

Versuch

Bestimmung der Verdampfungsenthalpie leichtflüchtiger Stoffe

Zielstellung:

Ermittlung der Wärmekapazität und der Verdampfungsenthalpie von leichtflüchtigen Substanzen mit Hilfe eines Mikrokalorimeters

Aufgabenstellung:

- 1) Bestimmung der Wärmekapazität des Mikrochipheizers und verschiedener organischer Lösemittel
- 2) Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie für verschiedene organische Lösemittel bei 70 °C
- 3) Bestimmung der Verdampfungswärmen von Lösemittelgemischen und Ermittlung der Gemischzusammensetzung

Grundlagen:

Wir betrachten die Verdampfung einer Flüssigkeit bei einer Temperatur T . Der Dampfdruck P , der sich über der Flüssigkeit einstellt, hängt nur von der Art der Flüssigkeit und von T ab. Er ist unabhängig von der Flüssigkeitsmenge und vom Volumen des Dampfes [1]. Ist der Dampfdruck größer als der äußerer Druck, so geht die Flüssigkeit in den Dampfzustand über (Sieden). Zur Verdampfung muß der Flüssigkeit Wärme zugeführt werden.

Der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der molaren Verdampfungsenthalpie wird durch die Gleichung von Clausius-Clapeyron beschrieben. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist derjenige Druck des Dampfes, bei dem sich die flüssige Phase und die Gasphase im dynamischen Gleichgewicht befinden [2]. Im dynamischen Gleichgewicht verdampfen genauso viele Moleküle wie wieder kondensieren. Die Flüssigkeitsmenge würde also nicht abnehmen. Da wir in einer offenen Anordnung arbeiten, kondensiert nur wenig Substanz aus der Gasphase. Die Flüssigkeit verdampft bzw. verdunstet vollständig. Es kann sich kein dynamisches Gleichgewicht einstellen.

Verbindungen mit hohem Dampfdruck verdampfen schneller, als solche mit niedrigerem Dampfdruck. Der Dampfdruck nimmt mit höherer Temperatur zu, da sich die Moleküle in der Flüssigkeit schneller bewegen und sich leichter von ihren Nachbarn lösen, um den Dampf zu bilden. Die Verdampfung erfolgt an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Wasser und Ethanol haben unterschiedliche Dampfdrücke. Mischungen dieser beiden Flüssigkeiten verdunsten nun in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses unterschiedlich schnell. Daraus kann man auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit schließen.

Der Druck, unter dem die Verdampfung stattfindet, ist während der gesamten Zeit konstant (Atmosphärendruck). Die Wärme, die von einem System unter konstantem Druck aufgenommen oder abgegeben wird, nennt man Enthalpie, in unserem Fall Verdampfungsenthalpie ΔH_v . Üblicherweise wird diese Enthalpie auf ein Mol des jeweiligen Stoffes bezogen und als molare Verdampfungsenthalpie bezeichnet. Da die Wärme nichts anderes ist als die Energie, welche aufgrund einer Temperaturdifferenz zwischen einem System und seiner Umgebung übertragen wird, kann aus Zeit und Leistung die Energie bzw. die zugeführte Wärme ermittelt werden.

Literatur:

- [1] Försterling/Kuhn, Praxis der Physikalischen Chemie, 3.,erg.Aufl., Weinheim; Deerfield Beach, Florida; VCH, 1991.
- [2] P.W.Atkins, J.A.Beran, Chemie einfach alles, 2.korr.Aufl., Weinheim; New York; Brisbane; Singapore; Toronto; Wiley-VCH, 1998.

Ausrüstung:

PC mit AD-Wandlerkarte und Monitor

Regler für Mikrochipheizer

Mikrochipheizer

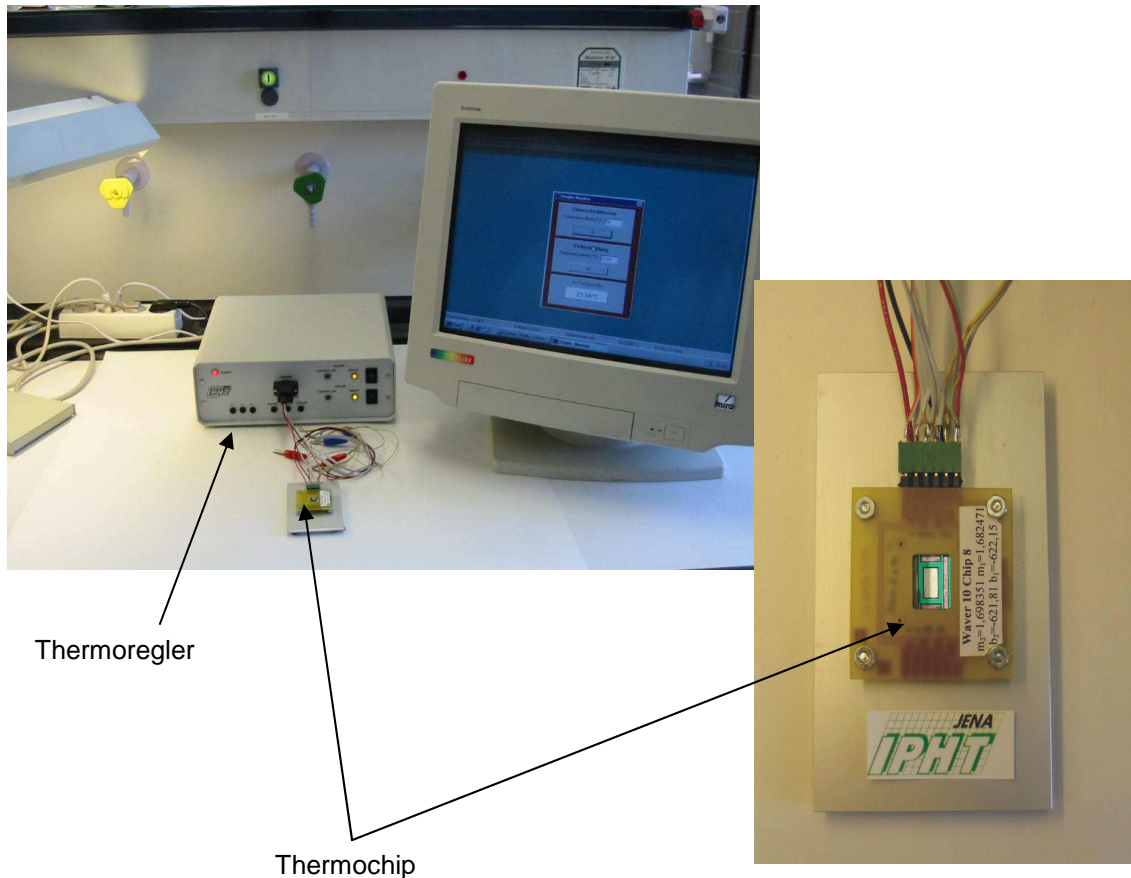
Reaktionsgefäße (Eppendorf-Tubes)

verschiedene Lösemittel

20- μ l-Pipette und 100- μ l-Pipette

Pipettenspitzen (Tips)

Skizze des Versuchsaufbaus:



Versuchsdurchführung:

Es werden zuerst aus den reinem Lösungsmitteln (Vorgabe erfolgt am Praktikumstag durch den Betreuer) Mischungen in Eppendorf-Tubes hergestellt. Die Mischungsverhältnisse, bezogen auf das Volumen, sind 9:1, 4:1, 7:3, 3:2, 1:1, 2:3, 3:7, 1:4 und 1:9. Das Gesamtvolumen der jeweiligen Mischungen beträgt 100 μ l. Neben diesen Mischungen werden zusätzlich jeweils 100 μ l der reinen Substanzen in Eppendorf-Tubes abgefüllt.

Nach dem Anschalten des PCs und des Thermochipreglers wird das Programm „Kalorimetrie“ gestartet. Dazu wird auf das entsprechende Desktop-Icon doppelgeklickt. Unter der Option „Anzeigen“ in der Menüleiste befindet sich die Unteroption „Reglermonitor“, wo der Temperatursollwert eingegeben werden kann. Es werden 25 °C als Temperatursollwert eingetippt und mit dem OK-Button bestätigt. Anschließend wird der Chipheizer am Schalter des Reglers oben rechts eingeschaltet und mindestens 10 min gewartet. Damit wurde die Basistemperatur des Thermochips von 25 °C eingestellt.

Zur Ermittlung der Wärmekapazitäten der reinen Substanzen wird folgendermaßen vorgegangen:

- 1) Im Menü wird die Option „*Temperaturdaten new*“ ausgewählt und ein beliebiger Dateiname vergeben.
- 2) In der Unteroption „*Reglermonitor*“ wird ein Temperatursollwert von 40 °C eingestellt, aber noch nicht mit „*OK*“ quittiert.
- 3) Zum Starten der Aufzeichnung der Meßdaten (Chiptemperatur und Leistung) wird die Menüoption „*Temperaturdaten*“ aufgerufen und der Menüpunkt „*start*“ gewählt.
- 4) Jetzt wird der *OK*-Button im Menüfenster „*Reglermonitor*“ gedrückt, und damit das Aufheizen des Chips ausgelöst.
- 5) Es wird die benötigte Energie ermittelt (Leistung und Zeit), um den Chip von 25 auf 40 °C aufzuheizen. Nach Erreichen der Temperatur von 40 °C wird „*Temperaturdaten*“ und der Option „*stop*“ die Messung angehalten. Die Meßwerte sind abzuspeichern!
- 6) Dieselbe Prozedur erfolgt danach anschließend noch einmal mit den Lösemitteln. Das Tropfenvolumen beträgt jeweils 20 µl. (Der Quotient aus der aufgenommenen Energiemenge bzw. Wärmemenge und dem Temperaturanstieg entspricht dann der Wärmekapazität $C = Q/\Delta T$)
- 7) Zum Abkühlen des Chips wird im „*Reglermonitor*“ 25 °C eingestellt, mit *OK* quittiert.

Zur Ermittlung der Verdampfungswärmen der Mischungen und Reinsubstanzen wird folgendermaßen vorgegangen:

- 1) Dazu wird, wie oben beschrieben, der Chip auf 70 °C aufgeheizt und mindestens 10 min gewartet.
- 2) Danach wird mit der Menüoption „*Temperaturdaten*“ und „*start*“ die Meßwerterfassung begonnen und 20 µl Flüssigkeit aufgebracht.
- 3) Wenn der Flüssigkeitstropfen verdampft ist, wird mit „*Temperaturdaten*“ und der Option „*stop*“ die Messung angehalten. Die Meßwerte sind abzuspeichern!
- 4) Es werden alle Mischungen bekannter Zusammensetzung und alle reinen Lösemittel sowie eine Lösung unbekannter Zusammensetzung vermessen.

Achtung: Der Chipreaktor ist äußerst empfindlich. Es ist extrem sorgsam mit ihm umzugehen, dasselbe gilt für die Pipetten. **Schalten Sie nach dem Experiment und vor dem Schließen des Programms auf jeden Fall die Heizregler aus!**

Auswertung:

Bitte bringen Sie eine 3,5“ Diskette mit, um Ihre Daten zu sichern!

Ermittlung der Wärmekapazität:

Die für das Aufheizen des Chips von Raumtemperatur auf 40 °C benötigte Leistung und Zeit kann dem Diagramm (also den ASCII Daten) direkt entnommen werden. **Achtung!** Anders als im ASCII File angegeben, ist die Abtastrate 2 Hz! Aus Leistung, Zeit und Temperaturdifferenz werden die Wärmekapazitäten der reinen Flüssigkeiten ermittelt. Vergleichen Sie die ermittelten Wärmekapazitäten der reinen Substanzen mit Literaturdaten.

Ermittlung der Verdampfungsenthalpien:

Das Integral der Leistung über die Zeit entspricht der vom System zum Verdampfen benötigten Energie, d.h. der Wärme, die dem Flüssigkeitstropfen zugeführt werden muß, um ihn bei der Temperatur von 70° C zu verdampfen. Berechnen Sie für die jeweils 100%igen Lösungen die molare Verdampfungsenthalpie und vergleichen Sie die gefundenen Werte mit Literaturdaten! Nutzen Sie die im ersten Teil des Versuches bestimmten Wärmekapazitäten!

Bestimmung der Lösungszusammensetzung einer unbekannt binären Lösemittel-Mischung:

Ermitteln Sie die Wärmemenge, die für das Erwärmen und Verdampfen der verschiedenen Gemische benötigt wird, aus den Meßdaten ($E = \int P dt$). Tragen Sie die errechneten Verdampfungswärmen gegen die Zusammensetzung (Vol.-%) der Gemische in einem Diagramm auf und bestimmen Sie daraus graphisch oder mit Hilfe der Regressionsgleichung die Zusammensetzung der unbekannt Probe!

Bei allen Arbeiten sind Schutzbrille, Kittel und Schutzhandschuhe zu tragen.

Alle Chemikalienabfälle sind in die dafür vorgesehenen Abfallbehälter zu geben.

Abgabetermin für das Versuchsprotokoll ist spätestens 14 Tage nach der Versuchsdurchführung beim Betreuer des Versuchs. **Bei unentschuldigter Nichteinhaltung des Abgabetermins gilt die Praktikumsleistung als nicht erbracht und führt zur Wiederholung des Versuchs nach Terminabsprache mit dem Betreuer!**