

Versuch 8

Dampfdruck von Wasser

Praktikant: Joscha Knolle
 Ole Schumann
E-Mail: joscha@htilde.de
Durchgeführt am: 23.04.2012
Abgabe: 30.04.2012

Testiert:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
2.1	Van-der-Waals-Gleichung	2
2.2	Maxwell-Gerade	3
2.3	Clausius-Clapeyron-Gleichung	3
2.4	Dampfdruckkurve	4
3	Durchführung	5
4	Auswertung	5
4.1	Widerstandsthermometer	5
4.2	Auswertung der Messwerte	6
4.3	Siedetemperatur von Wasser	8
4.4	Dampfdruck des Wassers bei 0 °C	8
5	Diskussion	9
5.1	Verbesserungsvorschläge	9

1 Einleitung

Bei vielen Versuchen werden Systeme untersucht, die sich in genau einem Aggregatzustand befinden (fest, flüssig oder gasförmig). Jedoch ist es keineswegs selbstverständlich, dass sich ein System nur in einem Zustand befindet. In geschlossenen Systemen existieren oft mehrere Phasen nebeneinander und befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht.

Speziell die Mischung des flüssigen- und gasförmigen Aggregatzustandes von Wasser wollen wir in diesem Experiment untersuchen und erläutern, wie sich der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur verhält.

2 Theorie

2.1 Van-der-Waals-Gleichung

Die Grundlage der Thermodynamik ist die Gleichung zur Beschreibung idealer Gase, die die Beziehung zwischen Druck p , Stoffvolumen V , Teilchenzahl n und Temperatur T mithilfe der universellen Gaskonstanten R beschreibt als

$$p_{\text{ideal}} \cdot V_{\text{ideal}} = nRT. \quad (1)$$

Die Beschreibung realer Gase durch die ideale Gasgleichung scheitert an zwei Problemen. Zum Einen wird für den Gasdruck nur der direkte elastische Stoß zwischen Gasteilchen angesetzt, andere intermolekulare Wechselwirkungen werden dabei vernachlässigt. Man beobachtet $p_{\text{ideal}} > p_{\text{real}}$ und beschreibt diesen Unterschied mit der Binnendruck-Konstanten a als

$$p_{\text{real}} + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2} = p_{\text{ideal}}. \quad (2)$$

Zum Anderen vernachlässigt die ideale Gasgleichung das Eigenvolumen der Gasteilchen, es gilt daher $V_{\text{ideal}} < V_{\text{real}}$ und dieser Unterschied wird beschrieben durch die Eigenvolumen-Konstante b als

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

Mit $V_{\text{mol}} = \frac{V}{n}$ und diesen beiden Korrekturtermen folgt dann aus Gleichung (1) die *Van-der-Waals-Gleichung*

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2} \right) (V_{\text{mol}} - b) = RT. \quad (4)$$

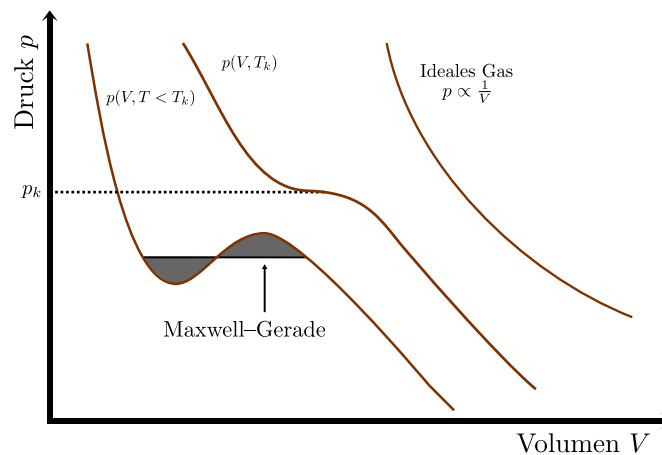


Abbildung 1: Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung

2.2 Maxwell-Gerade

Während die Isothermen der idealen Gasgleichung Hyperbeln sind, nehmen die Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung unterhalb einer kritischen Temperatur T_k ein Maximum und ein Minimum an, bei gleichem Druck ließen sich also unterschiedliche Volumina realisieren. Dies verstößt gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, da die Vergrößerung des Volumens durch die Vergrößerung des Drucks bei konstanter Temperatur ein Perpetuum mobile zweiter Art bilden würde.

Statt dieser Van-der-Waals-Schleife beobachtet man tatsächlich eine Verringerung des Volumens bei konstantem Druck, die Isotherme lässt sich also als Gerade darstellen (vgl. Abbildung 1). Entlang dieser Geraden verflüssigt sich das Gas. Es stellt sich dabei ein Gleichgewicht zwischen dem Gas und der Flüssigkeit ein, sodass in gleichen Zeitabschnitten genau so viele Teilchen von dem Gas in die Flüssigkeit eintreten wie sie auch verlassen. Bei einer Verringerung des Volumens erhöht sich der Anteil der Flüssigkeit und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. So bleibt der Druck während der Existenz beider Phasen konstant, man spricht von dem Sättigungsdampfdruck p_s . Maxwell hat gezeigt, dass die Gerade von der Schleife zwei gleich große Flächen abschneidet, man spricht deshalb auch von der *Maxwell-Geraden*.

2.3 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Betrachten wir nun einen Carnot-Prozess, bei dem ein Stoff in einem Kolben abwechselnd verdampft und kondensiert wird. Zu Beginn sei die gesamte Stoffmenge bei einem Druck von $p_s + dp$, einer Temperatur von $T + dT$ und mit einem Volumen V_l flüssig (1). Nun wird die Flüssigkeit isotherm und isobar, sprich entlang der

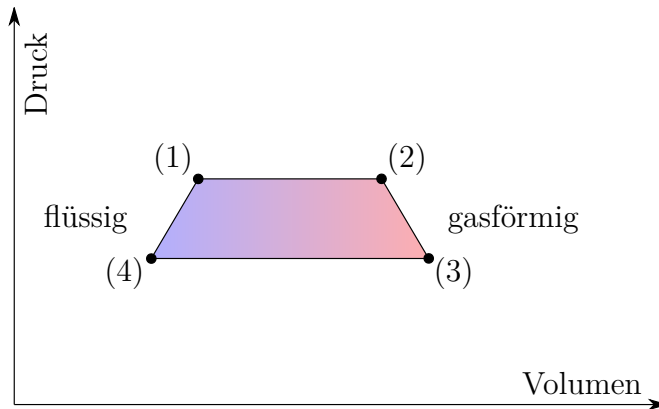


Abbildung 2: Carnot-Prozess zur Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

Maxwell-Geraden, verdampft und das Volumen vergrößert sich dadurch auf V_g . Dabei wird die Verdampfungswärme Λ_V zugeführt (2), es wird also die Arbeit $\Delta W_{1 \rightarrow 2} = p \Delta V = (p_s + dp_s)(V_g - V_l)$ verrichtet. Im nächsten Schritt wird das Gas adiabatisch auf die Temperatur T abgekühlt, wodurch sich der Druck zu p_s verringert (3). Jetzt wird das Gas durch Volumenverringern auf V_l kondensiert, wobei die Kondensationswärme Λ_K frei und die Arbeit $\Delta W_{3 \rightarrow 4} = p \Delta V = p_s(V_l - V_g)$ verrichtet wird (4). Abschließend wird die Flüssigkeit adiabatisch erwärmt und auf den Ausgangszustand gebracht.

Für den Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine sind zwei Formeln bekannt,

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T + dT - T}{T + dT} = \frac{dT}{T + dT} \approx \frac{dT}{T}, \quad (5)$$

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_{12}} \right| = \frac{\Delta W_{1 \rightarrow 2} + \Delta W_{3 \rightarrow 4}}{\Lambda_V} = \frac{dp_s(V_g - V_l)}{\Lambda_V}, \quad (6)$$

die gleichgesetzt und umgestellt die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* ergeben,

$$\Lambda_V = T \frac{dp_s}{dT} (V_g - V_l), \quad (7)$$

mit der sich die Verdampfungswärme berechnen lässt. Im Allgemeinen beobachtet man $V_g \gg V_l$ und kann die Gleichung vereinfachen zu

$$\Lambda_V = T \frac{dp_s}{dT} V_g. \quad (8)$$

2.4 Dampfdruckkurve

Bei einem festen Volumen von einem Mol erhält man aus (1) den Zusammenhang

$$p_s V_g = RT, \quad (9)$$

und eingesetzt in Gleichung (8) liefert das

$$\frac{1}{p_s} dp_s = \frac{\Lambda_V}{RT^2} dT. \quad (10)$$

Dieses Ergebnis wird integriert,

$$\ln p_s = -\frac{\Lambda_V}{RT} + C, \quad (11)$$

und nach Potenzieren erhält man unter Einsetzung der Randbedingung $p_s(T_0) = p_0$ die *Dampfdruckgleichung*

$$p_s(T) = p_0 \exp\left(\frac{\Lambda_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right). \quad (12)$$

3 Durchführung

Der Versuch besteht im Wesentlichen aus einem mit Wasser gefüllten Kolben, welcher mit einem Manometer und einem Widerstandsthermometer (Pt1000) verbunden ist und auf einer Heizplatte aufliegt.

Zunächst wird bei eingeschalteter Heizplatte das Wasser erwärmt und währenddessen die Druck–Temperatur–Wertepaare notiert. Da das Manometer nur eine grobe Skaleneinteilung besitzt, wird immer nur bei „günstigen“ Werten, d. h. nur bei ganzen Skalenteilen, der Druck abgelesen und dazu der entsprechende Widerstand, aus dem sich die Temperatur errechnen lässt, notiert.

Dies wird so lange fortgeführt, bis ein Widerstand von 1900Ω (etwa 240°C) oder ein Druck von 45 bar erreicht wird. Nun wird die Heizplatte ausgeschaltet und analog die Druck–Temperatur–Werte beim Abkühlvorgang notiert.

4 Auswertung

4.1 Widerstandsthermometer

Bei dem verwendeten Widerstandsthermometer handelt es sich um ein Pt1000, was andeutet, dass es sich bei dem Fühler um ein Platinsensor handelt, welcher bei 0°C einen Widerstand von 1000Ω besitzt.

Die Umrechnung von dem angezeigten Widerstand in eine Temperatur in $^\circ\text{C}$ geschieht über die auf dem Gerät angegebene Formel

$$R(T) = R_0 (1 + AT + BT^2). \quad (13)$$

Die stoffpezifischen Konstanten A , B und R_0 sind in der Praktikumsanleitung mit $A = 3,9083 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $B = -5,775 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}^2$ und $R_0 = 1000 \Omega$ angegeben. Durch Lösen der quadratischen Gleichung erhält man einen einfachen Zusammenhang zwischen Temperatur T und Widerstand R :

$$T(R) = -\frac{A}{2B} - \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{R_0 - R}{R_0 B}}. \quad (14)$$

Der Fehler der Temperatur wird in der Anleitung durch

$$\Delta T = 0,3^\circ\text{C} + 0,005T \quad (15)$$

angegeben, jedoch erkennt man, dass dieser im Vergleich zu den Ablesefehlern beim Druck vernachlässigbar gering sind, so dass auf diese nicht mehr weiter eingegangen wird.

4.2 Auswertung der Messwerte

Aus den zwei aufgenommenen Kurven (Erhitzen und Abkühlen) gilt es nun den Wert für die Verdampfungswärme Λ_V zu bestimmen. Nach Gleichung (11) ist bei einer halblogarithmischen Auswertung von Druck und der reziproken Temperatur ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Dazu wird in einem Koordinatensystem der (natürliche) Logarithmus des Drucks auf der y -Achse gegen den Kehrwert der Temperatur auf der x -Achse aufgetragen.

Auf Grund des in (11) dargestellten Zusammenhangs lässt sich die Steigung m der gefundenen Geraden als

$$m = -\frac{\Lambda_V}{R} \quad (16)$$

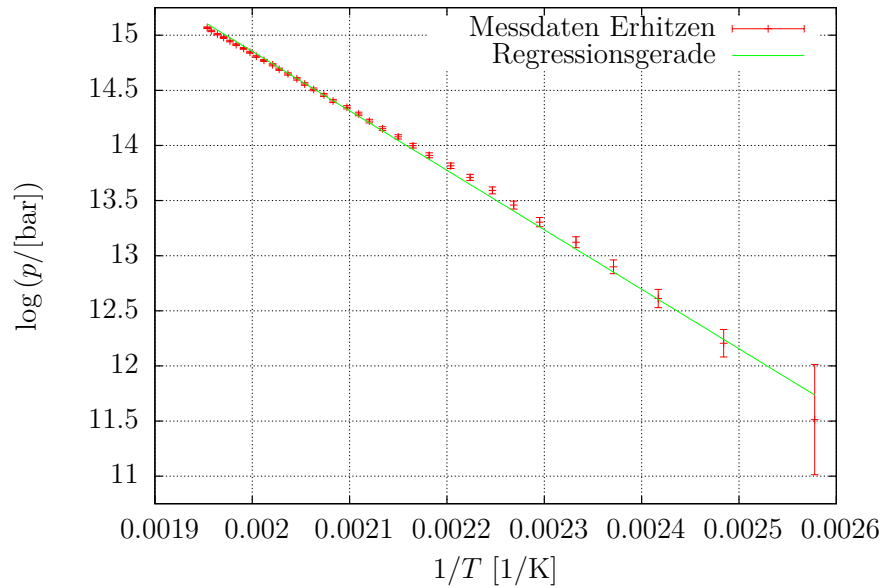
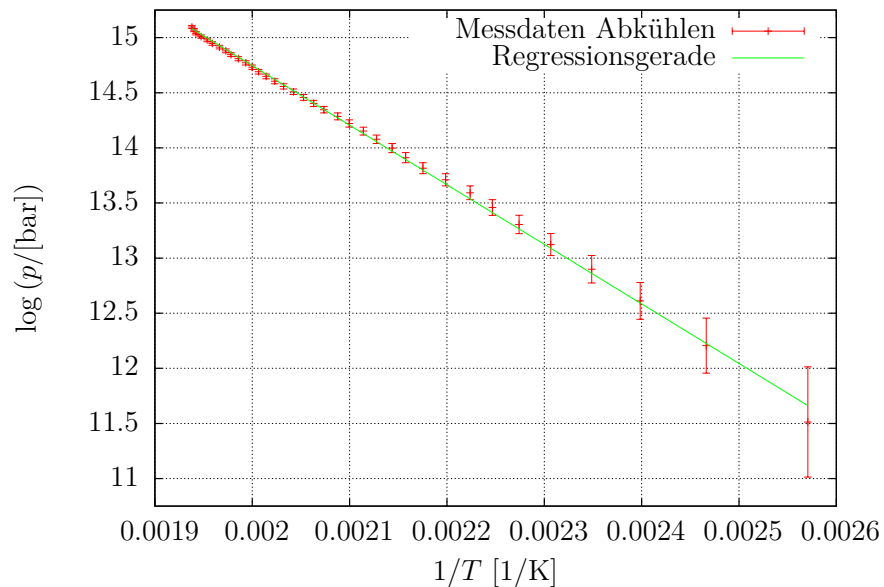
identifizieren und der y -Achsenabschnitt b zu

$$b = \log(p_0) + \frac{\Lambda_V}{RT_0} = \log(p_0) - \frac{m}{T_0} \quad (17)$$

bestimmen.

In Abbildung 3 sind die aufgenommenen Werte für das Erhitzen des Kolbens wie oben beschrieben aufgetragen. Eine lineare Regression an die Messpunkte liefert eine Steigung von $m = -5396,91/\text{K}$ und einen y -Achsenabschnitt $b = 25,6478$. Für die in Abbildung 4 dargestellten Werte (Abkühlvorgang) ergibt sich eine Regressionsgerade mit $m = -5404,9/\text{K}$ und $b = 25,56$.

Daraus ergeben sich die in Tabelle 1 dargestellten Werte für die Verdampfungswärme, wobei die Angaben zu σ_m bzw. σ_b `gnuplot` entnommen wurden und sich aus der Regressionsgerade ergeben. Der Wert für σ_{Λ_V} berechnet sich nach der Fehlerfortpflanzung zu $\sigma_{\Lambda_V} = R\sigma_m$.

**Abbildung 3:** Der Aufwärmvorgang**Abbildung 4:** Der Abkühlvorgang

	m [1/K]	σ_m [1/K]	b	σ_b	Λ_V [J/mol]
Erwärmen	-5397	55	25,65	0,12	44 900 \pm 500
Abkühlen	-5405	37	25,56	0,07	45 000 \pm 300
Mittelwert	-5401	46	25,6	0,1	44 950 \pm 400

Tabelle 1: Bestimmung der Verdampfungswärme

4.3 Siedetemperatur von Wasser

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird dadurch charakterisiert, dass der Dampfdruck und der Umgebungsdruck übereinstimmen. Demnach hängt die Siedetemperatur immer vom Außendruck ab. Bestimmen wir nun aus den experimentell gewonnenen Daten die Siedetemperatur von Wasser bei dem Normaldruck von 1013 mbar. Löst man die schon bekannte Gleichung (17) nach T_0 auf und setzt $p_0 = 1013$ mbar ein, ergibt sich

$$T_0 = \frac{m}{\log(p_0) - b} = (384 \pm 5) \text{ K} = (111 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}. \quad (18)$$

Von dem bekannten Wert von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ weicht damit der experimentelle Wert um 11 % ab.

Außerdem wollen wir die Siedetemperatur auf der Zugspitze, der mit 2962 m über Normalnull höchsten Erhebung Deutschlands, berechnen. Mit Hilfe der barometrischen Höhenformel

$$p = p_0 \exp(-\rho_0 g h p_0^{-1}) \quad (19)$$

berechnet sich der Umgebungsdruck auf der Zugspitze mit $\rho_0 = 1,24 \text{ kg/m}^3$, $p_0 = 1013$ mbar und $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ zu $p_1 = 710$ mbar. Damit erhält man analog zu Gleichung (18) für die Siedetemperatur auf der Zugspitze

$$T_1 = \frac{m}{\log(p_1) - b} = (374 \pm 5) \text{ K} = (101 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}. \quad (20)$$

Der angegebene Fehler berechnet sich jeweils aus der Fehlerfortpflanzung durch

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \sqrt{\sigma_m^2 \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)^2 + \sigma_b^2 \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial b}\right)^2} \\ &= \sqrt{\frac{\sigma_m^2}{(\log p - b)^2} + \frac{\sigma_b^2 \cdot m^2}{(\log p - b)^4}}. \end{aligned} \quad (21)$$

4.4 Dampfdruck des Wassers bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$

Um nun den Dampfdruck bei einer Temperatur $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$ zu bestimmen, wird Gleichung 17 nach p umgeformt und der Wert $T = 273,15 \text{ K}$ eingesetzt:

$$p_0 = \exp\left(b - \frac{m}{T}\right) = (339 \pm 198) \text{ Pa}. \quad (22)$$

Der Fehler berechnet sich wiederum aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Die große Abweichung von dem Literaturwert von 611,2 Pa soll nun in der Diskussion geklärt werden.

5 Diskussion

Da man während des Experiments keine Änderungen an dem Versuch vornimmt und dieser schon fertig aufgebaut ist, gibt es nicht viele Fehlerquellen.

Die größte Fehlerquelle wird demnach beim Ablesen des Manometers liegen. Dieses ist zum einen mit einer nur sehr groben Skala ausgestattet, so dass man nur jeweils bei ganzen Skalenteilen – also in 1 bar-Schritten – den Druck ablesen kann; und zum anderen scheint die Nadel eine recht große Haftreibung an ihrer Aufhängung zu besitzen, da man ständig durch leichte Schläge mit einem Stift an das Manometergehäuse für eine korrekte Zeigerstellung sorgen muss.

Dadurch ist allerdings nicht sichergestellt, dass beim Ablesen der Druck tatsächlich bei dem vom Zeiger angezeigten Wert liegt, da auch beobachtet werden konnte, dass der Zeiger zurückspringt, wenn man mit dem Stift an das Gehäuse schlägt.

So mussten wir für das Ablesen einen großen Fehler von 0,5 bar annehmen. Der große Fehlerbereich wird auch in den Abbildungen 3 und 4 deutlich: Besonders an den Punkten mit niedrigen Temperaturen (d. h. hohen $1/T$ -Werten) liegen die Fehlerbalken in einem Bereich von rund einem ganzen Skalenabschnitt.

Dadurch ergeben sich auch relativ große Unsicherheiten im y -Achsenabschnitt b , was sich vor allem bei der Berechnung des Dampfdrucks von Wasser niederschlägt: Hier geht der (gemittelte) Wert von b exponentiell in den Berechneten Druck ein und sorgt daher auch für eine große Messunsicherheit. Schon kleinste Abweichungen von b sorgen hier für eine große Änderung des berechneten Drucks, was die Zuverlässigkeit des Wertes stark einschränkt.

Bei der Berechnung des Siedepunktes gehen jedoch sowohl b als auch m nur linear in die Berechnung ein, was die Größe T_0 wesentlich weniger fehlerbehaftet macht und einen Wert liefert, der wesentlich näher am Literaturwert liegt.

5.1 Verbesserungsvorschläge

Ein hauptsächlicher Mangel bei diesem Versuch sind die eingesetzten Manometer. Die Skala ist wie oben erwähnt viel zu unpräzise und die augenscheinlich hohe Haftreibung des Zeigers sorgt für weitere Messunsicherheiten.

Ein Einsatz eines anderen Manometers wäre hier wünschenswert und würde vor allem zu einer Verbesserung des Wertes des Dampfdrucks von Wasser bei 0°C beitragen.

Des weiteren ist zu bemerken, dass die Theorie zu diesem Versuch sehr umfangreich im Verhältnis zu dem tatsächlichen experimentellen Vorgehen ist und sich die

Länge des Theorieteils nur schwer eingrenzen lässt, ohne auf wesentliche Punkte zu verzichten, die essentiell zum Verständnis des Experiments sind.