

Fordampningsentalpi av ren væske

Eva Tula Larsen Aunet, Emma Birkeland,
Alexander Barkatsa Sæbø og Erlend Sørli

Gruppe 4a-4

Februar 2021

Sammendrag

I dette forsøket ble fordampningsentalpien til etanol ved 25 °C, med to standardavvik, bestemt til $44,0 \pm 15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dette ble gjort ved å måle damptrykket til etanol ved ulike temperaturer, og deretter benytte Clausius-Claperyons ligning til å gjøre en lineær regresjon.

Innhold

1	Introduksjon	4
2	Teori	4
3	Eksperimentelt	5
3.1	Apparatur	5
3.2	Utførelse	6
4	Resultater	6
5	Diskusjon	7
6	Konklusjon	7
A	Målte verdier og konstanter	9
B	Feilforplantning	10
C	Sjekk av antakelser	11

1 Introduksjon

Fordampningsentalpi er varmen som må tilføres et stoff for at en faseovergang fra væske til gass skal kunne skje. Fordampningsentalpien til et stoff kan bestemmes eksperimentelt ved å måle damptrykk ved ulike temperaturer, og deretter benytte Clausius-Claperyons ligning, som beskriver sammenhengen mellom trykk, temperatur og fordampningsentalpi. I industrien er det svært nyttig å kjenne fordampningsentalpien til ulike stoffer, ettersom det gir muligheten til å beregne hvor mye energi en fordampningsprosess vil kreve.

2 Teori

I dette eksperimentet analyseres et lukket system med regulerbart damptrykk. Systemet inneholder en væske og væskens damp, og det antas at disse er rene. Disse fasene er i kontakt med hverandre, men de blandes ikke. Mengden av væske og gass kan endres ved endring av damptrykket.

For å finne fordampningsentalpien til væsken, utnyttes det at det kjemiske potensialet for væsken $\mu(l)$ er lik det kjemiske potensialet for væskens damp $\mu(g)$ ved likevekt mellom fasene.^[1]

$$\mu(l) = \mu(g) \quad (2.1)$$

Det kjemiske potensialet er et relativt mål, som beskriver mengden fri energi for et stoff som er tilgjengelig til å utføre arbeid^[2]. Dersom likevektsbetingelsen i ligning (2.1) skal opprettholdes ved temperatur- og trykkendringer, må også endringene i det kjemiske potensialet for fasene være like.

$$d\mu(l) = d\mu(g) \quad (2.2)$$

Ved å bruke Gibbs-Duhem ligningen^[1] kan temperatur- og trykkendringene relateres til endringene i det kjemiske potensialet. Gibbs-Duhem ligningen gir at:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2.3)$$

hvor S_m er partiell molar entropi og V_m er partiell molar volum. Videre settes Gibbs-Duhem ligningen inn i ligning (2.2), for å finne endringen i trykk.

$$-S_m(l)dT + V_m(g)dp = -S_m(g)dT + V_m(g)dp$$

Trykkendringen som følge av endring i temperatur blir da:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(g)dT - S_m(l)dT}{V_m(g)dp - V_m(g)dp} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{\Delta_{\text{vap}}V} \quad (2.4)$$

hvor $\Delta_{\text{vap}}S$ beskriver fordampningsentropien og $\Delta_{\text{vap}}V$ beskriver endring i volum under fordampelsen. Ved å anta at $V_m(g) \gg V_m(l)$ og at gassen oppfører seg som en ideell gass, kan det partielle volumet av væsken, $V_m(l)$, neglisjeres og $\Delta_{\text{vap}}V$ kan beskrives med den ideelle gasslov.

$$\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(g) = \frac{RT}{p} \quad (2.5)$$

Ettersom systemet er en væske og gass i likevekt, vil endringen i Gibbs energi være lik null. Dermed kan fordampningsentropien defineres ved å bruke fordampningentalpien, $\Delta_{\text{vap}}H$ og temperaturen.

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T} \quad (2.6)$$

Ved å sette ligning (2.5) og ligning (2.6) inn i ligning (2.4), gir dette Clausius-Clapeyrons ligning.^[1]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (2.7)$$

En omskrivning av ligning (2.7) gir følgende ligning:

$$d \ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.8)$$

Fordampningsentalpien er avhengig av temperaturen T . Endringen i $\Delta_{\text{vap}}H$ med hensyn på temperatur kan uttrykkes ved.

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{vap}}H}{\partial T}\right)_p = \Delta_{\text{vap}}C_p \quad (2.9)$$

For små ΔT , vil $\Delta_{\text{vap}}C_p$ være neglisjerbar i forhold til fordampningsentalpien. Dermed er det rimelig å anta at fordampningentalpien er konstant på små temperaturintervall. For et lite temperaturintervall, vil integrasjon av (2.8) med hensyn på temperaturen fra en referansetemperatur T_0 til målt temperatur T , gi ett uttrykk for $\ln p$ som kan brukes til å bestemme fordampningsentalpien grafisk:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\Delta_{\text{vap}}H_0 \frac{1}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H_0}{RT_0} \quad (2.10)$$

Det er mulig å samle konstantleddene til ett konstantledd K , selv om dette ikke er matematisk korrekt for enhetene til trykket i $\ln p$. Dette påvirker derimot ikke verdien til $\Delta_{\text{vap}}H_0$. Dermed kan ligning (2.10) omformes til en lineær ligning.

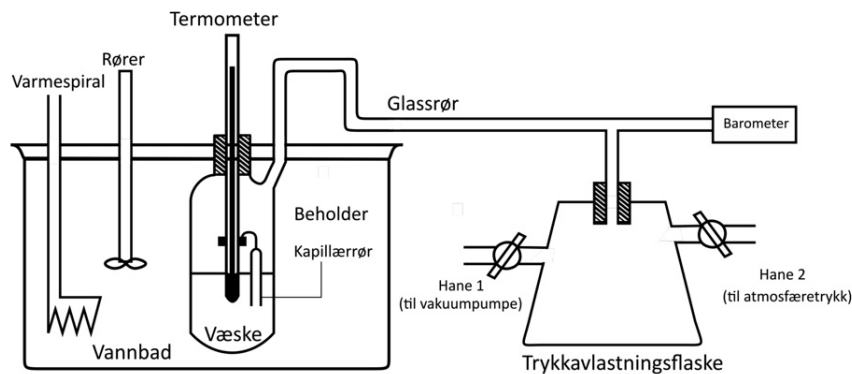
$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}}H_0 \frac{1}{RT} + K \quad (2.11)$$

Ved å bruke uttrykket i ligning 2.11 til å plote $\ln p$ mot $-\frac{1}{RT}$ på et lite temperaturintervall, vil en lineærregresjon gi ei linje med stigningstall $\Delta_{\text{vap}}H_0$.

3 Eksperimentelt

3.1 Apparat

Det eksperimentelle oppsettet er vist i Figur 3.1. Kapillærrøret ble festet inne i beholderen med termometeret og fylt med etanol. Deretter ble beholderen plassert i et vannbad med varmespiral og rører som sørget for temperaturkontroll i vannbadet. Både rører og termometeret var i kontakt med væsken. Beholderen ble koblet via glassrøret til ett barometer og en trykkavlastningsflaske med to haner: Hane-1 som var koblet med vakuumslinger til en vakuumpumpe, og hane-2 som ble brukt til å regulere luftinntaket. Ved å ha begge hanene lukket ble trykket stabilt. Hele forsøket ble gjennomført i avtrekkskapet.



Figur 3.1: Apparat som ble benyttet for gjennomføring av forsøk, for måling av temperatur og damptrykk. [3]

3.2 Utførelse

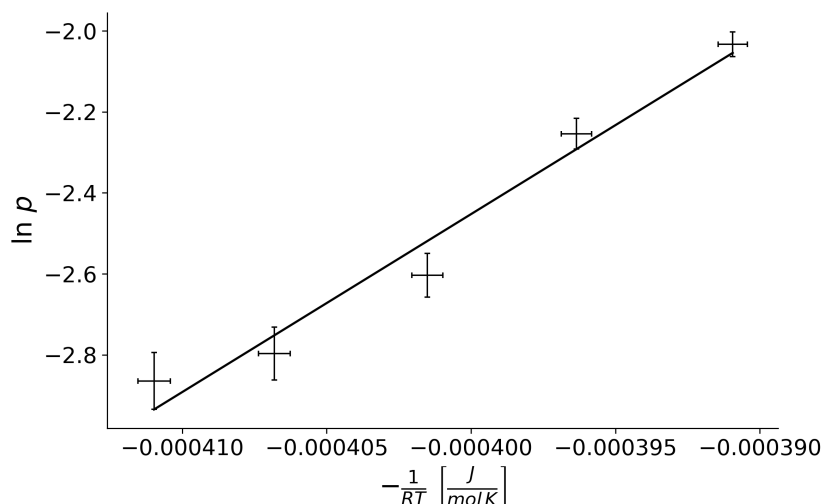
Kapillærrøret ble fylt med etanol, slik at når det ble snudd opp ned så var det en luftboble på toppen av kapillæret. Deretter ble det festet til termometeret. Beholderen ble fylt med så mye etanol at når termometeret ble plassert i beholderen, dekket etanolen litt mer enn 1.5 cm over røråpningen til kapillærrøret. Når temperaturen hadde stabilisert seg, ble vannbadet skrudd på. Deretter ble trykket i beholderen redusert til det kom bobler ut av kapillærrøret, ved å åpne forsiktig hane-1. Når det var 3-4 bobler i sekundet i den kontinuerlige boblestrømmen, så ble hane-1 stengt, og væsken kokt i cirka tre minutter. Trykket ble økt ved å åpne hane-2 til væsken stoppet å koke og høyden i væsken ved kapillærrøret og beholderen var like. Hane-2 ble lukket, og temperatur og trykk ble lest av. Temperaturen i vannbadet ble økt fire ganger, slik at det totalt ble utført fem forsøk, for forskjellige temperaturer mellom 19 °C og 35 °C og damptrykkintervallet havnet mellom 55 mbar og 133 mbar.

Til slutt ble det gjennomført en lineær regresjonsanalyse av ligning 2.11 ved hjelp av python-funksjonen `numpy.polyfit()` for de målte temperaturene og trykkene. Referansetemperaturen ble satt til å være 25 °C.

4 Resultater

Fra lineærregresjonen med `numpy.polyfit()`, ble fordampningsentalpien til etanol, $\Delta_{\text{vap}}H$, ved 25 °C beregnet til å være 44,0 kJ mol⁻¹ med standardavvik 7,9 kJ mol⁻¹. Konstantleddet K ble beregnet til 15,1. Gitt med to standardavvik er da $\Delta_{\text{vap}}H$, ved referansetemperaturen 25 °C, bestemt til 44,0 ± 15,8 kJ mol⁻¹.

I Figur 4.1 er grafen fra den lineære regresjonsanalysen av målingene plottet. $\ln p$ og $-\frac{1}{RT}$ for målingene ble plottet med usikkerhet på to standardavvik. Standardavviket er beregnet ved Gauss' forplantningslov i Vedlegg B.



Figur 4.1: Plott av regresjonen av $\ln p$ mot $\frac{1}{RT}$ for målte verdier med en usikkerhet på to standardavvik

5 Diskusjon

Fordampningsentalpien til etanol ble, med usikkerhet på to standardavvik, beregnet til å være $44,0 \pm 15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Litteraturverdien på 43 kJ mol^{-1} [4] er inkludert i dette intervallet, noe som tyder på et relativt nøyaktig resultat. Usikkerheten er relativt stor, hvilket kan indikere på dårlig presisjon i avlesningene.

Usikkerhetene fra Gauss forplantningslov (se Tabell B.2) er svært små i forhold til regresjonsavviket, og kan derfor ikke sies å ha påvirket resultatene noe særlig. Dermed kan regresjonsusikkerheten sies å være den dominerende usikkerheten for forsøket. Denne usikkerheten ble bestemt til å være $\pm 4,9 \text{ kJ}$. Ved å studere Figur 4.1 kan en se at det ikke er noen tydelig trend på målingene. Den store usikkerheten skyldes eksperimentelle usikkerheter.

Det store avviket stammer antakeligvis fra unøyaktige avlesninger, grunnet utfordringer med å finne nøyaktig likevektspunkt når væskeneivåene var like. Man kunne sikkert oppnådd bedre resultater med mer nøyaktig og moderne utstyr. Slik at det er kontinuerlig overvåkning av målingene og at hanene hadde vært automatisert.

I beregningene ble en rekke antagelser gjort. Først ble $V_m(l)$ neglisjert slik at $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(g)$. Dette kan gjøres siden gass har mye større molart volum enn væske. Et eksempel på at denne antagelsen er rimelig er vist i Vedlegg C. Etanoldampen ble behandlet som en ideell gass. Dette ble gjort siden det opereres med lavt trykk og lav temperatur. I Vedlegg C blir det vist at 99,6 % av volumendringen under fordampelsen kommer av endring i det molare volumet for gassfasen. Videre ble $\Delta_{\text{vap}}H$ antatt konstant. Dette kan gjøres siden temperaturintervallet vi ser på er så lite at endringen blir neglisjerbar. Alle antakelsene som ble gjort påvirket sluttresultatet lite, og kan anses som gode.

6 Konklusjon

I dette forsøket ble fordampningsentalpien ($\Delta_{\text{vap}}H$) til etanol ved 25°C beregnet ut fra ulike målinger av temperatur og trykk til etanolvæske og etanolvæske i likevekt. Dette ble gjort ved å bruke Gibbs-Duhem ligningen for å relatere endringen i kjemisk potensial til endring i temperatur og trykk. Den beregnede verdien for fordampningsentalpien til etanol ble bestemt til $44,0 \pm 15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, som ikke er langt unna litteraturverdien. Den store usikkerheten kan være en konsekvens av unøyaktige målinger og utfordringer med å finne nøyaktig likevektspunkt mellom væske- og gassfasen.

Referanser

- [1] M. H. S. Kjelstrup, *Fysikalsk Kjemi*. Fagbokforlaget, 2.utgave ed., 2006. s. 216-233.
- [2] H. Aarnes, "Kjemisk potensial." https://snl.no/kjemisk_potensial, 2020. Hentet 16.02.2021.
- [3] K. R. Kristiansen, A. Broggi, and S. Kjelstrup, "Prosjekter i TKJ4162-Fysikalsk kjemi: Kjemisk termodynamikk." https://ntnu.blackboard.com/bbcswebdav/pid-1245242-dt-content-rid-33516461_1/xid-33516461_1.pdf. (Hentet 16.02.2021).
- [4] Wiley, *Aylward, G.H and Finlay, SI Chemical Data 7th ed.* Australia, 2014.
- [5] LibreTexts, "Van der Waal's Constants for Real Gases." https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Atomic_and_Molecular_Properties/A8%3A_van_der_Waal%27s_Constants_for_Real_Gases, 2020. Hentet 18.02.2021.

A Målte verdier og konstanter

I Tabell A.1 vises målte verdier for temperatur og trykk når væskefasen og gassfasen til etanol er i likevekt. I tillegg vises usikkerhetene ved måleutstyrene som er brukt til å finne disse verdiene.

Tabell A.1: Målte verdier for temperatur og trykk, inkludert usikkerhet i måleutstyr.

Måling	Temperatur [°C]	Trykk [mbar]
1	19.5 ± 0.2	57 ± 2
2	22.5 ± 0.2	61 ± 2
3	26.4 ± 0.2	74 ± 2
4	30.3 ± 0.2	105 ± 2
5	34.5 ± 0.2	131 ± 2

Tabell A.2 viser verdier for ulike konstanter brukt i dette eksperimentet.

Tabell A.2: Fysikalske data for etanol og konstanter brukt i beregninger.

Symbol	Verdi	Beskrivelse
$\Delta_{\text{vap}}H^o$	43 kJ mol ⁻¹	Fordampningsentapi for etanol ^[4]
M	46,1 g mol ⁻¹	Molar masse til etanol ^[4]
R	8,314 J mol ⁻¹ K	Gasskonstant ^[4]
ρ	785 g L ⁻¹	Tetthet til etanol ^[4]
a	12,56 bar L ² mol ⁻²	Tiltrekning mellom etanolmolekyler ^[5]
b	0.08710 L mol ⁻¹	Ekskluderer volumet av etanolmolekyler ^[5]

B Feilforplantning

Feilforplantningen i beregningene ble beregnet ved Gauss' feilforplantingslov.

$$s_w = \sqrt{\sum_{i=1}^k \frac{\partial w}{\partial x_i} s_{x_i}} \quad (\text{B.1})$$

Hvor w er en funksjon av variablene x_i , s_w er standardavviket til funksjonen w og s_{x_i} er usikkerheten i målingene av variablene x_i .

Under regresjonen ble det brukt $x = \frac{1}{RT}$ og $y = \ln p$. Ved B.1 ble uttrykkene for standardavvikene i x og y funnet.

$$s_x = \frac{s_T}{RT^2} \quad (\text{B.2})$$

$$s_y = \frac{s_p}{p} \quad (\text{B.3})$$

Standardavvikene for de ulike målingene fra Tabell A.1 er presentert i B.1.

Tabell B.1: x og y-verdier med standardavvik brukt under regresjonen.

Måling	$x = \frac{1}{RT}$ [mol J ⁻¹]	s_x [mol J ⁻¹]	$y = \ln p$	s_y
1	0,000411	0,0000003	2,86	0,04
2	0,000407	0,0000003	2,80	0,03
3	0,000402	0,0000003	2,60	0,03
4	0,000396	0,0000003	2,25	0,019
5	0,000391	0,0000003	2,03	0,015

Ligning 2.11 kan omformes med hensyn på $\Delta_{\text{vap}}H_0$.

$$\Delta_{\text{vap}}H_0 = KRT - RT \ln p \quad (\text{B.4})$$

Ved Gauss forplantningslov, med antakelse om perfekt regresjon for konstantleddet K , kan standardavviket til en måling bestemmes ved ligning B.5.

$$s_{\Delta_{\text{vap}}H_0} = \sqrt{\left(\frac{RT}{p} s_p\right)^2 + (R(K - \ln p) s_T)^2} \quad (\text{B.5})$$

I Tabell B.2 er standardfeilene til $\Delta_{\text{vap}}H_0$ for målingene i Tabell A.1 presentert.

Tabell B.2: Standardavvik i $\Delta_{\text{vap}}H_0$ for målingene i Tabell A.1.

Måling	$s_{\Delta_{\text{vap}}H_0}$ [kJ mol ⁻¹]
1	0.086
2	0.081
3	0.068
4	0.049
5	0.040

C Sjekk av antakelser

Det er brukt flere antagelser i dette eksperimentet. I dette vedlegget sjekkes to av disse antagelsene ved beregning. Først sjekkes antagelsen om at det molare volumet av væske ($V_m(l)$) er mye mindre enn det molare volumet av gass ($V_m(g)$), og deretter antagelsen om at gassen oppfører seg som en ideell gass.

I utregningene i dette vedlegget, blir verdier fra Tabell A.2 brukt.

Det molare volumet

Det molare volumet til etanol i væskefase ($V_m(l)$) er:

$$V_m(l) = \frac{M}{\rho} = \frac{46,1 \text{ g mol}^{-1}}{785 \text{ g L}^{-1}} = 0,587 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{C.1})$$

Det er i tillegg antatt at gassen oppfører seg som en ideell gass, slik at ideell gasslov kan brukes. Dette medfører at det molare volumet for etanol i gassfase ($V_m(g)$) er:

$$V_m(g) = \frac{RT}{p_0} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 24,5 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{C.2})$$

Dermed blir volumendringen under fordampelsen ($\Delta_{\text{vap}}V$):

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_m(g) - V_m(l) = 24,4 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{C.3})$$

Denne antagelsen er dermed ok, ettersom at $V_m(g)$ er mye større enn $V_m(l)$, og $V_m(g)$.

$$\frac{V_m(g)}{\Delta_{\text{vap}}V} = 0,996 \quad (\text{C.4})$$

Ideell gass

Ved beregning kan en sjekke antagelsen om at etanolgassen oppfører seg som en ideell gass. Dette gjøres ved å sammenligne resultatene av det molare volumet, $V_m(g)$, ved bruk av Van der Waals ligning C.5 og ideell gasslov C.6.

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad (\text{C.5})$$

$$PV_m = RT \quad (\text{C.6})$$

Verdier fra første måling i Tabell A.1 brukes for å finne det molare volumet for gass og for væske.

$$(57 \cdot 10^{-3} \text{ bar} + \frac{12,56 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}}{V_m^2})(V_m - 0,8710 \text{ L mol}^{-1}) = 8,314 \cdot 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 292,5 \text{ K} \quad (\text{C.7})$$

I ligning C.7 beregnes det molare volumet ved Van der Waals ligning. Denne løses numerisk og det molare volumet av reell gass blir, $V_m(\text{reell}) = 426,1 \text{ L mol}^{-1}$.

$$V_m = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 292,5 \text{ K}}{5700 \text{ Pa}} = 426,6 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{C.8})$$

Mens ved ideell gasslov beregnes det molare volumet i ligning C.8 til å være $V_m(\text{ideell}) = 426,6 \text{ L mol}^{-1}$.