Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

TU-Braunschweig

Lösung zum 9. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I
- Thermodynamik, Kinetik -

Sommersemester 2006

Prof. Dr. K.-H. Gericke, Dipl. Chem. Jan Frähmcke, Dipl. Chem. Sebastian Kauczok

3) Der Dampfdruck von Salpetersäure wurde bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen:

T/°C	0	20	40	50	70	80	90	100
p/kPa	1,92	6,39	17,7	27,7	62,3	98,3	124,9	170,9

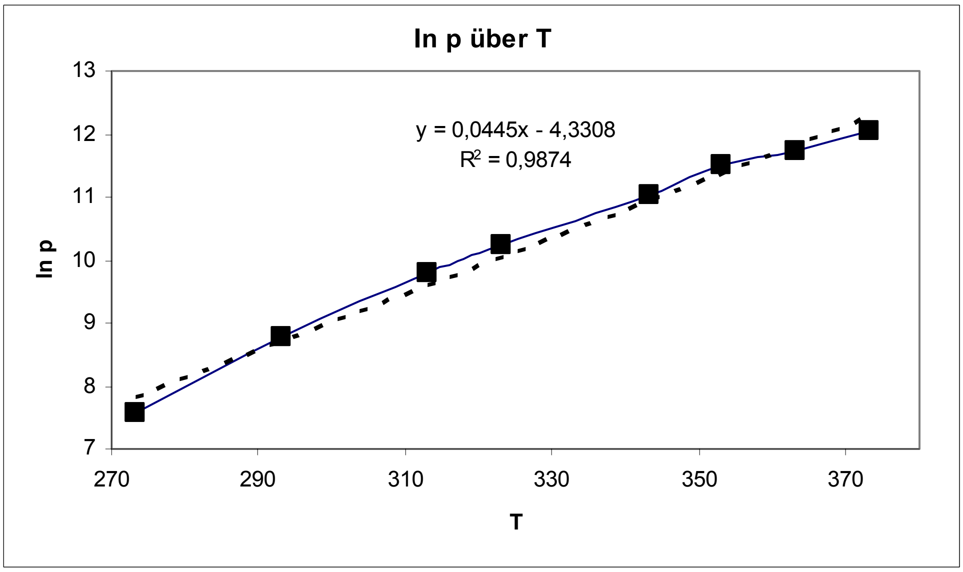
Wie groß ist die molare Verdampfungsenthalpie, der Siedepunkt und der Dampfdruck bei -5°C? Die Aufgabe ist mittels linearer Regression zu lösen.

Lösung:

Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ist näherungsweise gültig für ideales Gasverhalten und die Vernachlässigung des Molvolumens der Flüssigkeit relativ zum Dampfmolvolumen. Sie beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit. Sie lautet:

$$\mathrm{d}\ln p / \mathrm{d}T = \Delta_V H / RT^2 \qquad (1)$$

Wenn man $\ln p$ über T aufträgt, wird die Steigung also $\Delta_V H / RT^2$ betragen. Sie ist also von T abhängig und somit kann man aus einer linearen Regression (konstante Steigung) keine Informationen ziehen.



Für verschiedene Temperaturen käme also mit Gleichung (2) ein anderes $\Delta_V H$ heraus.

$$\Delta_V H = \text{Steigung} * RT^2 \qquad (2)$$

Um die richtige Auftragung herauszufinden, muss die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung integriert werden.

$$\int \mathrm{d}\ln p = \int \Delta_V H \big/ RT^2 \,\mathrm{d}T \tag{3}$$

Die Grenzen der Integration beziehen sich auf einen Referenzzustand mit p* und T* und einen beliebigen Zustand mit p und T.

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} \mathrm{d}\ln p = \int_{T^*}^{T} \Delta_V H \big/ RT^2 \,\mathrm{d}T \tag{4}$$

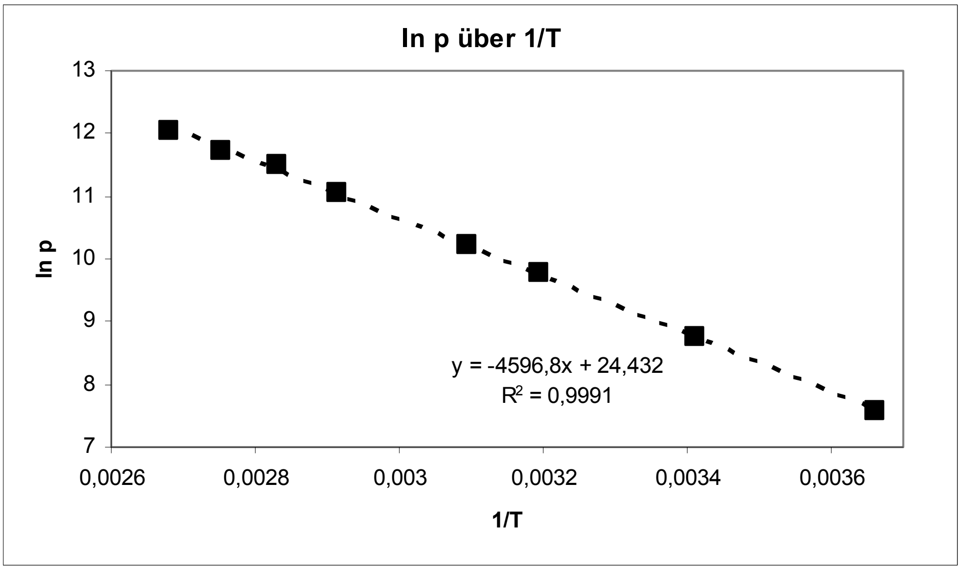
Die Integration der linken Seite ist trivial. Das Integral der rechten Seite ist: $\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x}$.

$$\ln p - \ln p^* = -\Delta_V H \big/ R \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \tag{5}$$

Diese Gleichung lässt sich so umformen, dass man direkt eine Geradengleichung erkennt.

$$\ln p = -\Delta_V H \big/ R * \frac{1}{T} \quad + \Delta_V H \big/ R * \frac{1}{T^*} + \ln p^* \tag{6}$$

Der hintere Teil enthält nur Konstanten. Der vordere Teil besteht aus "Konstante*1/T". Trägt man also ln*p* gegen 1/*T* auf, so sollte sich eine Gerade ergeben mit der Steigung $-\Delta_V H \big/ R$ und einen Achsenabschnitt, der uns nicht näher interessiert.



Um $\Delta_V H$ zu bekommen muss die Steigung nur noch mit -R multipliziert werden.

$$\Delta_V H = -\,\text{Steigung} * \text{R} = 38{,}22\ \text{kJ} \big/ \text{mol K} \tag{7}$$

Damit ist $\Delta_V H$ temperaturunabhängig, was zu erwarten war.

In der obigen Auftragung wurde p in Pa und T in K eingesetzt, so dass sich für einen Standarddruck von 10^5 Pa nach der Geradengleichung eine Temperatur von 355,8 K ergibt.

$$T = \frac{-4596{,}8\,K}{\ln 10^5 - 24{,}432} = 355{,}8\,K = 82{,}66^\circ C \tag{8}$$

Der Dampfdruck bei -5°C beträgt

$$p = e^{-4596{,}8\,K * \frac{1}{268{,}15\,K} + 24{,}432} = 1{,}4646\,Pa \tag{9}$$