Physikalisches Praktikum



Versuch 8

Dampfdruck von Wasser

Name: **Johannes Dörr** Gruppe: 3

Oliver Schönborn Datum: 12.06.2006

Assistent: Katharina Lesch testiert:

1 Einleitung

Jeder Stoff hat drei (klassische) Aggregatzustände, die feste, die flüssige und die gasförmige Phase. Oft betrachten oder verwenden wir in Experimenten Stoffe, die einheitlich einen Aggregatzustand annehmen, jedoch können in einem abgeschlossenen System zwei, teilweise sogar drei Phasen nebeneinander existieren. Gibt es neben dem Gas noch die flüssige Phase, so bezeichnet man das Gas als Dampf. Der Dampfdruck, mit dem wir uns in diesem Versuch beschäftigen, ist also nichts anderes als der Gasdruck in einem mehrphasigen System.

2 Theorie

2.1 Die Van-Der-Waals-Gleichung

Bisher beschäftigten wir uns bei der Betrachtung von Gasen mit dem Modell der idealen Gasen und dem idealen Gasgesetz, nach dem sich diese idealen Gase verhalten:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad . \tag{1}$$

Mit dem Druck p, Volumen V, der Stoffmenge n, der Temperatur T und R, der idealen Gaskonstante.

In diesem einfachsten Modell eines Gases gibt es keine Wechselwirkung der weit distanzierten Atome untereinander, das Modell eines solchen Stoffes ist völlig elastisch und stets gasförmig. Da der Abstand der Atome gegen den Atomradius sehr groß ist, wird das Eigenvolumen der Atome vernachlässigt. Das Modell eines idealen Gases ist somit eine eher theoretische Überlegung und es versagt, sobald Wechselwirkung und Atomvolumen nicht mehr vernachlässigbar sind. Man spricht hier also von realen Gasen. Das ideale Gasgesetz muss somit für das Verhalten eines reellen Gases unter bestimmten Bedingungen modifiziert werden. Da in der idealen Gasgleichung das Eigenvolumen der Moleküle vernachlässigt wird, ist das Volumen idealer Gaser kleiner als das Volumen reeller Gase ($V_{ideal} < V_{real}$). Die Betrachtung der Intermolekularen Kräfte innerhalb realer Gase, Kräfte, die über elastische Stöße idealer Gase hinaus gehen, führt zur Beobachtung, dass, vor allem bei hohem Druck, der Gasdruck eines idealen Gases größer ist als der eines realen Gases ($p_{ideal} > p_{real}$). Auch aufgrund der Tatsache, dass ideale Gase stets gasförmig sind, also trotz Komprimierung oder Kühlung niemals in eine andere Phase übergehen können, ist eine Modifikation des idealen Gasgesetzes nötig. Die Van-der-Waals-Gleichung resultiert aus dem Modell eines Gases aus starren Kugeln mit anziehender Dipol-Wechselwirkung. Folgende Modifikationen sind deshalb notwendig:

$$p_{real} + \frac{a}{V_M^2} = p_{ideal}, \tag{2}$$

$$V_{real} - n \cdot b = V_{ideal} . (3)$$

A und b sind hierbei Stoffabhängige (zumeist experimentell bestimmte) Konstanten, wobei a ein Maß für den Binnendruck und b ein Maß fürs Eigenvolumen ist. Setzt man die genannten Modifikationen in die ideale Gasgleichung $pV_M = RT$ ein (für ein Mol, V_M ist das molare Volumen), so erhält man die Van-der-Waals-Gleichung für reale Gase:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T \ . \tag{4}$$

2.2 Die Maxwellsche Gerade

Mit der Van-der-Waals-Gleichung ergibt sich für die Isotherme folgendes p-V-Diagramm:

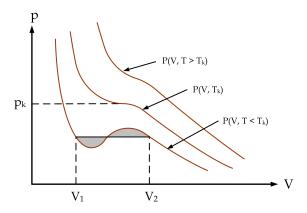


Figure 1: Isothermen der Van-der-Vaals-Gleichung und Maxwell'sche Gerade

Während die Isotherme des Idealen Gasgesetzes eine Hyperbel darstellen, weichen die Isotherme der Van-der-Waals gleichung mit abnehmender Temperatur immer mehr von dieser Hyperbel ab. Unterhalb der kritischen Temperatur (T_k) hat die Kurve jeweils ein definiertes Minimum und ein Maximum. Aufgrund der Stetigkeit der Kurve folgt aber nun, dass man einen bestimmten Druck bei unterschiedlichen Temperaturen annehmen könnte, woraus sich ein perpetum mobile 2. Art konstruieren ließe. Dies jedoch steht im Widerspruch zum 2.

Hauptsatz der Thermodynamik. In der Formulierung von Max Planck besagt er:

"Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts Weiteres leistet als die Abkühlung eines Körpers und das Anheben einer Last."

Der zweite Hauptsatz der Thermondynamik schließt die Existenz eines perpetum mobiles 2. Art also aus. Den Widerspruch behebt Maxwell mit der nach ihm benannten Geraden. Diese muss parallel zur Abszisse so verlaufen, dass die eingeschlossenen Flächenstücke gleich groß sind (im Diagramm gekennzeichnet). Dieses Druckplateau repräsentieren den Dampfdruck (auch Sättigungsdampfdruck genannt). Am Diagramm erkennt man, dass dieser charakteristische Druck von Isothermen mit der Temperatur ebenfalls ansteigt. Demnach verflüssigt sich das Gas zwischen den Punkten P_1 und P_2 . Oberhalb der kritischen Temperatur T_k allerdings kann keine flüssige Phase mehr stationär existieren, in diesem Bereich weisen die Van-der-Waals-Isothermen jedoch auch keine Extrema mehr auf, demzufolge müssen sie auch nicht durch die Maxwellsche Gerade korrigiert werden. Bei T_k weist die Van-der-Waals-Isotherme gerade einen Sattelpunkt auf. Während sich hier, beim Verdampfen im geschlossenen Gefäß ein Gleichgewichtszustand einstellt und pro Zeiteinheit gleich viele Teilchen die Flüssigkeit verlassen und vom Gas wieder in die Flüssigkeit eintreten, es also genau zum genannten Sättigungsdampfdruck kommt, so passiert dies beim Verdunsten nicht, da die Teilchen dem offenen Gefäß (nicht abgeschlossenes System) entweichen, ein Gleichgewicht kann sich hier demnach nicht einstellen.

2.3 Carnot'scher Kreisprozess

Der Carnot'sche Kreisprozess ist eine theoretisches Überlegung, bei dem ein ideales Gas zwei isotherme und zwei adiabatische Zustandsänderungen durchführt, wie folgt. Zunächst befindet sich das Gas im Zustand $Z1(V_1, p_1, T_1)$ mit den drei charakterisierenden Zustandsgrößen Volumen V, Druck p und Termperatur T.

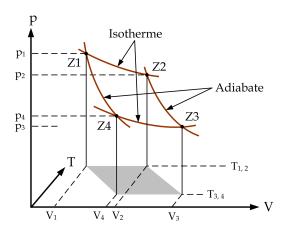


Figure 2: Carnot'scher Kreisprozess

Der Wechsel $Z1 \to Z2$ ist isotherm, die Temperatur bleibt also konstant. Aus diesem Grund muss dem System die Energie ΔQ in Form von Wärme zugeführt werden, da das Gas Ausdehnungsarbeit leisten soll. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \tag{5}$$

 $(\Delta U$: innere Energie des Systems, ΔQ : von außen zugeführt Wärmeenergie, ΔW : mechanische Energie) gilt

demnach:

$$\Delta Q_{Z1 \to Z2} = -\Delta W_{Z1 \to Z2} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV ,$$
 (6)

denn die Temperatur bleibt konstant, also $\Delta U = 0$. Das Minuszeichen macht deutlich, dass die Wärmeenergie zugeführt wird (positiv) und mechanische Energie frei wird (negativ). Das Integral können wir mit der idealen Gasgleichung für die Stoffmenge 1mol weiter umformen:

$$-\Delta W_{Z1\to Z2} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -R \cdot T_{1,2} \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$
 (7)

$$= -R \cdot T_{1,2} \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R \cdot T_{1,2} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} . \tag{8}$$

Beim adiabatischen Übergang $Z2 \to Z3$ wird keine Energie zugeführt $\Delta Q = 0$, jedoch weiter ausgedehnt, also mechanische Energie nach außen abgegeben. Dass also Energie das System verlässt, äußert sich an der Abnahme der Temperatur des Systems auf $T_3 < T_{1,2}$, denn die innere Energie U nimmt ab:

$$\Delta U_{Z2\to Z3} = \Delta W_{Z2\to Z3} . (9)$$

Der isotherme Prozess $Z3 \to Z4$ ist analog zum ersten Schritt. Das Volumen wird verkleinert, wobei jedoch die Temperatur konstant bleibt. Die Energie muss also in Form von Wärme nach außen abgeführt werden.

$$\Delta W_{Z3\to Z4} = \int_{V_3}^{V_4} p \cdot dV = R \cdot T_{3,4} \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} = -\Delta Q_{Z3\to Z4} . \tag{10}$$

Schritt $Z4 \to Z1$ verhält sich analog zum zweiten Prozess. Die aufgewendete mechanische Energie bleibt im System und führt zu einer Erwärmung, also zu einer Zunahme der inneren Energie.

Da die die Beträge der in $Z2 \to Z3$ und $Z4 \to Z1$ geleisteten Arbeit gleich sind, sich also ausgleichen, kann nur durch beiden isothermen Prozesse Energie aus dem System abgegeben werden. Diese ist die Summe der in Schritt $Z1 \to Z2$ aufgenommene und in $Z3 \to Z4$ abgegebene mechanische Energie:

$$\Delta W = \Delta W_{Z1 \to Z2} + \Delta W_{Z3 \to Z4} \tag{11}$$

$$= R \cdot T_{1,2} \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} + \underbrace{R \cdot T_{3,4} \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}_{(12)}.$$

Bei den adiabatischen Vorgängen $Z2 \to Z3$ und $Z4 \to Z1$ gilt mit der Poissonschen Gleichung (κ : Adiabatenindex):

$$T_{1,2} \cdot V_2^{\kappa - 1} = T_{3,4} \cdot V_3^{\kappa - 1}$$

$$T_{1,2} \cdot V_4^{\kappa - 1} = T_{3,4} \cdot V_1^{\kappa - 1} ,$$

$$(13)$$

$$T_{1,2} \cdot V_4^{\kappa - 1} = T_{3,4} \cdot V_1^{\kappa - 1} , \qquad (14)$$

woraus folgt:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \implies \ln \frac{V_3}{V_4} = -\ln \frac{V_1}{V_2} \ . \tag{15}$$

Damit ergibt sich dann für die mechanische Netto-Energie:

$$\Delta W = R \cdot (T_{1,2} - T_{3,4}) \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \ . \tag{16}$$

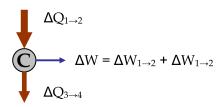


Figure 3: Schema einer Carnot-Maschine

Eine Apperatur, die nach dem beschriebenen Prinzip arbeitet, nennt man Carnot-Maschine. Sie wandelt die zugeführte Wärmeenergie Q in mechanische Energie W um. Die Wärmeenergie $\Delta Q_{Z3\to Z4}$, die in Schritt $Z3\to Z4$ durch die Kompression entsteht, wird nach außen abgegeben und geht somit "verloren". Es ist also offensichtlich, dass nicht die gesamte in Schritt $Z1\to Z2$ eingebrachte Wärmeenergie $\Delta Q_{Z1\to Z2}$ in mechanische Energie umgewandelt wird, sondern ein bestimmter Teil, nämlich der eben angesprochene, ungenutzt bleibt. Der Wirkungsgrad η so einer Maschine gibt Auskunft darüber, wie stark dieser Verlust ist bzw. wie effektiv umgewandelt wird, und ist folgendermaßen definiert:

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_{Z1 \to Z2}} \right| .$$
(17)

Der konkrete Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine ergibt sich demnach aus:

$$\eta = \frac{R \cdot (T_{1,2} - T_{3,4}) \cdot \ln(V_1/V_2)}{R \cdot T_{1,2} \cdot \ln(V_1/V_2)} \ . \tag{18}$$

2.4 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Mit Hilfe des Konstrukts des Carnot'schen Kreisprozesses lässt sich nun die Clausius-Clapeyron-Gleichung herleiten, die Auskunft über das Verhältnis zwischen Dampfdruck und Temperatur gibt.

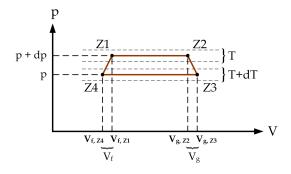


Figure 4: Carnot'scher Kreisprozess zur Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

Betrachten wir einen Zyliner mit Kolben, in dem ein Gas abwechselnd verdampft und wieder kondensiert. Die Temperatur ändert sich dabei um dT, die Ausgangstemperatur nennen wir T. Mit dem Druck p verfahren wir analog. Im Zustand Z1 sei der gesamte Inhalt im flüssigen Zustand und habe das Volumen V_f . Durch Erwärmung, also Aufnahme von Wärmeenergie, dehnt sich die Flüssigkeit aus, verdampft vollständig und erreicht damit den Zustand Z2 mit dem Volumen V_g . Die abgegebene mechanische Arbeit bei der Ausdehnung ergibt sich aus:

$$-\Delta W_{Z1\to Z2} = (p+dp)\cdot (V_g - V_f) . \tag{19}$$

Nun wird beim adiabatische Übergang in Zustand Z3 die Temperatur um dT abgesenkt und das Volumen verringert, wobei das Gas nicht kondensiert. Danach wird durch Bewegen des Kolbens die mechanische Energie

$$\Delta W_{Z3\to Z4} = p \cdot (V_q - V_f) \tag{20}$$

dem System übergeben. Dabei handelt es sich um eine Näherung für kleine dT, bei der wir annehmen, dass sich die beiden Volumina der jeweils gleichen Agregatzustände nur geringfügig unterscheiden und somit gilt: $V_{g,Z2} = V_{g,Z3}$ und $V_{f,Z1} = V_{f,Z4}$. Schließlich wird der gesamte Prozess durch Erwärmen der Flüssigkeit um dT beendet, also Zustand Z1 erreicht. Die Arbeit, die das Gas bei diesem Vorgang verrichtet, ist:

$$-\Delta W = -\Delta W_{Z1 \to Z2} - \Delta W_{Z3 \to Z4} = (p) \cdot (V_q - V_f) . \tag{21}$$

Mit dem Wirkungsgrad eines Carnot'schen Prozesses erhält man nun für die Verdampfungswärme Λ_V :

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_{Z1 \to Z2}} = \frac{dp \cdot (V_g - V_f)}{\Lambda_V} = \frac{dT}{T + dT} \approx \frac{dT}{T}$$
 (22)

$$\Lambda_V = T \cdot \frac{dp}{dT} \cdot (V_g - V_f) . \tag{23}$$

2.5 Dampfdruckkurve

Mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung kann nun die Dampfdruckkurve hergeleitet werden. Im Allgemeinen ist das Volumen eines Stoffes im gasförmigen Zustand wesentlich größer als im flüssigen: $V_g \gg V_f$. Damit folgt aus (23):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_V}{V_g \cdot T} \,. \tag{24}$$

Mit dem idealen Gasgesetz folgt für 1mol (R: Gaskonstante):

$$p \cdot V_g = R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad V_g = \frac{R \cdot T}{n}$$
 (25)

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_V \cdot p}{R \cdot T^2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Lambda_V}{R \cdot T^2} \cdot dT \ . \tag{26}$$

Integration mit der Annahme, dass Λ_V nur wenig von T abhängt, ergibt:

$$\int_{p(T_0)}^{p(T)} \frac{1}{p} \cdot dp = \frac{\Lambda_V}{R} \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{1}{T^2} dT$$
(27)

$$\Rightarrow \ln \frac{p(T)}{p(0)} = \frac{\Lambda_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T}\right) \tag{28}$$

$$\Rightarrow p(T) = p(0) \cdot \exp\left[\frac{\Lambda_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T(0)} - \frac{1}{T}\right)\right]. \tag{29}$$

Die Formel gibt an, welcher Sättingungsdampfdruck $p_S = p(T)$ sich bei einer bestimmten Temperatur T einstellt. $T_0 = T(0)$ ist die Siedetemperatur beim Druck $p(0) = p_0$, Λ_V die Verdampfungswärme des Stoffs.

2.6 Das Widerstandsthermometer

Ein Widerstandsthermometer ist ein Thermometer, dass die Temperatur nicht über die Ausdehnung eines bestimmten Stoffes, sondern über die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit, d.h. seinen elektrischen Widerstand bestimmt. Im Versuch wird ein Pt1000 Widerstandsthermometer verwendet. Pt1000 bezeichnet hierbei ein Gerät, dessen Messfühler aus reinem Plantin besteht und bei der Temperatur von $0^{\circ}C$ einen Widerstand von 1000Ω hat. Bei steigender Temperatur $(\vartheta > 0^{\circ}C)$ steigt auch der Widerstand R nach der folgenden Formel an:

$$R(\vartheta) = R_0 \cdot (1 - A\vartheta + B\vartheta^2) \ . \tag{30}$$

Die Koeffizienten betragen dabei für Pt: $A = 3{,}9083 \cdot 10^{-3} \,^{\circ}C^{-1}$ und $B = -5{,}775 \cdot 10^{-7} \,^{\circ}C^{-2}$. Der aktuelle Widerstand wird über eine Konstantstromquelle und Spannungsmessung über einen Messverstärker ermittelt und ausgegeben.

3 Durchführung

Die Geräte sind zu Beginn des Versuchs schon fertig aufgebaut und damit ohne weitere Maßnahmen wie etwa Eichung sofort betriebsbereit.

Die Heizplatte wird eingeschaltet, was eine Erwärmung des mit Wasser gefüllten Kolbens zur Folge hat. Nun wird die Druckänderung als Funktion der Temperatur p(T) am Manometer abgelesen, da dieses jedoch nur eine grobe Skala hat, empfiehlt es sich, jeweils die Temperatur zu einfacher ablesbaren Druckeinstellungen zu notieren, d.h., auf bestimmte Fixpunkte auf dem Manometer zu achten, beispielsweise ganze oder halbe Skaleneinteilungen, um bei erreichen dieser Fixpunkte einfach den dazugehörigen Widerstand abzulesen.

Bei Erreichen von 1900Ω ($240^{\circ}C$) oder 45bar (je nachdem, was früher eintritt), wird die Heizplaltte abgeschaltet und die Messung für die Abkühlung des Kolbens wiederholt.

4 Auswertung

4.1 Verdampfungswärme des Wassers

Für die Berechnung der Verdampfungswärme Λ_V des Wassers formen wir zunächst um:

$$p_S(T) = p_0 \cdot \exp\left[\frac{\Lambda_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\Rightarrow \ln(p_S) = \ln(p_0) + \frac{\Lambda_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow \ln(p_S) = \ln(p_0) + \left(\frac{\Lambda_V}{T_0 \cdot R} - \frac{\Lambda_V}{T \cdot R}\right).$$

Mit $m = \frac{\Lambda_V}{R}$ und $b = \frac{m}{T_0} + \ln(p_0)$ folgt schließlich:

$$\ln(p_S) = -m \cdot \frac{1}{T} + b \quad .$$

In Abbildung 5 und 6 ist der Logarithmus des Dampfdrucks p_S in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur T aufgetragen. Durch lineare Regression erhalten wir die Steigung und den Y-Achsenabschnitt dieser Geraden, die wie oben hergeleitet m bzw. b entsprechen. Aus den beiden Messungen beim Erwärmen bzw. Abkühlen erhalten als Mittelwert für diese Werte:

$$m = 3940,398(34,55)$$

 $b = 22,75(7)$.

Durch Multiplizieren von m mit der Gaskonstante $R=8,31JK^{-1}mol^{-1}$ ergibt sich für die molare Verdampfungswärme Λ_V :

$$\Lambda_V = 32745(287) \ Jmol^{-1}$$

wobei sich der angegebene Fehler aus $\sigma_{\Lambda} = R \cdot \sigma_m$ ergibt.

Der Literaturwert der Verdampfungswärme von Wasser beträgt $\Lambda_V = 40624 \ J/mol$. Daraus ergibt sich für unser Ergebnis eine Abweichung von 19%.

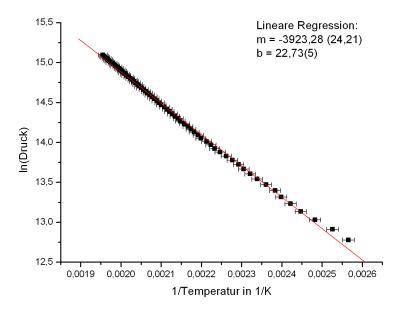


Figure 5: Erwärmungskurve des Dampfdruckes (Arrheniusplot: f(1/Temp.) = ln(Druck)

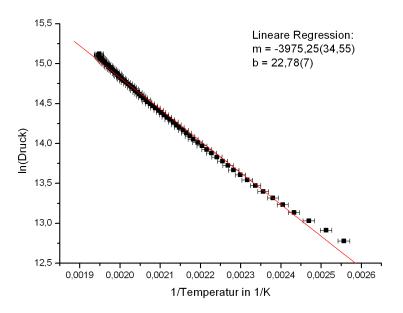


Figure 6: Abkühlkurve des Dampfdruckes (Arrheniusplot: f(1/Temp.) = ln(Druck)

4.2 Siedetemperatur des Wassers

Aus der obigen Definition

$$b = \frac{m}{T_0} + \ln(p_0)$$

folgt für die Temperatur:

$$T_0 = \frac{m}{b - \ln(p_0)} .$$

Mit $p_0 = 1013hPa$, also bei Normaldruck, ergibt sich dann für die Siedetemperatur:

$$T_0 = 354,37(31,43) \ K = 81,22(31,43)^{\circ} C$$

Der Fehler ergibt sich aus:
$$\sigma_T = \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{b - \ln(p_0)}\right)^2 + \left(m \cdot (b - \ln(p_0))^{-2}\right)^2}$$
.

Der Siedepunkt liegt bei Normaldruck bei $100^{\circ}C$, unser errechneter Wert weist also eine Abweichung von 19% auf.

4.3 Dampfdruck des Wassers bei 0°C

Diesmal formen wir nach p_0 um:

$$\ln(p) = b - \frac{m}{T}$$

$$\Rightarrow p = \exp(b - \frac{m}{T}) .$$

Der Fehler errechnet sich dann aus:

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_b^2 + \left(\frac{\sigma_m}{T}\right)^2}$$
.

Für den Druck bei der Temperatur $T=0^{\circ}C=273,15K$ ergibt sich dann:

$$p = 4122,58(22,75) Pa$$

Verglichen mit dem Literaturwert von $p = 2330 \ Pa$ ergibt sich eine Abweichung von 43%.

5 Diskussion

Der in diesem Versuch vorliegende Fehler ist unserer Ansicht nach relativ schwer zu erklären und kann mit der Einwirkung des Praktikanten auf den Versuchsaufbau wenig zu tun haben. Da der Praktikant nichts weiter tut, als die Apparatur ein- und auszuschalten, um anschließend eine Reihe von Werten abzulesen, kann durch ihn also nur ein Ablesefehler in die Messung mit eingehen. Dieser kann zwar durch die Schwierigkeit beim Ablesen der eher ungenauen Skaleneinteilung des Manometers größer sein als gewöhnliche Ablesefehler, jedoch kann es nicht der einzige Fehler sein. Da der Versuchsaufbau nicht etwa wie bei einigen anderen Versuchen in großem Maße von Geräuschen oder Vibrationen verfälscht wird, ist also auch dieser Faktor auzuschließen.

Es muss also die Apparatur sein, die diesen Fehler, der in der Tat größer ausfällt als erwartet, verursacht. Ob die Geräte veraltet oder schlecht geeicht sind, ist im Nachhinein schwer zu sagen.