Praktikumsprotokoll

Versuch Nr. 203
Die Dampfdruckkurve

Frank Hommes
und
Kilian Klug

Durchgeführt am:
21 Oktober 2003

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Theorie **3**
2.1 Theoretische Hintergründe und Grundlagen 3
2.2 Physikalische Gesetze 4

3 Messapparatur und Messvorgang **5**
3.1 Versuchsaufbau 5
3.1.1 Niederdruck 5
3.1.2 Hochdruck 6
3.2 Versuchsdurchführung 6
3.3 Eigenschaften der benutzten Messgeräte 7
3.3.1 Manometer: 7
3.3.2 Elektronisches Thermometer: 7
3.3.3 Quecksilberthermometer: 7

4 Ergebnisse **8**
4.1 Niederdruckversuch 8
4.2 Hochdruckversuch 9
4.3 Berechnungen 9
4.3.1 Berechnung von L_i pro Molekül 9
4.3.2 Die Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Temperatur 10

5 Anhang **11**
5.1 Fehlerrechnung 11
5.2 Zwischenwerte 11

1 Einleitung

Ziel des Experiments ist es, die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks P beim Verdampfen von Wasser zu untersuchen. Mithilfe der Messergebnisse kann dann die (mittlere) Verdampfungswärme L ermittelt werden (bzw. deren Abhängigkeit von der Temperatur). Von diesem Parameter L hängt im Wesentlichen der Verlauf der Dampfdruckkurve ab, die schließlich bestimmt werden soll.

2 Theorie

2.1 Theoretische Hintergründe und Grundlagen

Der Vorgang des Verdampfens der in diesem Experiment betrachtet wird, ist eine Phasenumwandlung des Wassers. Unter Phase versteht man in diesem Zusammenhang einen homogenen Zustand. In einem P-V-Diagramm kennzeichnet die Dampfdruckkurve die Werte von P (Druck) und V (Volumen) bei denen es zu einer Veränderung der Phase kommt. Diese Kurve reicht vom sog. Tripelpunkt bei dem alle Phasen gleichzeitig auftreten bis zum sog. kritischen Punkt. Jenseits dieses Punktes gibt es keinen Unterschied mehr zwischen gasförmiger und flüssiger Phase.
Hier wird der übergang von flüssig zu gasförmig betrachtet:

In einem offenen Gefäß verdunstet das Wasser nur allmählich. Die mittlere Geschwindigkeit der meisten Wassermoleküle reicht nicht aus, die anziehende Wirkung der Molekularkräfte zu überwinden. Die schnellsten Wassermoleküle schaffen es jedoch. Sie bilden ein Gas über dem Wasser, den Wasserdampf. Er diffundiert langsam in den Raum oder wird weggeblasen.

In einem geschlossenen, evakuierten Gefäß, wie in unserem Experiment, verlassen ebenfalls die schnellsten Teilchen das Wasser. Von dem Wasserdampf, welcher sich über dem Wasser bildet, treten nun jedoch auch wieder einzelne in das Wasser ein. Nach einiger Zeit stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem im Mittel genauso viele Wassermoleküle die Flüssigkeit verlassen wie zurückkehren. Den mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf bezeichnet man als gesättigten Dampf. Der Druck, der im gesättigten Dampf herrscht, ist der Sättigungsdampfdruck.

Dieser ist jedoch nicht konstant, sondern steigt mit zunehmender Temperatur an, da nun mehr Teilchen die Flüssigkeit verlassen können. Im Gegensatz dazu hängt er jedoch nicht vom Volumen ab, das über der Flüssigkeit zur Verfügung

steht (solange es begrenzt und hinreichend klein ist). Es kann jedoch für einen weiten Bereich (in den auch der erste Teil des Experimentes fällt) L hinreichend genau als konstant betrachtet werden. Bei einer Vergrößerung des Volumens wird lediglich mehr Flüssigkeit verdampfen bis sich auch dann der charakteristische Dampfdruck einstellt. Aus diesem Grund ist die verwendete Apparatur geeignet, ohne dass deren Volumen bestimmt werden müsste oder einen Einfluss hätte.

Die für den Vorgang des Verdampfens einer Menge Wasser zu Dampf von gleicher Temperatur benötigte Energiemenge wird Verdampfungswärme (L) genannt.

2.2 Physikalische Gesetze

Die Clausius-Clapeyronsche-Gleichung, nach der L berechnet werden kann:

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT$$

Nach folgenden Annahmen:

- V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar
- V_D gehorcht der Idealen Gasgleichung $V_D(p,T) = R * \frac{T}{p}$
- L sei druck- und temperaturunabhängig.

erhalten wir:

$$\frac{R}{p}dp = \frac{L}{T^2} \cdot dt$$

Nach Integration:

$$ln(p) = -\frac{L}{R}\frac{1}{T} + const$$

oder äquivalent:

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{R} * \frac{1}{T}}$$

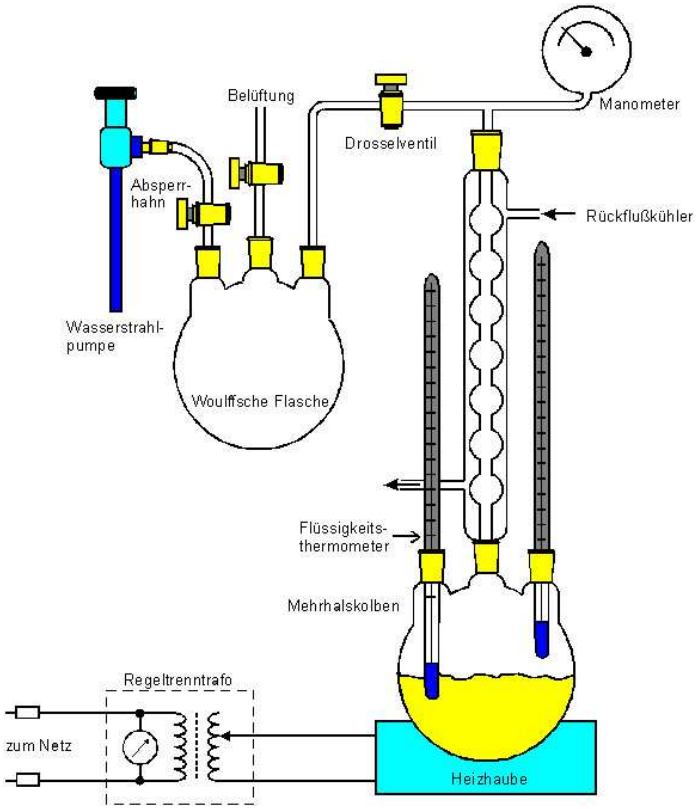


Abbildung 1: Niederdruck

3 Messapparatur und Messvorgang

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Niederdruck

Es wurden zwei verschiedene Messapparaturen verwendet, da einmal mit überdruck, das andere mal mit Unterdruck gearbeitet wurde.

Die Apparatur für den ersten Teil (Abb. 1) besteht aus einem heizbaren Mehrhalskolben mit der zu untersuchenden Flüssigkeit (hier: Wasser). Zur Temperaturmessung befinden sich zwei Quecksilberthermometer in dem Kolben. Eines ragt dabei in die Flüssigkeit, das Andere in den Dampfraum darüber. Der Mehrhalskolben ist ausserdem über einen Rückflusskühler und ein entsprechendes Schlauchsystem mit einem Manometer, sowie über ein Drosselventil mit einer Woulffschen Flasche verbunden. Neben einer ebenfalls ventilgesteuerten Belüftungsöffnung ist eine, über einen Absperrhahn verschließbare Wasserstrahlpumpe, angeschlossen.

3.1.2 Hochdruck

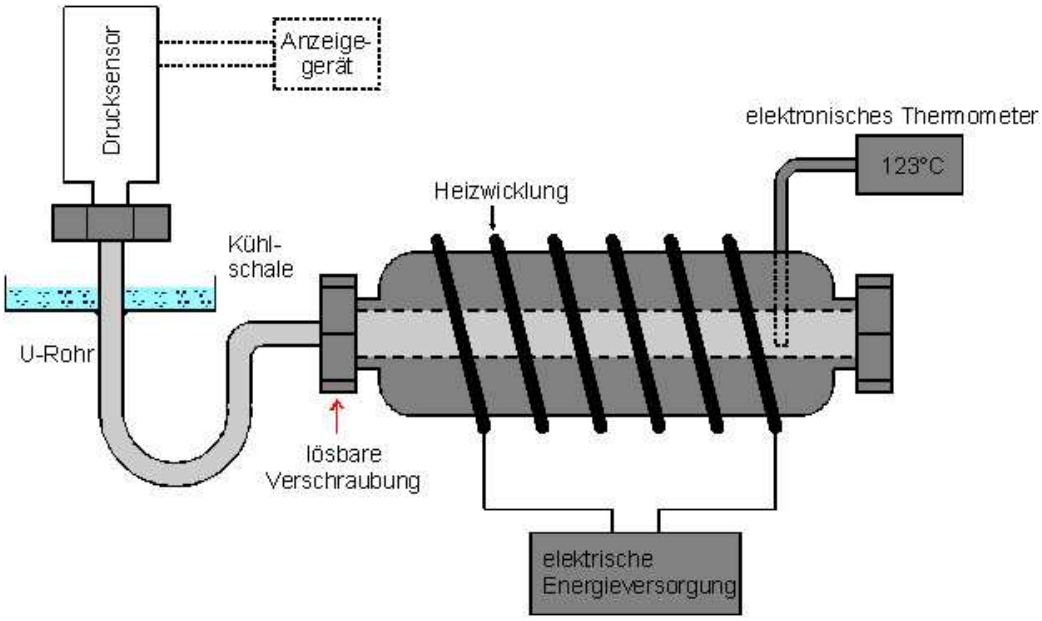


Abbildung 2: Hochdruckmessapperatur

Die Apparatur für den zweiten Teil besteht aus einem durchbohrten Stahlbolzen mit kleinem Volumen der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Dieser ist elektrisch von aussen beheizbar. Die Temperatur wird von einem elektronischen Thermometer erfasst, dessen Messfühler durch die Ummantelung nahe an den Stahlbolzen reicht. Mit dem isolierten Flüssigkeitsbehälter wird ein (gekühlter) Drucksensor verschraubt.

3.2 Versuchsdurchführung

Die erste Messung findet im Druckbereich von ca. 30 bis 1000 mbar statt. Für die Messung muss zunächst die gesamte - bereits mit der Flüssigkeit befüllte - Apparatur mithilfe der Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Dazu werden Absperrhahn und Drosselventil geöffnet, die Belüftung bleibt geschlossen. Nachdem sich im Innern der Apparatur der beste erreichbare Unterdruck eingestellt hat und alle Ventile geschlossen sind werden Heizung und Rückflusskühler eingeschaltet. Mithilfe der Thermometer und des Manometers werden dann, während langsam Flüssigkeit verdampft wird, kontinuierlich die Messwerte für die Siedetemperatur und den korrespondierenden Sättigungsdampfdruck ermittelt.

Die zweite Messung findet im Druckbereich von ca. 2 bis 15 bar statt. Zunächst wird die Apparatur vollständig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit (hier: destilliertes und vollständig entgastes Wasser) befüllt sowie für Kühlung des Drucksensors gesorgt. Während man dann langsam über die elektrische Heizung die Probe erhitzt werden im Verlauf des Experiments die entsprechenden Messwerte für Temperatur und Druck abgelesen.

3.3 Eigenschaften der benutzten Messgeräte

3.3.1 Manometer:

- Eichgenauigkeit: +/- 0,5% des Messbereichs
- Temperaturgang: +/- 0,2% Kelvin vom Messwert

3.3.2 Elektronisches Thermometer:

- Messbereich: +- 200°C
- Ablesegenauigkeit: 0,1°C

3.3.3 Quecksilberthermometer:

- Ablesegenauigkeit: 0,5°C

4 Ergebnisse

4.1 Niederdruckversuch

Wie man aus Abb. 3 klar erkennen kann, fallen die ersten Messdaten stark aus der Reihe, was daran liegt, dass diese Messdaten noch nahe der Raumtemperatur aufgenommen wurden und die Apparatur nicht vollständig luftdicht ist. Daher haben wir sie bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

Man erkennt, dass L für diesen Messbereich konstant ist. Die Ausgleichskurve wird von der folgenden Funktion bestimmt:

$$f(x) = \underbrace{-4982}_{=m} x + 24,86$$

Wenn wir R als allg. Gaskonstante und m als Steigung der eben berechneten Ausgleichsgeraden nehmen, erhalten wir für die Verdampfungswärme L

$$\begin{aligned} L &= -m * R \\ L &= -(-4982(\pm 94)) * 8,3145 \frac{J}{mol} \\ L &= 4,142 \cdot 10^4 (\pm 800) \frac{J}{mol} \end{aligned}$$

Der Literaturwert beträgt $4,530 * 10^4 J/mol$. Somit haben wir eine Abweichung von 8,6% vom Literaturwert, welcher innerhalb einer Standardabweichung liegt.

4.2 Hochdruckversuch

In der Abb. 4 haben wir zwei verschiedene Ausgleichskurven eingezeichnet. Eine vom Polynom 2 und eine vom Polynom 3 Grades. Nachdem wir mit der Quadratischen Ausgleichskurve weiter gerechnet haben, bekamen wir teilweise unsinnige Ergebnisse für L(T) raus, da die Steigung der Ausgleichskurve an den ersten Messpunkten zu klein bzw. negativ war. Somit approximieren wir P(T) im weiteren mit der Funktion der kubischen Ausgleichsgeraden deren Gleichung folgende ist:

$$f(T) \quad = \quad P(T) = 0,59159 \cdot T^3 - 611,74109 \cdot T^2 + 212865,17198 * T - 2,48961 \cdot 10^7$$

mit f(T) in Pascal und T = Temperatur in Kelvin.

4.3 Berechnungen

4.3.1 Berechnung von L_i pro Molekül

$$L_i \quad = \quad L - L_a$$

mit $L_a = R * T$, $T = 373$ K und unserem errechneten Wert von
$L = 4,1422 \cdot 10^4 \frac{J}{mol}$ folgt

$$L_i = 4,1422 \cdot 10^4 \frac{J}{mol} - 8,3145 \frac{J}{mol \cdot K} * 373K$$

$$L_i = 3,832 * 10^4 \frac{J}{mol}$$

Pro Molekül ergibt sich somit:

$$L_i^* = 6,363 * 10^{-20} J = 0,397 eV$$

4.3.2 Die Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Temperatur

Für p > 1 Bar kann V_D nicht aus der allgemeinen Gasgleichung berechnet werden, weil unter diesen Bedingungen nicht mehr mit guter Näherung ein ideales Gas angenommen werden kann. Deshalb wird die Näherung $(p + \frac{a}{V^2}) * V = RT$ mit $a = 0,9 \frac{J*m^3}{mol^2}$ verwendet. Damit gilt:

$$\begin{aligned} V_D &= \frac{RT}{2p} + \sqrt{\frac{(rt)^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} \\ P(T) &= 0,59159 \cdot T^3 - 611,74109 \cdot T^2 + 212865,17198 * T - 2,48961 \cdot 10^7 \\ \frac{dp}{dT} &= 1,77477 * T^2 - 1223,48218 * T + 212865 \\ L &= (V_D - V_F) * T * \frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

V_D und $\frac{dp}{dT}$ eingesetzt in L ergibt:

$$L = \left(\frac{RT}{2p} + \sqrt{\frac{(RT)^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} - V_F \right) * \left(1,77477T^3 - 1223,48218T^2 + 212865 \cdot T\right) \frac{J}{mol}$$

eingesetzt für K = 383,15 ergibt dies:

$$\begin{aligned} L &= \left(\frac{8,31451 \cdot 383,15}{2 \cdot 132907} + \sqrt{\frac{(8,31451 \cdot 383,15)^2}{4 \cdot (132907^2} - \frac{0,9}{132907}} - 1,8 * 10^{-5} \right) \cdot \\ &\cdot \quad (1,77477 \cdot 383,15^3 - 1223,48218 \cdot 383,15^2 + 212865 \cdot 383,15) = 42490 \frac{J}{mol} \end{aligned}$$

Zur Veranschaulichung haben wir nun L gegen T in dem Diagramm Abb. 5 aufgetragen.

In unseren Rechnungen haben wir teilweise mehrere Nachkommastellen angegeben, dies ist jedoch von Nöten gewesen, da es sich um bei der Berechnung von L(T) um Summen mit sehr kleinen Differenzen handelt. Ohne diese Stellen, haben wir abermals falsche Graphen für L(T) erhalten.

5 Anhang

5.1 Fehlerrechnung

Die Ausgleichgerade für das Niederdruckdiagramm berechnet man in der Form $y = A_{opt}x + B_{opt}$, mit:

$$A_{opt} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})y_i}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}$$

$$B_{opt} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i x_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}$$

$$S_{A_{opt}} = \sqrt{\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(y_i - (A_{opt} + B_{opt}x_i))^2}$$

5.2 Zwischenwerte

Temperatur [K]	P(T) gemessen[Pa]	P(T) der Ausgleichskurve [pa]	L(T) [J/mol]
373,15	98000	92830,68066	42908
378,15	107000	111384,53049	42583
383,15	130000	132907,7896	42490
388,15	157000	157844,15048	42477
393,15	186000	186637,30563	42461
398,15	224000	219730,94756	42403
403,15	257000	257568,76876	42285
408,15	304000	300594,46174	42108
413,15	347000	349251,719	41876
418,15	408000	403984,23303	41599
423,15	458000	465235,69633	41287
428,15	531000	533449,80141	40949
433,15	614000	609070,24076	40593
438,15	700000	692540,70689	40227
443,15	781000	784304,8923	39857
448,15	885000	884806,48948	39487
453,15	988000	994489,19093	39121
458,15	1,117E6	1,1138E6	38762
463,15	1,244E6	1,24317E6	38411
468,15	1,381E6	1,38306E6	38071
473,15	1,536E6	1,5339E6	37742

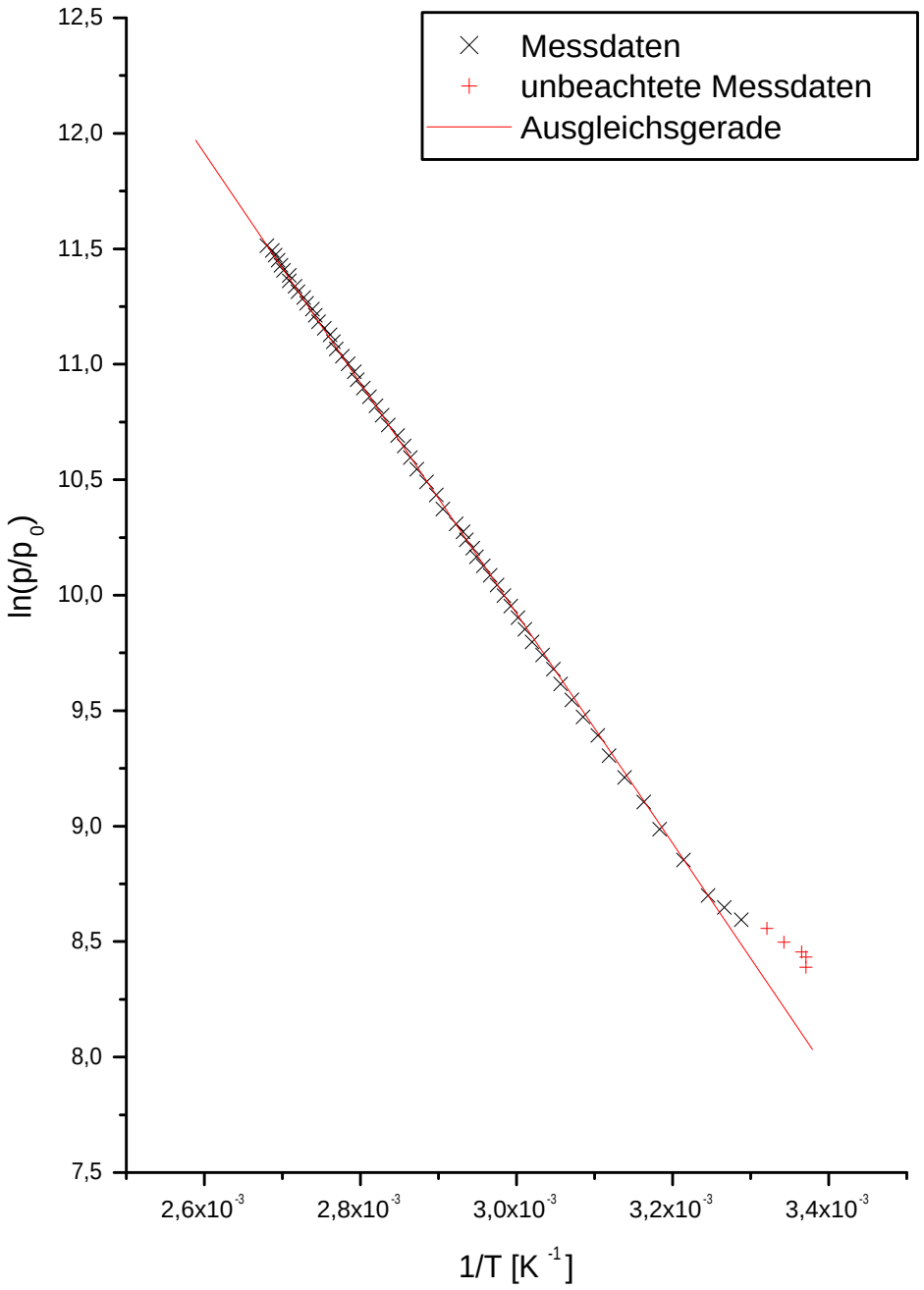


Abbildung 3: Logarithmus des Druckes ($p_0 = 1pa$) gegen die reziproke Temperatur

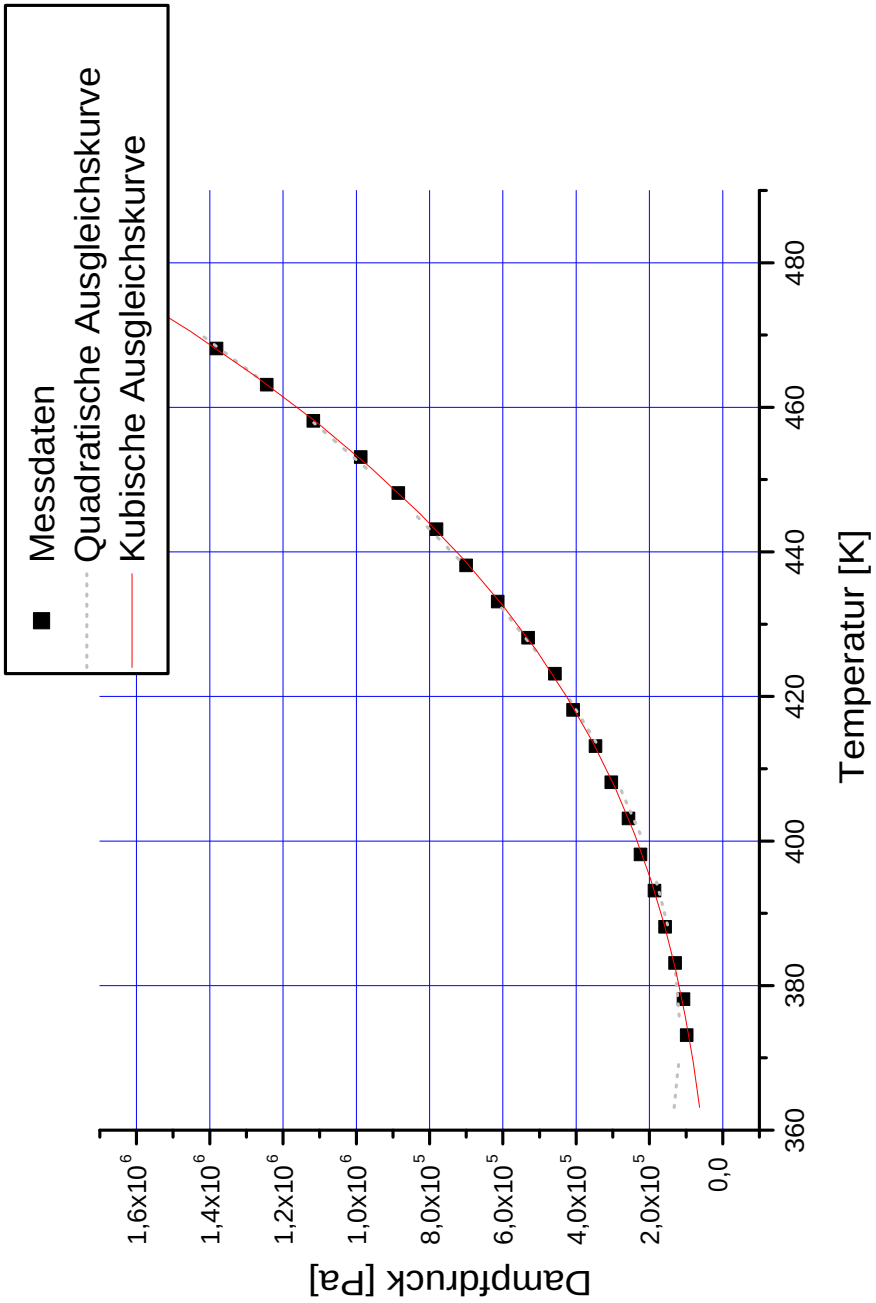


Abbildung 4: Dampfdruck aufgetragen gegen die Temperatur

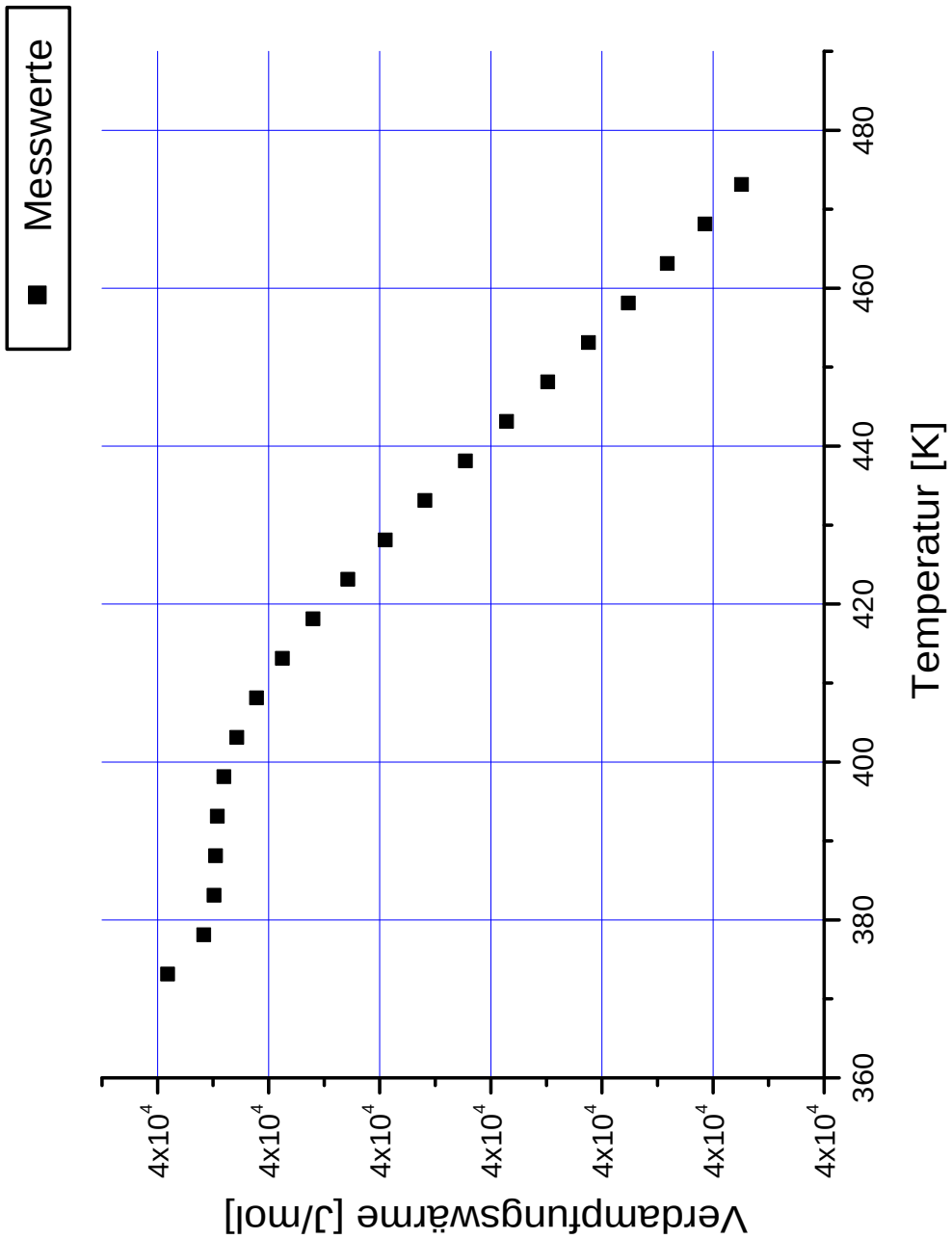


Abbildung 5: Verdampfungswärme aufgetragen gegen die Temperatur