

Fordampningsentalpi av ren væske

Vegard Gjeldvik Jervell, Mats Kulås og Bendik Støa Sannes

19. juni 2019

Sammendrag

I dette forsøket ble fordampningsentalpien til aceton bestemt til $30.1 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$, som er nær litteraturverdien på 31 kJ/mol . Dette ble bestemt ut fra målinger av damptrykket til aceton ved forskjellige temperaturer og bruk av Clausius-Clapeyrons likning. Avviket fra litteraturverdi kan skyldes systematiske feil og antakelser gjort under beregningene.

Innhold

1	Introduksjon	3
2	Teori	3
3	Eksperimentelt	4
4	Resultater	5
5	Diskusjon	5
6	Konklusjon	7
A	Målinger	9
B	Beregninger	10
C	Usikkerhetsanalyse	11
D	Symbolliste	12

1 Introduksjon

Fordampningsentalpien til et stoff er et mål på hvor mye varme som må tilføres for at stoffet skal gå fra væskefase til gassfase ved konstant trykk. Dette kan brukes til å beregne entropiendring ved den samme faseovergangen. Fordampningsentalpien til en forbindelse kan bestemmes eksperimentelt ved å måle sammenhengen mellom damptrykk og temperatur. Clausius-Clapeyrons likning beskriver hvordan disse kan relateres til forbindelsens fordampningsentalpi. Den aktuelle forbindelsen i dette forsøket er aceton, som har en litteraturverdi for fordampningsentalpi på 31 kJ/mol^[1].

2 Teori

Systemet som betraktes er et lukket system med væske og damp fra væsken, hvor andelen væske og damp kan variere med trykk og temperatur. Fordampningsentalpien til et stoff er energien som kreves for faseovergang fra væske til gass ved en gitt tilstand^[2]. Hvis væskefasen og gassfasen til en komponent i er i termodynamisk likevekt,

$$i(l) \rightleftharpoons i(g), \quad (2.1)$$

vil Gibbs frie energi G være ved et minimum, og endringen ΔG være lik null for reaksjonen. Dette gir

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_i^{(g)} - \mu_i^{(l)} = 0 \\ \implies \mu_i^{(g)} &= \mu_i^{(l)} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ved likevekt. Her beskriver μ_i det kjemiske potensialet til i , og superskriptet angir fasen til i . For å finne ut hvordan G endres med trykk p og temperatur T , kan vi sette opp et totalt differensial for G ^[3]:

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) \\ &= dU + d(pV) - d(TS) \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= Vdp - SdT. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Her angir størrelsene H entalpi, V volum, S entropi, U indre energi, T absolutt temperatur og p trykk. For å indikere molare størrelser, altså per mol substans, brukes subskriptet m . Vi får da at

$$dG_m = d\mu = V_m dp - S_m dT. \quad (2.4)$$

Ved å kombinere likningene (2.2) og (2.4) får vi likheten

$$\begin{aligned} V_m^{(g)} dp - S_m^{(g)} dT &= V_m^{(l)} dp - S_m^{(l)} dT \\ \implies \frac{dp}{dT} &= \frac{S_m^{(g)} - S_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S_m}{\Delta_{\text{vap}} V_m} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{\Delta_{\text{vap}} V}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

$\Delta_{\text{vap}}S$ og $\Delta_{\text{vap}}V$ angir henholdsvis entropi- og volumendring ved en faseovergang som i likning (2.1). Dette kan omskrives ved å bruke at

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \implies \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.6)$$

ved likevekt. Hvis vi i tillegg antar at det molare volumet for en gass er mye større enn for væsken blir $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m^{(g)}$. Med antagelse om at gassen følger ideell gasslov,

$$V_m^g = \frac{RT}{p}, \quad (2.7)$$

forenkles likning (2.5) til

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{\Delta_{\text{vap}}V} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{p}{T^2}. \quad (2.8)$$

Med antagelse om at $\Delta_{\text{vap}}H$ er konstant over et temperaturintervall ΔT er dette en separabel differensiallikning, som på intervallet ΔT løses av

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{dT}{T^2}, \\ \ln(p) &= -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT} + C, \end{aligned} \quad (2.9)$$

der C er en konstant. Denne likningen kalle Clausius-Clapeyrons likning^[4]. Fra målinger av p og T kan $\Delta_{\text{vap}}H$ bestemmes ved lineær regresjon av plottede datapunkter av $\ln(p)$ mot $-\frac{1}{RT}$.

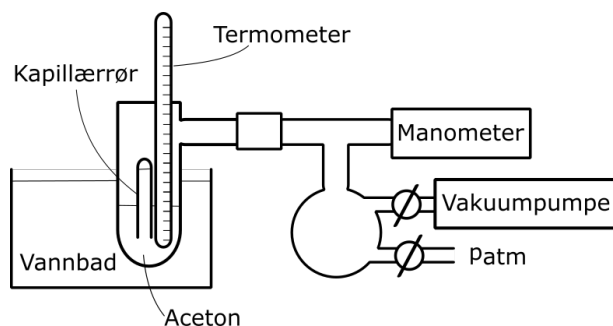
3 Eksperimentelt

3.1 Utstyr

Eksperimentelt oppsett er vist i figur 3.1. Kapillærrøret og beholderen rundt kapillærrøret og termometeret ble fylt med aceton. Beholderen ble plassert i et vannbad med temperaturkontroll, og ble forbundet til en vakuumpumpe, en ventil for å slippe inn luft og et manometer med vakuumslinger. Eksperimentet ble utført i avtrekkskap.

3.2 Utførelse

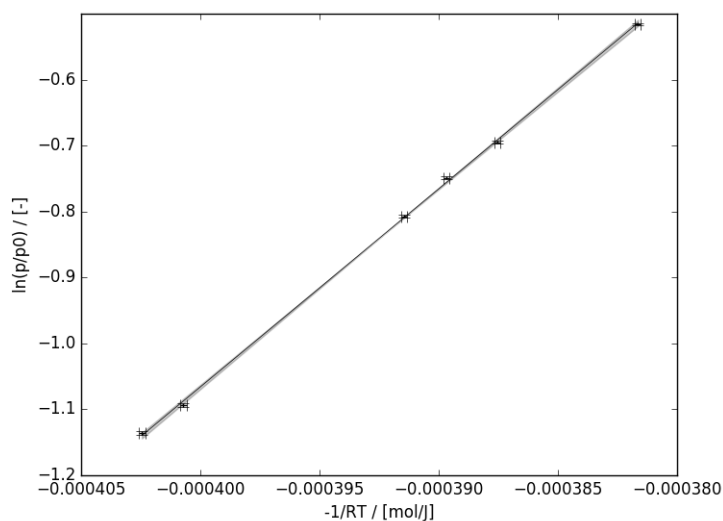
Kapillærrøret ble fylt med aceton slik at det var en liten luftboble igjen i røret, og ble festet opp ned til termometeret. En tett beholder ble fylt med nok aceton til at væskeoverflaten lå omtrent 1.5 cm over åpningen på kapillærrøret. Vannbadet ble slått på, og da temperaturen hadde stabilisert seg ble trykket i beholderen redusert til det kom gassbobler ut av kapillærrøret. Væsken kokte i to minutter, før trykket ble økt til væskeoverflaten hadde lik høyde i kapillærrøret og beholderen. Trykk og temperatur ble lest av. Dette ble gjennomført 6 ganger for ulike temperaturer i vannbadet mellom 25 °C og 40 °C, med temperaturintervaller på mellom 1 °C og 7 °C.



Figur 3.1: Skjematisk fremstilling av utstyroppsettet benyttet i forsøket.

4 Resultater

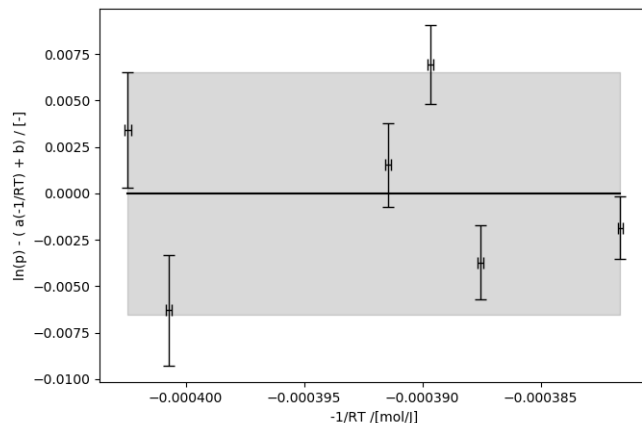
Fordampningsentalpien til acetone ble beregnet til $30.1 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$ fra lineærregresjonen vist i figur 4.1. Lineærregresjonen hadde et standardavvik fra resultatene på ± 0.006 . Avviket fra lineærregresjonen er vist i figur 4.2.



Figur 4.1: $\ln(\frac{p}{p_0})$ plottet mot $\frac{-1}{RT}$

5 Diskusjon

Litteraturverdien for fordampningsentalpien til acetone lå ikke innenfor ett standardavvik fra beregnet verdi. Feilen kan skyldes regresjonsusikkerhet og anta-



Figur 4.2: Avvik fra lineærregresjon, hvor a er vinkelkoeffisienten og b er konstantleddet til lineærregresjonen

gelser gjort under forsøket. Antakelsene var at $\Delta_{vap}H$ var konstant over det aktuelle temperaturintervallet, at acetondamp ved aktuelle trykk og temperaturer oppførte seg som ideell gass, at $\Delta_{vap}V_m \approx V_m^{(g)}$ og at det var innstilt likevekt da trykk og temperatur ble lest av. Figur 4.1 og 4.2 viser at $\Delta_{vap}H$ var tilnærmet konstant over temperaturintervallet hvor forsøket ble utført. Deresom fordampningsentalpien hadde endret seg over temperaturintervallet ville ikke datapunktene vært jevnt fordelt rundt en rett linje. Antakelsen om ideell gass er god for gasser ved lavt trykk og høy temperatur, som består av gassmolekyler det virker lite tiltrekkende krefter mellom. Dette forsøket ble utført ved lavt trykk og temperaturer rundt romtemperatur. I tillegg danner acetonmolekyler i svært liten grad hydrogenbindinger eller dipolbindinger med hverandre. Antakelsen om ideell gass stemmer derfor sannsynligvis godt i dette forsøket, og medfører sannsynligvis lite feil i resultatet. Som vist i vedlegg B er $\Delta_{vap}V_m = 0.99701 \cdot V_m^{(g)}$. Derfor er antakelsen $\Delta_{vap}V_m \approx V_m^{(g)}$ god, og medfører lite systematisk feil. Antakelsen om at likevekt hadde innstilt seg når trykk og temperatur ble lest av er vanskelig å måle, men det ble observert flere ganger at væskemenisken inne i kapillærrøret hadde flyttet seg etter at verdiene for trykk og temperatur hadde blitt notert. Da trykket i systemet ble senket, sank også temperaturen. Dermed ble det vanskelig å kontrollere at det var innstilt likevekt da trykk og temperatur ble lest av. Lineærregresjonen ligger kun innenfor usikkerheten til ett av datapunktene. At det ikke var innstilt likevekt under avlesningen er en mulig forklaring på den store spredningen i datapunktene.

6 Konklusjon

Fordampningsentalpien til aceton ble beregnet fra målinger av damptrykk ved ulike temperaturer fra Clausius-Clapeyrons likning. Beregnet verdi ble $30.1 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$, som ligger nær litteraturverdien på 31 kJ/mol . Avvik kan skyldes at det ikke var innstilt likevekt ved avlesningstidspunktet.

Referanser

- [1] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.
- [2] B. Pedersen. fordampningsvarme. <https://snl.no/fordampningsvarme>, 2017. Hentet 27.02.2019.
- [3] Ingo Müller. *A History of Thermodynamics - the Doctrine of Energy and Entropy*. Springer, 2007.
- [4] S. Kjelstrup. *Prosjekter i KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium*. Tapir Akademiske forlag, 10th edition, 2016. s. 21-25.

A Målinger

Tabell A.1: Målinger gjort i forsøket

$T[^\circ\text{C}]$	$p[\text{mbar}]$
25.7 ± 0.1	321 ± 1
27.0 ± 0.1	335 ± 1
34.1 ± 0.1	446 ± 1
35.5 ± 0.1	437 ± 1
37.2 ± 0.1	499 ± 1
42.0 ± 0.1	597 ± 1

Tabell A.2: Data fra lineærregresjon

Koeffisient	Verdi	Varians
Vinkelkoeffisient (a)	30062.6362886	187258.02145705643
Konstantledd (b)	24.7744992805	0.0288202588180728

B Beregninger

B.1 Beregning av $\Delta_{vap}H$

Clausius-Clapeyrons likning beskriver sammenhengen mellom fordampningsentalpi, temperatur og damptrykk over temperaturintervaller som er små nok til at fordampningsentalpien kan antas konstant. $\ln p$ ble plottet mot $\frac{-1}{RT}$ som vist i figur 4.1. En førsteordens polynomtilpasning av disse datapunktene med minste kvadraters metode, ved bruk av `numpy.polyfit()`, ga vinkelkoeffisient 30062.6362886. Dette tilsvarer da fordampningsentalpien til aceton i J/mol.

B.2 Beregning av $\Delta_{vap}V_m$

Tettheten til aceton i væskefase ved standardbetingelser er 0.785 g/cm^3 ^[1]. Molar masse til aceton er 58.1 g/mol ^[1]. Dermed har aceton i væskefase et molart volum på

$$\begin{aligned}\frac{V^{(l)}}{n} &= \frac{V^{(l)} - M_m}{M}, \\ V_m^{(l)} &= \frac{M_m}{\rho}, \\ &= 0.074 \text{ L/mol},\end{aligned}\tag{B.1}$$

hvor V er volum av aceton, superskript (l) eller (g) angir fasen til aceton, n er stoffmengde, M er masse og subskript m angir verdier per mol. Ved antakelse om ideell gass har aceton i gassfase ved standardbetingelser et molart volum på

$$\begin{aligned}V_m^{(g)} &= \frac{RT}{p^\circ}, \\ &= 24.78 \text{ L/mol}.\end{aligned}\tag{B.2}$$

Dermed blir $\Delta_{vap}V_m$

$$\begin{aligned}\Delta_{vap}V_m &= V_m^{(g)} - V_m^{(l)}, \\ &= 24.706 \text{ L/mol}.\end{aligned}\tag{B.3}$$

Forholdet mellom $\Delta_{vap}V_m$ og $V_m^{(g)}$ blir da

$$\frac{\Delta_{vap}V_m}{V_m^{(g)}} = 0.99701.\tag{B.4}$$

C Usikkerhetsanalyse

Usikkerhet i verdier beregnet ut fra målte størrelser ble beregnet ved Gauss' feilforplantningslov,

$$s_F^2 = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} s_{x_i} \right)^2 \quad (\text{C.1})$$

hvor F er en funksjon av variablene x_i , s_F er usikkerheten i F og s_{x_i} er usikkerheten i x_i . Verdiene som ble plottet mot hverandre var $\ln p$ og $\frac{-1}{RT}$. De partiellderiverte som brukes til å beregne usikkerheten i disse blir da hhv.

$$\frac{\partial \ln p}{\partial p} = \frac{1}{p} \quad (\text{C.2})$$

og

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-1}{RT} \right) = \frac{1}{RT^2}. \quad (\text{C.3})$$

Sammen med usikkerhetene vist i tabell C.1 ga dette usikkerhetene vist i figur 4.1 og 4.2. Standardavvik fra lineærregresjonen, vist i figur 4.2, ble beregnet ved likning (C.4)

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{C.4})$$

hvor $\bar{y}$ er målingenes gjennomsnittlig avvik fra lineærregresjonen og y_i er en bestemt måling sitt avvik fra lineærregresjonen. Standardavviket i vinkelkoeffisienten og konstantleddet ble beregnet fra variansen returnert av `numpy.polyfit()`.

Tabell C.1: Usikkerhet i måleutstyr

Utstyr	Usikkerhet
Termometer	0.1 °C
Manometer	1 mbar

D Symbolliste

Symbol	Dimensjon	Betegnelse
G	J	Gibbs fri energi
μ	J	Kjemisk potensial
H	Jmol ⁻¹	Entalpi
S	JK ⁻¹ mol ⁻¹	Entropi
p	Pa	Trykk
V	m ³	Volum
V_m	m ³ mol ⁻¹	Molart volum
R	JK ⁻¹ mol ⁻¹	Den universelle gasskonstanten lik 8.314472