

Physik III - Anfängerpraktikum- Versuch 203

Sebastian Rollke (103095) und Daniel Brenner (105292)

1. Februar 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbetrachtung	2
2	Theorie	2
2.1	Die mikroskopischen Vorgänge bei Verdampfung und Kondensation	2
2.2	Ableitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve	3
2.3	Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter vereinfachenden Annahmen	5
3	Durchführung	5
3.1	Aufgabe	5
3.2	Der Messvorgang	6
4	Auswertung	8
4.1	Dampfdruckkurve unter 1 bar	8
4.2	Dampfdruckkurve zwischen 1 und 15 bar	11

1 Vorbetrachtung

Im folgenden Experiment wird die Umwandlung von Wasser zwischen den Aggregatzuständen flüssig und gasförmig untersucht.

Dabei ändert sich ein Aggregatzustand, wenn man die Temperatur und den Druck so wählt, dass man zwischen den in Abb.1 dargestellten Kurven in die verschiedenen Bereiche (fest, flüssig, gasförmig) wechselt. Befindet man sich im Bereich einer Kurve, so können zwei Zustände parallel nebeneinander existieren.

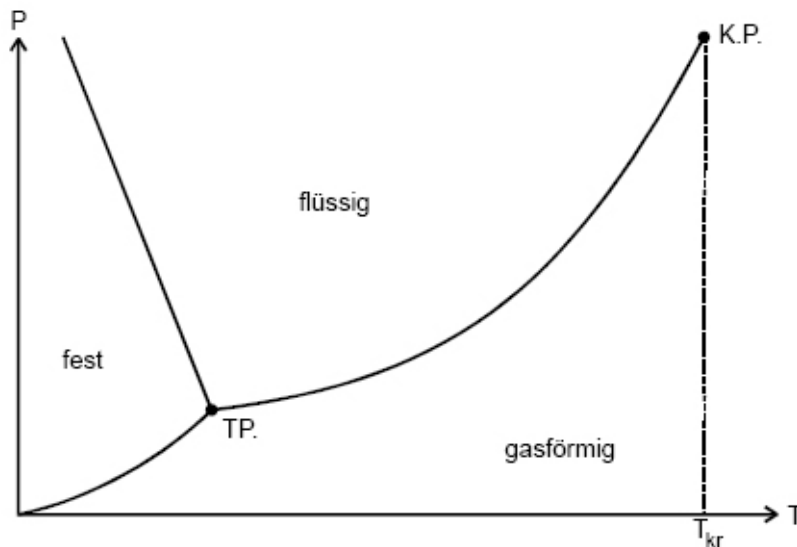


Abbildung 1: Zustandsdiagramm des Wassers (qualitativ)

Der Verlauf der Dampfdruckkurve, die in Abb.1 von T.P. (Tripelpunkt) nach K.P. (Kritischer Punkt) geht, wird durch eine stoffspezifische Konstante, die Verdampfungswärme L , festgelegt. L ist fern von K.P. konstant und genau in diesem Bereich wird auch die Dampfdruckkurve untersucht, damit man daraus für Wasser in einem räumlich abgegrenzten Bereich und einem abgeschlossenem System, die spezifische Verdampfungswärme L bestimmt.

2 Theorie

2.1 Die mikroskopischen Vorgänge bei Verdampfung und Kondensation

Bringt man eine Flüssigkeit in ein evakuiertes Gefäß, so beobachtet man in dem Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein Ansteigen des Druckes, da ein Teil der Flüssigkeitsmenge verdampft, also in die Gasphase übergegangen ist. Der Vorgang der Verdampfung besteht darin, dass diejenigen Moleküle, die gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung maximale kinetische

Energie besitzen, die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Da sie hierbei Arbeit gegen die Molekularkräfte leisten, muss zur Verdampfung einer Flüssigkeitsmenge Energie von außen zugeführt oder dem Wärmeverrat der Flüssigkeit entnommen werden, was zur Abkühlung führt. Die zur Umwandlung von einem Mol einer Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur erforderliche Energie ist die bereits zuvor erwähnte molare Verdampfungswärme L (Maßeinheit: Joule/Mol). Die Verdampfungswärme wird beim umgekehrten Vorgang, der Kondensation, wieder frei. Die Moleküle in der Dampfphase bewegen sich im Raum über der Flüssigkeit wie alle Gasmoleküle; sie erzeugen durch Stöße auf die Gefäßwand und auf die Flüssigkeitsoberfläche den oben erwähnten Druck. Diejenigen Moleküle, die auf die Flüssigkeitsoberfläche treffen, werden zum Teil wieder eingefangen. Nach hinreichend langer Zeit und konstanten äußeren Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem ebenso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie in sie zurückkehren. Für die makroskopische Beobachtung ist dann der Vorgang der Verdampfung beendet. Man sagt: Flüssigkeit und Dampf koexistieren. Da jetzt die Zahl der Moleküle in der Dampfphase im zeitlichen Mittel konstant ist, beobachtet man einen konstanten Druck, den Sättigungsdampfdruck. Dieser muss mit zunehmender Temperatur anwachsen, da sich bei Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeitsverteilungskurve in Richtung wachsender Geschwindigkeit verschiebt und deshalb mehr Moleküle eine so hohe kinetische Energie besitzen, dass sie aus der Flüssigkeitsoberfläche austreten können. Wesentlich ist, dass der Druck des mit seiner Flüssigkeit koexistierenden Dampfes nicht vom Volumen des Gasraumes abhängt. Man bezeichnet ihn als Sättigungsdampfdruck. Bei Änderungen des Volumens verdampft oder kondensiert eine entsprechende Flüssigkeitsmenge, bis der Gleichgewichtsdruck wieder erreicht ist. Das Verhalten des gesättigten Dampfes (d.h. des Systems Dampf - Flüssigkeit) lässt sich demnach nicht durch die Allgemeine Gasgleichung $pV = RT$ (R = Allgemeine Gaskonstante) beschreiben.

2.2 Ableitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve

Man gewinnt eine solche Gleichung, indem man einen reversiblen Kreisprozess für ein Mol eines Stoffes durchrechnet, bei dem er zunächst isotherm und isobar verdampft und anschließend ebenso wieder kondensiert. Der gesamte Vorgang wird in Abb. 2 veranschaulicht.

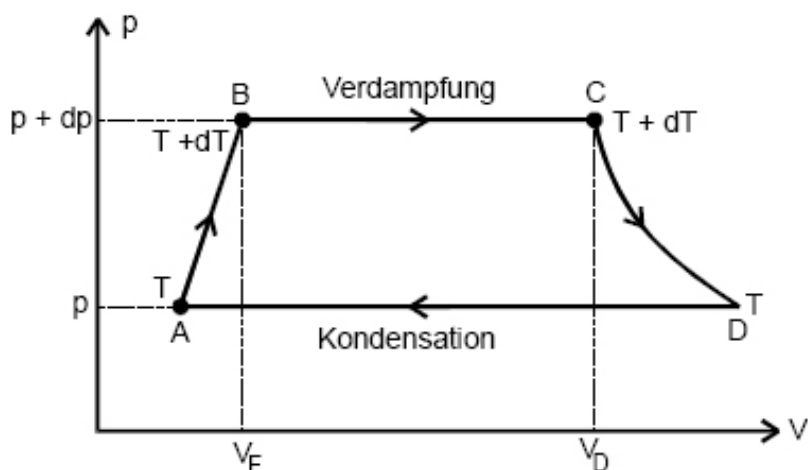


Abbildung 2: Darstellung eines Kreisprozesses im pV -Diagramm, bei dem ein Stoff verdampft und wieder kondensiert

Im Ausgangszustand A sei bei der Temperatur T und dem Druck p nur Flüssigkeit vorhanden. Es wird nun eine Wärmemenge dQ_{AB} zugeführt, sodass die Flüssigkeit den Druck $p+dp$ und die Temperatur $T+dT$ annimmt (Zustand B). Sei C_F die Molwärme der Flüssigkeit, dann gilt

$$dQ_{AB} = C_F dT. \quad (1)$$

Nun werde die Flüssigkeit durch Zufuhr der Verdampfungswärme

$$L(T + dT) = L(T) + dL \quad (2)$$

isotherm und isobar verdampft. Im Zustand C ist also nur noch Dampf mit dem Volumen V_D vorhanden. Die Substanz leistet dabei die Arbeit

$$-A_{BC} = (p + dp)(V_D - V_F). \quad (3)$$

Anschließend wird der Dampf durch Wärmeentzug auf die Temperatur T abgekühlt. Dabei gibt er die Wärmemenge

$$-dQ_{CD} = C_D dT \quad (4)$$

ab (C_D = Molwärme des Dampfes). Im Punkte D kondensiert man den Dampf schließlich durch Zufuhr mechanischer Energie. Damit gelangt er in den Ausgangszustand A zurück, wobei er die Wärmemenge $L(T)$ abgibt. Der Arbeitsaufwand beträgt

$$-A_{DA} = p(V_D - V_F). \quad (5)$$

Durch Summation über die Gleichungen (1), (2) und (4) erhält man für die insgesamt bei dem Kreisprozess zugeführte Wärme den Ausdruck

$$dQ_{ges} = C_F dT - C_D dT + L(T) + dL - L(T).$$

Nach dem Ersten Hauptsatz ist dQ_{ges} gleich der insgesamt geleisteten Arbeit, welche sich nach (3) und (5) zu

$$dp(V_D - V_F)$$

ergibt; demnach gilt

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. \quad (6)$$

Da hier ein reversibler Kreisprozess vorliegt, ist nach dem Zweiten Hauptsatz die Summe der reduzierten Wärmemenge gleich Null, also

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

oder ausgeschrieben

$$\frac{C_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0 \quad (7)$$

Unter Vernachlässigung von Differentialausdrücken 2. Ordnung gilt

$$\frac{L + dL}{T + dT} = \frac{L}{T} + \frac{dL}{T} - \frac{LdT}{T^2} + \dots$$

Daher kann man für (7) auch schreiben

$$(C_F - C_D)dT + dL - \frac{LdT}{T} = 0. \quad (8)$$

Durch Vergleich von (6) und (8) folgt dann

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (9)$$

Mit (9) hat man eine Differentialgleichung gefunden, mit der man prinzipiell die Dampfdruckkurve eines Stoffes berechnen kann. Sie wird in der Literatur als Clausius-Clapeyronsche Gleichung bezeichnet. Ihre Integration ist im allgemeinen Falle schwierig, da V_D , V_F und L komplizierte Funktionen der Temperatur sein können.

Es gibt jedoch Temperaturbereiche, in denen über die eben genannten Größen einfache Näherungsannahmen gemacht werden können. Dann ist eine Integration leicht möglich.

2.3 Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter vereinfachenden Annahmen

Liegt man mit der Temperatur T weit unter der kritischen Temperatur T_{Kr} , die in Abb.1 eingeführt wurde und das obere Ende der Dampfdruckkurve beschreibt, dann sind folgende Näherungsannahmen brauchbar:

1. V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar.
2. V_D gehorcht der idealen Gasgleichung

$$V_D(p, T) = R \cdot \frac{T}{p}.$$

3. L ist druck- und temperaturunabhängig. Unter diesen Voraussetzungen nimmt (9) die Gestalt

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

an. Durch Integration folgt hieraus

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

oder

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right). \quad (10)$$

3 Durchführung

3.1 Aufgabe

Zu bestimmen ist

- a) die Dampfdruckkurve von Wasser im Druckbereich zwischen 30 mbar und 1000 mbar und die resultierende Verdampfungswärme,
- b) die Dampfdruckkurve von Wasser im Druckbereich zwischen 1 bar und 15 bar und die resultierende Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme

3.2 Der Messvorgang

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve im Druckbereich $p \leq 1$ bar verwendet man die in Abb. 3 skizzierte Apparatur.

Zu Beginn einer Messreihe evakuiert man die kalte Apparatur auf den niedrigsten erreichbaren Druck. Dann schließt man den Absperrhahn sowie das Drosselventil und heizt den Mehrhalskolben mit der zu untersuchenden Substanz darin mittels der Heizhaube auf. Nach kurzer Anheizzeit müsste die Substanz sieden. Sodann liest man bei eingeschalteter Heizung laufend Dampfdruck und zugehörige Siedetemperatur ab.

Um den Verlauf der Dampfdruckkurve bei Drücken > 1 bar zu untersuchen, kann man die in Abb.4 skizzierte Apparatur verwenden. Das Gerät besteht aus einem durchbohrten Stahlbolzen, dessen Hohlraum die zu untersuchende Substanz enthält, einem U-Rohr und einem Drucksensor. Der Stahlzylinder ist von einer Heizwicklung umgeben, die von einem geregelten Netzgerät gespeist wird. In eine Bohrung neben dem Hohlraum ragt der Fühler eines elektronischen Thermometers hinein, sodass die jeweilige Temperatur der Substanz gemessen werden kann. Während einer Messung heizt man den Stahlbolzen hinreichend langsam auf und liest jeweils den Sättigungsdampfdruck und die zugehörige Siedetemperatur ab.

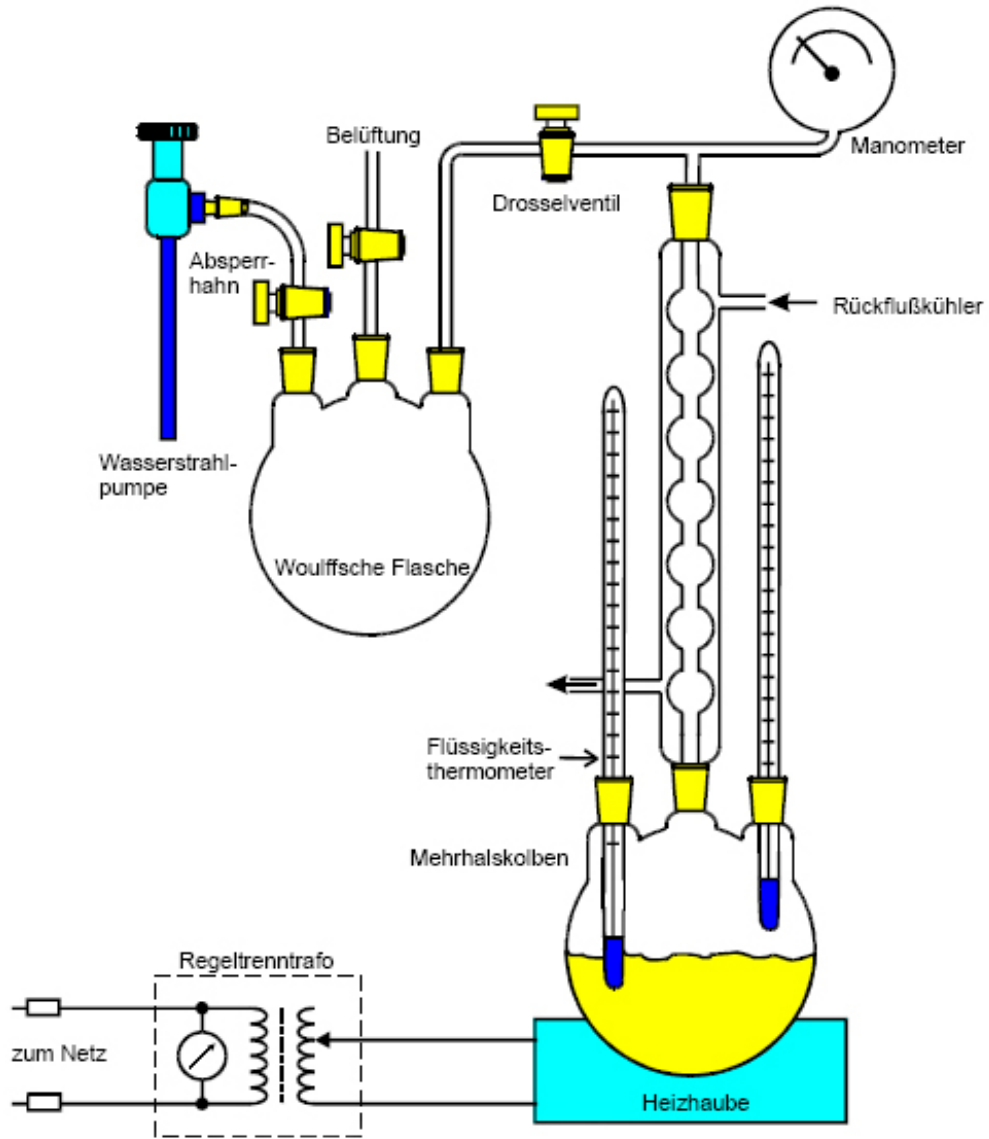


Abb. 2: Aufbau der ersten Druckmessung ($p \leq 1$ bar) von reinen Messsubstanzen

Abbildung 3: Apparatur für Druckbereich $p \leq 1$ bar

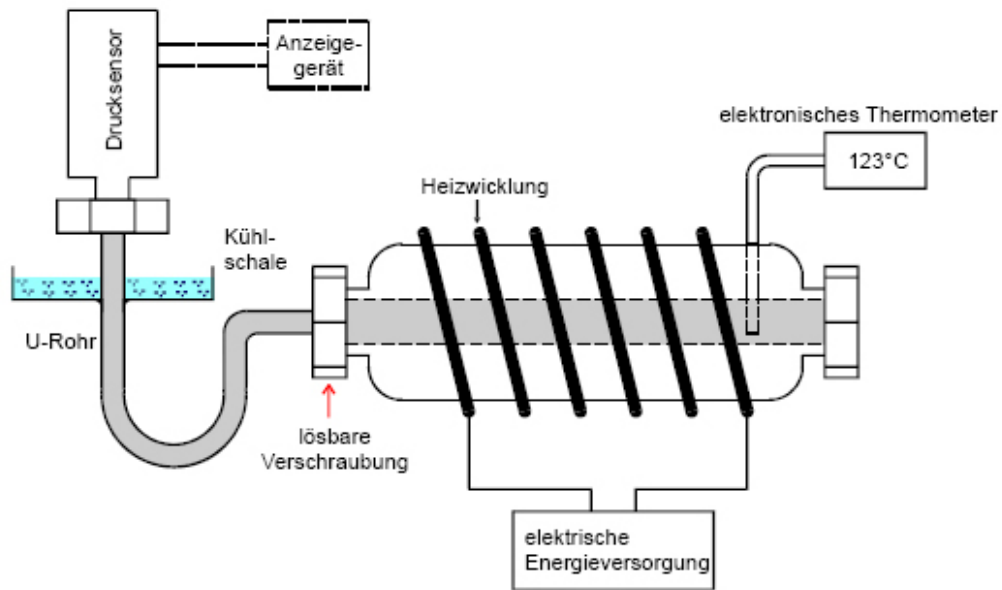


Abbildung 4: Messapparatur für Druckbereich $p > 1$ bar

4 Auswertung

4.1 Dampfdruckkurve unter 1 bar

Bei der Messung wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte aufgenommen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 4 dargestellt, in welcher der Logarithmus des Dampfdrucks gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen ist.

T [°C]	T [K]	Druck p [mbar]	1/T	Ln(p)
21	294	36	0,0034	3,584
22	295	46	0,0034	3,829
24	297	53	0,0034	3,970
26	299	59	0,0033	4,078
28	301	64	0,0033	4,159
30	303	69	0,0033	4,234
32	305	75	0,0033	4,317
34	307	80	0,0033	4,382
36	309	87	0,0032	4,466
38	311	93	0,0032	4,533
40	313	100	0,0032	4,605
42	315	107	0,0032	4,673
44	317	114	0,0032	4,736
46	319	121	0,0031	4,796
48	321	130	0,0031	4,868
50	323	138	0,0031	4,927
52	325	147	0,0031	4,990
54	327	157	0,0031	5,056
56	329	167	0,0030	5,118
58	331	180	0,0030	5,193
60	333	195	0,0030	5,273
62	335	213	0,0030	5,361
64	337	234	0,0030	5,455
66	339	256	0,0029	5,545
68	341	280	0,0029	5,635
70	343	305	0,0029	5,720
72	345	331	0,0029	5,802
74	347	364	0,0029	5,897
76	349	395	0,0029	5,979
78	351	428	0,0028	6,059
80	353	462	0,0028	6,136

Tabelle 1: Messung für p kleiner 1bar

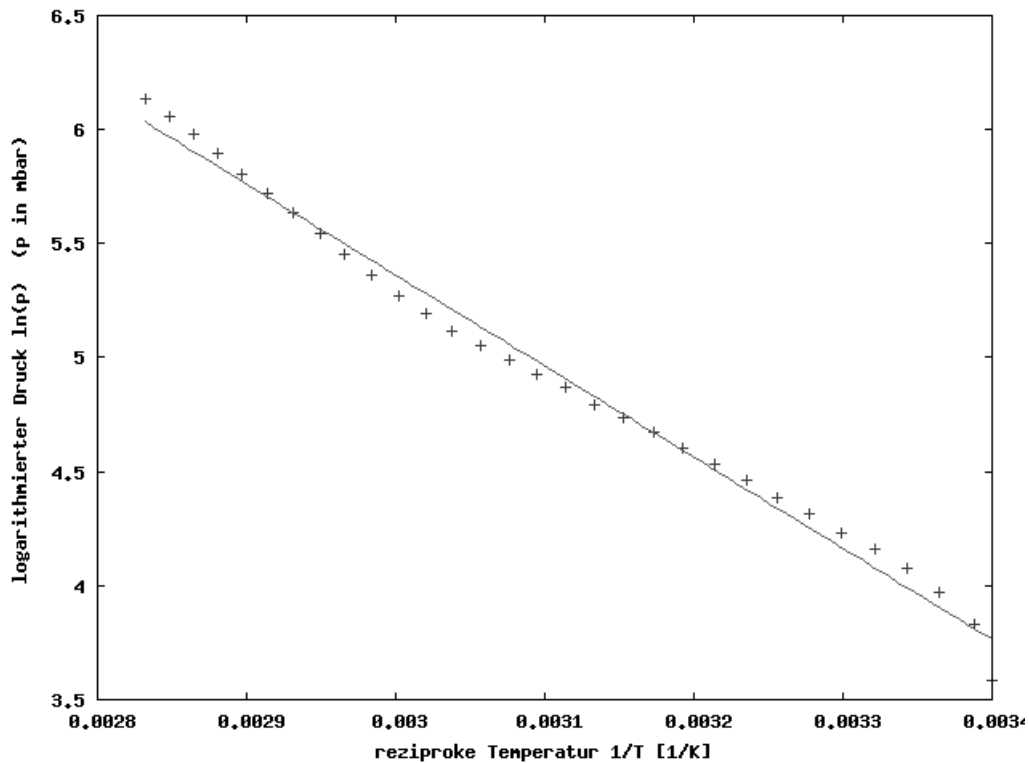


Abbildung 5: $\ln(p)$ aufgetragen gegen $1/T$, Messung für p kleiner 1 bar

Die Ausgleichsgerade wird beschrieben durch die Gleichung $y = ax + b$ mit $a = (-3995,78 \pm 72,24)$ und $b = (17,35 \pm 0,22)$. Nimmt man nun den Literaturwert der allgemeinen Gaskonstante R mit $8,314472 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ und die im Theorieteil dargestellten Gleichungen, so erhält man

$$L = -aR = 8,314472 \cdot (3995,78 \pm 72,24) \frac{\text{JK}}{\text{mol}} = (33,22 \pm 0,60) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Nun lässt sich über die allgemeine Gasgleichung die "äußere Verdampfungswärme L_a für $T = 373\text{K}$ als

$$L = RT = 3,10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

abschätzen. Daraus ergibt sich der Wert

$$L_i = L - L_a = (33,22 - 3,10 \pm 0,60) = (30,12 \pm 0,60) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Erweitert mit $1/N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23}$ und $1\text{eV} = 1,602176462 \cdot 10^{-19}$ ergibt sich schließlich:

$$L_i = (5,002 \pm 0,099) \cdot 10^{-20} \text{ J pro Molekuel} = (0,3122 \pm 0,0062) \text{ eV pro Molekuel}$$

4.2 Dampfdruckkurve zwischen 1 und 15 bar

Zuerst die ermittelten Messwerte in Tabelle 2. Hierbei sind die Werte des Drucks um den ermittelten systematischen Fehler des Messgerätes (das bei 100°C auf genau 1 bar geeicht sein sollte) in der vierten Spalte durch Addition von 0,73 [bar] korrigiert:

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme wird zuerst ein Regressionsvorgang mit der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Grafisch ist diese durch Abbildung 2 gegeben. Durch diesen ergibt sich eine Funktion der Form

$$P(T) = cT^3 + dT^2 + eT + f$$

mit den Werten

$$c = (6,592 \pm 0,743) \cdot 10^{-6} \frac{\text{bar}}{\text{K}^3}$$

$$d = (-6,911 \pm 0,919) \cdot 10^{-3} \frac{\text{bar}}{\text{K}^2}$$

$$e = (2,435 \pm 0,378) \frac{\text{bar}}{\text{K}}$$

$$f = (-287,856 \pm 51,814) \text{ bar.}$$

Setzt man nun beide Formeln in (...) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} L(T) &= \left[\frac{RT}{2P} + \sqrt{\left(\frac{RT}{2P}\right)^2 - \frac{b}{P}} \right] T \frac{dP}{dT} \\ &= \left[\frac{RT}{2} + \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - bP} \right] T \frac{dp}{P dT} \\ &= \left[\frac{RT}{2} + \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - b(f + eT + dT^2 + cT^3)} \right] \frac{eT + 2dT^2 + 3cT^3}{f + eT + dT^2 + cT^3} \end{aligned}$$

Die errechneten Werte für L(T) sind in Tabelle 2 zu finden und in Abbildung 3 veranschaulicht.

T [°C]	Gemessener Druck [bar]	T [K]	Korrigierter Druck [bar]	Verdampfungswärme L(T) [kJ/mol]
100	0,27	373	1,00	35,57
102	0,32	375	1,05	36,41
104	0,37	377	1,10	37,4
106	0,44	379	1,17	37,85
108	0,47	381	1,20	39,73
110	0,58	383	1,31	39,19
112	0,64	385	1,37	40,33
114	0,72	387	1,45	40,99
116	0,82	389	1,55	41,23
118	0,96	391	1,69	40,62
120	1,08	393	1,81	40,72
122	1,22	395	1,95	40,53
124	1,34	397	2,07	40,91
126	1,47	399	2,20	41,19
128	1,60	401	2,33	41,59
130	1,78	403	2,51	41,23
132	1,94	405	2,67	41,36
134	2,11	407	2,84	41,44
136	2,27	409	3,00	41,77
138	2,47	411	3,20	41,65
140	2,67	413	3,40	41,65
142	2,84	415	3,57	42,11
144	3,09	417	3,82	41,73
146	3,30	419	4,03	41,9
148	3,52	421	4,25	42,05
150	3,74	423	4,47	42,28
152	3,95	425	4,68	42,66
154	4,26	427	4,99	42,23
156	4,52	429	5,25	42,33
158	4,79	431	5,52	42,42
160	5,18	433	5,91	41,72
162	5,43	435	6,16	42,11
164	5,84	437	6,57	41,5
166	6,22	439	6,95	41,21
168	6,60	441	7,33	41,01
170	6,98	443	7,71	40,9
172	7,38	445	8,11	40,75
174	7,79	447	8,52	40,63
176	8,23	449	8,96	40,44
178	8,47	451	9,20	41,2

Tabelle 2: Messung für p größer 1 bar

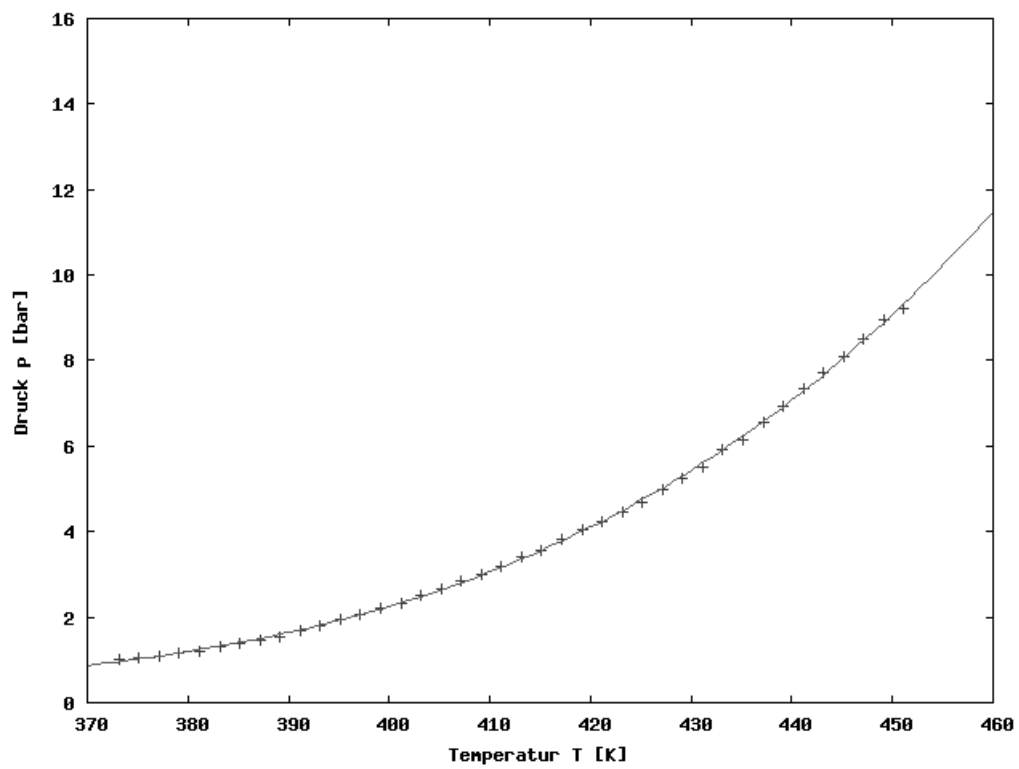


Abbildung 6: Messpunkte für p größer 1 bar und zugehörige Ausgleichsfunktion $p(T)$

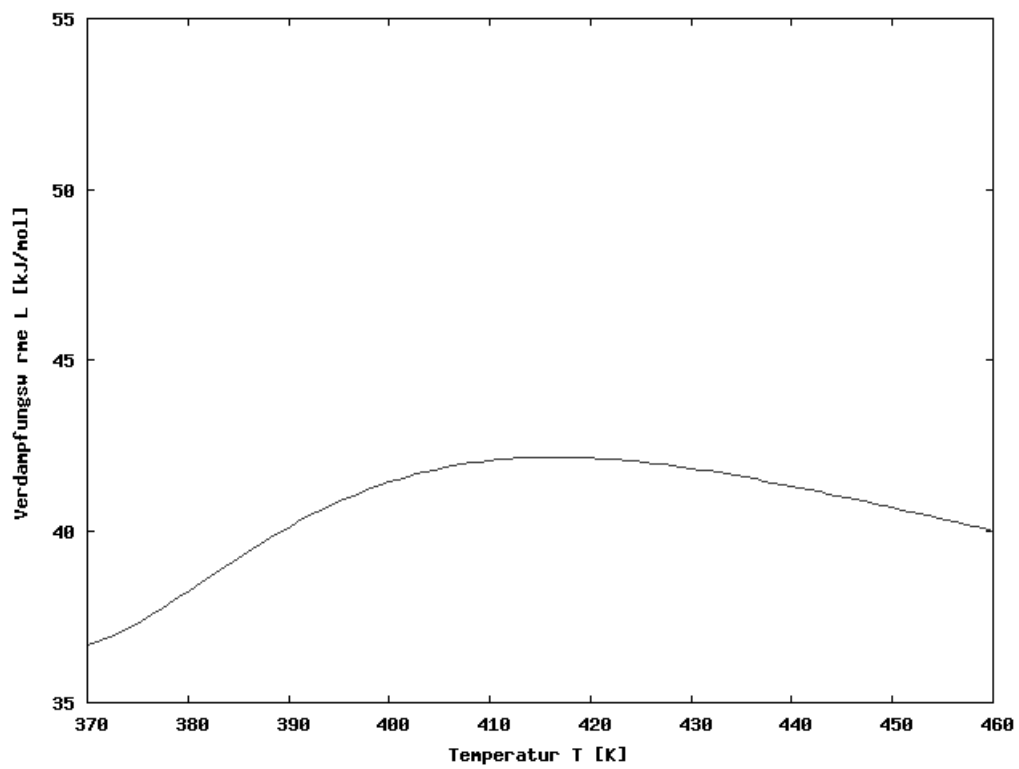


Abbildung 7: $L(T)$ für p zwischen 1 und 15 bar