prozeß aufgenommene Wärmemenge Q_{rev} , da

$$\Delta S_S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_1} = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_1} + \int_{T_2}^{T_1} c_V d \ln T \quad (3)$$

laufen im thermodynamischen Gleichgewicht Kondensation und Verdampfung gleichzeitig und gleich schnell ab. Wie die Freie Enthalpie, so hat auch die molare Größe $\mu = G / n$, das chemische Potential der Substanz, in beiden Phasen den gleichen Zahlenwert

$$\mu_g = \mu_f \quad (4)$$

Das chemische Potential hängt sowohl von T als auch vom Dampfdruck p der Flüssigkeit ab, doch gilt wegen (4) bei währendem Gleichgewicht

$$d\mu_g = d\mu_f = v_g dp - s_g dT = v_f dp - s_f dT \quad (5)$$

Hierin bezeichnet v_i das Molvolumen und s_i die molare Entropie der Substanz in der Phase i . Umstellen von (5) ergibt die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_g - s_f}{v_g - v_f} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h_v}{T \Delta v} \quad (6)$$

wobei h_v die molare Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist.

Bei niedrigen Dampfdrücken, bzw. bei Temperaturen unter dem normalen Siedepunkt der Flüssigkeit, gilt $v_f \ll v_g$, und wenn der Dampf dem idealen Gasgesetz folgt, kann man (6) näherungsweise in die Form bringen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v}{RT^2} p \quad \text{bzw.} \quad d \ln p = \frac{\Delta h_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (7)$$

Wenn außerdem die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme zu vernachlässigen ist, was für nicht zu große Temperaturbereiche gilt, führt Integration von (7) zu der Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta h_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

die unter den gemachten Voraussetzungen die Abhängigkeit des Dampfdrucks p von der Temperatur T beschreibt; p_0 ist der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Bezugstemperatur T_0 . Wenn der Dampf dem idealen Gasgesetz bis zum normalen Siedepunkt der Flüssigkeit folgt, kann man den Siedepunkt selbst als Bezugstemperatur wählen; in diesem Fall ist $p_0 = p^\ominus = 1 \text{ at}$.

Datensammlung

Siedepunkte der Substanzen bei 101,32502 kPa:

Wasser	:	100,0 °C
Ethanol	:	78,37 °C
Aceton	:	56,1 °C
Cyclohexan	:	80,8 °C
Toluol	:	110,8 °C