

## DAMPTRYK AF METHANOL

### Indledning

Formålet er at måle damptrykket for et rent flydende stof som funktion af temperaturen, og heraf bestemme stoffets kogepunkt samt fordampningsenthalpien og fordampningsentropien ved kogepunktet. Herudover testes gyldigheden af Clausius-Claypeyrons ligning.

### Litteratur

- PWA P.W. Atkins: Physical Chemistry, Sixth and Seventh Edition, Oxford University Press 1998 and 2002: Afsnit 1.3, 6.6
- RDG R.D. Goodwin: Methanol Thermodynamic properties From 176 K to 673 K at pressures to 700 Bar. J. Phys. Chem. Ref. Data, **16** (1987)
- NIST NIST Chemistry Webbook.  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

### Problemformulering

I en situation, hvor den flydende fase er i ligevægt med gasfasen, kan stoffets fordampningsentropi beregnes ved hjælp af Clapeyrons ligning, PWA afsnit 6.6.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}S}{\Delta_{vap}V} \quad (1)$$

hvis man dels kender  $\Delta_{vap}V$ , d.v.s. volumenændringen ved fordampning af 1 mol væske, dels damptrykket  $P$  som funktion af temperature  $T$ . Fordampningsentropien kan udtrykkes ved fordampningsenthalpien:

$$\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T} \quad (2)$$

og volumenændringen  $\Delta_{vap}V$  kan omskrives på følgende måde

$$\Delta_{vap}V = V_{m,g} - V_{m,l} = \frac{R \cdot T}{P} \cdot (Z_g - Z_l) = \frac{RT}{P} \cdot (\Delta_{vap}Z) \quad (3)$$

hvor  $Z_g = \frac{P \cdot V_{m,g}}{R \cdot T}$  er kompressionsfaktoren for gasfasen PWA afsnit 1.3, og hvor  $Z_l = \frac{P \cdot V_{m,l}}{R \cdot T}$  er den tilsvarende (lavere) kompressionsfaktor for væskefasen. Når Lign.2 og Lign.3 indsættes i Lign.1, fås

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta_{vap}H}{R \cdot T^2 \cdot \Delta_{vap}Z} \quad (4)$$

eller

$$\frac{d \ln P}{dT^{-1}} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R \cdot \Delta_{vap}Z} \quad (5)$$

en ligning, der ligesom Clapeyrons ligning gælder eksakt.

I Lign.4 indgår såvel  $\Delta_{vap}H$  som  $\Delta_{vap}Z$  med de værdier, der gælder for den pågældende tilstand på damptrykskurven. Vi betragter i det følgende de to størrelser som funktioner af temperaturen. Fordampningsenthalpien aftager normalt fra en forholdsvis høj værdi ved trippelpunktet til værdien 0 ved det kritiske punkt. Kompressionsfaktorændringen  $\Delta_{vap}Z$  falder fra lidt under 1 ved trippelpunktet til 0 ved det kritiske punkt. Derimod varieret forholdet mellem de to størrelser som vi kaldet  $f(T)$  meget mindre. Vi omskriver Lign.5 til det eksakte udtryk

$$-R \cdot \frac{d \ln P}{dT^{-1}} = \frac{\Delta_{vap}H}{\Delta_{vap}Z} = f(T) \quad (6)$$

Clausius-Clapeyron approximationen svarer til at  $Z_l$  negligeres sammenlignet med  $Z_g$ , der identificeres med værdien for en ideal gas således at  $Z_g = 1$ . I denne approksimation får vi

$$-R \cdot \frac{d \ln P}{dT^{-1}} = \Delta_{vap}H \quad (7)$$

Ved måling af damptrykket som funktion af temperaturen bruges denne ligning ofte til måling af  $\Delta_{vap}H$ .

En bedre bestemmelse af  $\Delta_{vap}H$  ud fra måling af  $p, T$  data langs damptrykskurven kan man imidlertid få ved at også at måle  $Z_l$  og  $Z_g$  som funktion af temperaturen og bruge den mere nøjagtige Lign.5 til bestemmelse af  $\Delta_{vap}H$ . En god repræsentation af de eksperimentelle data fås ved at beregne talsættet  $(T^{-1}, \ln(\frac{p}{1013.25hPa}))$  for hvert datapunkt og fitte det til et andengradspolynomium i den reciprokke temperatur

$$g(T) = c_0 + \frac{c_1}{T} + \frac{c_2}{T^2} \quad (8)$$

ved mindste kvadraters metode. De eksperimentelle data kan rekonstrueres ud fra værdierne af  $c_0, c_1$  og  $c_2$ .

Stoffets kogepunkt  $T_b$  defineres som den temperatur, hvor damptrykket  $P$  bliver lig med normaltrykket således at  $\ln(\frac{P}{1013.25hPa}) = 0$ . Værdien af  $T_b$  kan derfor findes som den positive rod i det andengradspolynomium, der fremkommer ved at multiplicere Lign.8 igennem med  $T^2$ . Ved løsning af denne ligning findes  $T_b$ .  $f(T_b)$  kan beregnes ud fra Lign.6 ved at differentiere Lign.8 med  $\frac{1}{T}$  og man får

$$T_b = \frac{-c_1 + \sqrt{c_1^2 - 4 \cdot c_0 \cdot c_2}}{2 \cdot c_0} \quad \text{og} \quad f(T_b) = R\sqrt{c_1^2 - 4 \cdot c_0 \cdot c_2} \quad (9)$$

Bemærk at  $c_1 < 0$  da damptrykket vokser med voksende temperatur.

Fordampningsenthalpien i kogepunktet kan ved hjælp af Lign.5 findes ved multiplikation med kompressionsfaktorændringen i kogepunktet. I artiklen RDG kan man i Tabel 16 finde værdier baseret på eksperimentelle data for  $Z_l$  og  $Z_g$  langs damptrykkurven. Nedenfor gives et lille uddrag af artiklens Tabel 16.

Kompressionsfaktor for flydende og gasformig methanol langs damptrykkurven			
$\frac{T}{K}$	$\frac{P}{hPa}$	$Z_l$	$Z_g$
330.0	743.43	0.00115	0.95342
335.0	911.40	0.00140	0.94900
340.0	1109.89	0.00169	0.94418
345.0	1343.03	0.00203	0.93894

Værdien af  $\Delta_{vap}Z(T_b)$  kan findes ved interpolation i denne tabel.

Fordampningsentropien ved kogepunktet kan beregnes ud fra

$$\Delta_{vap}S(P^\ominus) \simeq \Delta_{vap}S(T_b) = \frac{\Delta_{vap}H(T_b)}{T_b} \quad (10)$$

## Den eksperimentelle fremgangsmåde

1. **Sikkerhed** Når kolben evakueres eller er evakueret skal der bruges sikkerhedsbriller. Under forsøget anvendes en varmekappe der bliver ca. 80° varm. Brugt methanol hældes i en affaldsdunk.
2. **Apparatur** Målecellen er en rundbundet kolbe med tre slib. I slibet til venstre sidder en termoføler. I slibet til højre sidder en tryktransducer omgivet af en varmekappe. Under hele forsøget skal der være tændt for varmekappen for at undgå kondensation af metanol på tryktransducerens membran. I det midterste slib sidder forbindelsen til vakuumpumpen. Termostateringen af kolben sker gennem en aluminiumklods anbragt på en regulerbar varmeplade. Kolben kan køles med en glasskål med isvand. Når man bruger skålen med isvand, skal der anbringes en korkplade mellem glasskålen og varmepladen for at undgå at glasskålen springer, hvis den anbringes direkte på en ophedet varmeplade. For at få god varmekontakt fyldes vand mellem kolben og aluminiumsklodsens. Ved forsøgets start befinder aluminiumklodsens sig i en køletaske med is. Vakuumpumpen tændes og slukkes med en afbryder der sidder på siden af pumpen. Man må kun slukke for pumpen, når glashanen er åben. Derved undgås tilbageslag af motorolie. Termoføleren og tryktransduceren er forbundet til en Labpro dataopsamlingsenhed, der styres fra en datamat.
3. **Styringsprogram** Styringsdatamaten er udstyret med et Linux operativsystem. Forsøget startes ved at logge ind på konto `kemigfx`. Skift til kataloget `kemigfx/øvelse4` og kørs programmet `damp` ved at skrive `./damp`. Aktiver højre vindue med musen. Programmet kan køre i tre modes der vælges med TAB tasten. Experiment, Calibration and Leaktest. Kommandoer skrives på `command:` linien og afsluttes med RET tasten.

4. **Calibration** For at udnytte denne funktion udskiftes termoføleren med en reference trykmåler. Kalibrering foregår ved åbne vakuumhanen så trykket bliver omkring 1000 mbar. Det aflæste tryk indtastes på kommandolinien f.eks. 1000 mb. Der ventes på udskriften `ready`. Med brug af vakuumpumpen ændres trykket til 0-5 mbar. Det nye tryk indtastes som før. Når udskriften `ready` vises er to punkts kalibreringen afsluttet. Kommandoen `savecal` gemmer de seneste kalibreringskonstanter på disken. Husk at udskifte reference trykmåleren med termoføleren efter kalibreringen.
5. **Leaktest** Kolben pumpes indtil trykket er så lavt som muligt og afspærres med vakuumhanen. Med TAB tasten vælges Leaktest. I det venstre vindue vises løbende målinger af trykket og en linie, der svarer til en trykstigning på 1mbar/min. Leakstesten er afsluttet, når man har konstateret at hældningen på målingerne er mindre end 1 mbar linie. Noter hældningen
6. **Experiment** Der hældes 50 ml methanol (måleglas) i kolben gennem det midterste slib, og der ilægges en omrørings magnet. Kolben køles med et isbad. Magnetomrøreren startes. Når methanolen's temperatur er kommet ned omkring 0°C, evakueres kolben. Dette gøres over flere omgange, dog højst 10s ad gangen. Pas på at metanolen ikke koger for kraftigt. Trykket skal komme ned på 46 mbar. Når man ikke kan få trykket længere ned, er al atmosfærisk luft fjernet. Herefter skiftes isvandet ud med aluminiumsklods (gem isvandet til senere brug). Den del af kolben, der rager op over aluminiumsklods, pakkes ind i vat og alufolie; hullet foroven i varmekappen skal også have noget vat. Herefter skrives `start` på kommandolinien, og sammenhørende værdier af tryk og temperatur opsamles. Der tændes for varmepladen, temperaturvælgeren sættes til ca 40°C. Hastigheden for temperaturstigningen vises i et felt i højre vindue. Varmetilførselen reguleres så temperaturstigningen er mellem 0.5 K/min og 1 K/min. Når trykket er nået 1 bar, afbrydes forsøget ved, at der skrives `end` på kommandolinien. Varmepladen slukkes, og aluminiumsklods sænkes ned med hævebordet. Aluminiumsklods sættes til afkøling - først i koldt vand, dernæst i isen i termotasken. Kolben køles med isbadet. Når temperaturen er under stuetemperatur åbnes vakuumhanen, så trykket udlignes. Methanolen hældes i en affaldsdunk (pas på magneten) og kolben hænges til tørre. De eksperimentelle data er gemt i filen `dampdata`. Kopier indholdet af denne fil til en ny fil, så det ikke forsvinder.

En opløsning med en kendt massebrøk af urinstof fremstilles. Hertil kan en 3 decimalers vægt bruges. Først afvejes ca. 2.2g urinstof nøjagtigt i en Erlenmeyer kolbe med slib. Dernæst tilsættes 50ml methanol (måleglas), og man vejer det hele nøjagtigt. Man tager en ren og tør rundbundet kolbe og vejer den (3-decimalers vægt) med magnet og korkring. Massen noteres. Opløsningen af urinstof tilsættes, og man vejer igen. Herefter gentages proceduren for måling af  $(T, P)$  data for ren methanol. Til sidst vejes kolben med opløsning, magnet og korkring igen. Herved kan man finde hvor meget molbrøken af urinstof er steget som følge af den lille mængde methanol, der koger af ved den indledende evakuering af kolben. Denne kolbe skal rengøres, inden den hænges til tørre.

7. **Databehandling** Datasættene overføres med programmet `scp` til en konto på kemiserveren hvorfra alle beregninger udføres. I datafilen findes første og sidste punkt for  $(T, P)$  datasættet. Datasættene  $\ln(P/1013.25)$ ,  $T^{-1}$  fittes til udtrykket i Lign.7.

Beregningerne til øvelsen kan foregå på følgende måde:

1. Flyt datafilen til studenterserveren med kommandoen  
`scp dampdata<xx> <login>@fys.ku.dk:` her er `<xx>` det løbenummer jeres datafil har fået og `<login>` jeres login på studenterserveren. Programmet beder om password bekræftelse på overførselen
2. Log ind på studenterserveren med kommandoen  
`ssh -l <login> -X fys.ku.dk` Programmet beder om password. Kommandoen `ls` skriver en liste over jeres egne datafiler. Datafilen på studenterserveren hedder `dampdata<xx>` .
3. Hvis i vil hente filen fra jeres hjemmedatamat for at kunne lave beregningerne der, er det nemmest at lægge filen i et katalog med navnet `public_html` I kan så hente filen med en web-browser ved at logge ind på `www.fys.ku.dk/~<login>` , aktivere filen med musen og gemme den på hjemmedatamaten med en `save as` kommando.
4. Tegning og fit af data til model udføres f.eks med programmet `gnuplot` (se appendiks 1 og find mere hjælp på kursushjemmesiden), `xmgrace` eller `Mathematica`

## Rapporten

1. Udled udtrykkene i Lign.9
2. Lav tegninger af  $P(T)$  og  $f(T)$  for begge forsøg og vis fit med nulte, første og anden grads polynomium til  $(P, T)$  datasættene. Er bestemmelsen af  $c_2$  signifikant?
3. Beregn  $T_b, f(T_b), \Delta_{vap}H(T_b), \Delta_{vap}S(T_b)$  for begge forsøg. Diskuter værdierne og kommenter forskellene mellem de to forsøg.
4. Beregn  $\Delta_{vap}^\ominus S$  og sammenlign den med den værdi man får ved at bruge Troutons regel (Se PWA).
5. Tegn en kurve over damptrykket af urinstofopløsningen ved at bruge damptrykkene for ren methanol og Raoult's lov  $P = x_M P_M^*$  og sammenlign den med den målte kurve for urinstofopløsningen.

## Appendiks 1.

Forslag til procedure ved databehandlingen.

1. Datafilen kopieres til en ny fil `<file>` med kommandoen `cp dampdataxx dampdatayy` Overflødige data (fra kalibreringerne og fra læktesten) fjernes interaktivt f.eks. med et af programmerne `nedit` eller `emacs`.

2. Alternativt kan de overflødige data fjernes med programmet `awk`, der læser indatavfilen linie for linie og udskriver en ny fil i overensstemmelse med den opskrift, der er angivet mellem de to krøllede parenteser. For eksempel vil kommandoen
- ```
awk '{if ($1>1000 && $1<3000) print}' < dampdataxx > dampdatayy
```
- lave en ny fil med navnet `dampdatayy`, men `awk` udskriver kun de linier, der er indsamlet mellem 1000s og 3000s. `$1` henviser til de tal der står i kolonne 1.

3. Med et referencetryk på 1013.25 mb kan et fit til den simple model nu foretages med `gnuplot` kommandoen
- ```
fit c0+c1*x '<file>' u (1/($3+273.15)):(log($2/1013.25)) via c0,c1
```
- Denne kommando fitter en lineær model  $c_0 + c_1 * x$  til transformerede eksperimentelle data  $x, y$ . I modeludtrykket angives den uafhængige variabel som  $x$  og de parametre der skal varieres angives til slut efter `via`. Transformstionen af de eksperimentelle datapunkter angives ved den konstruktion der følger `u`. Som  $x$  værdier bruges den reciprokke temperatur i kelvingrader som findes ud fra temperaturen i celsiusgrader fra kolonne 2 i datafilen (angivet ved `$2`). Som  $y$  værdier bruges logaritmen af trykket i mbar fra kolonne 3 (angivet ved `$3` divideret med standardtrykket. Inden kaldet af `fit` kommandoen skal `c0` og `c1` have nogen startværdier ved f.eks. at skrive `c0 = 1` og `c1 = 2`. Resultatet af kommandoen `fit` udskrives på skærmen og i enden af logfilen `fit.log` som kan udskrives på en printer med kommandoen `lpr -P<printernavn> fit.log`. Logfilen renses nemmest ved kommandoen
- ```
rm fit.log
```

Tegning af fittet model og data kan foretages med kommandoen

```
plot c0+c1*x, '<file>' u (1/($3+273.15)):(log($2/1013.25))
```

Hvis fittet går galt er det normalt fordi startgættene på `c0` og `c1` har været for dårlige. Prøv i så fald at vælge startgættene mere omhyggeligt

4. Den reciprokke værdi af normalkogepunktet  $1/T_b$  kan findes som den værdi af  $1/T_b$  hvor  $c_0 + c_1 * x = 0$ .
5. Fit og plot med brug af højere ordens approksimationer kan foretages med analoge `gnuplot` kommandoer.