

204 - Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme

1. Aufgaben

- 1.1 Messen Sie den Dampfdruck einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur! Die Dampfdruckkurve ist grafisch darzustellen!
- 1.2 Berechnen Sie die molare Verdampfungswärme der untersuchten Flüssigkeit!

2. Grundlagen

Stichworte:

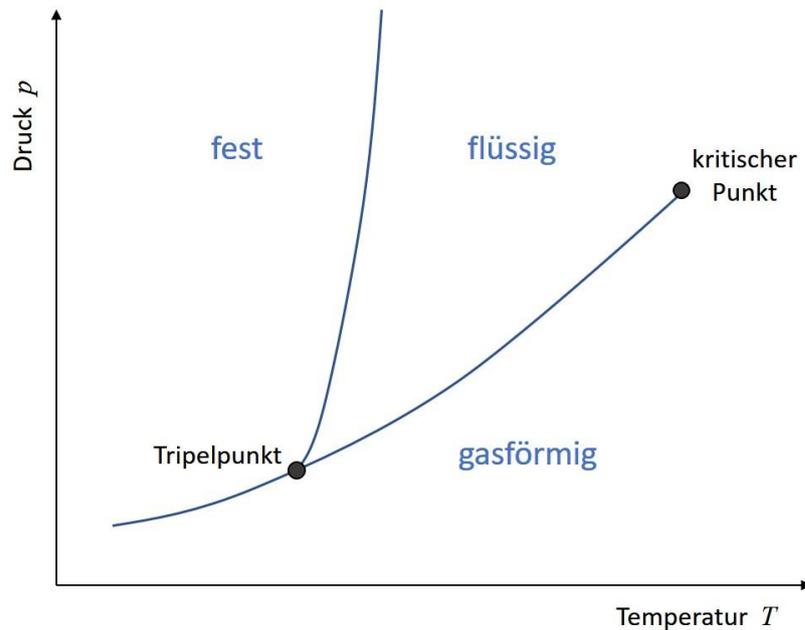
Basiswissen: Sättigungsdampfdruck, p - T -Diagramm, molare Verdampfungswärme, Maßeinheiten des Druckes, U-Rohr-Manometer, lineare Regression

Weiterführend: Boltzmann-Verteilung, Clausius-Clapeyronsche-Gleichung

2.1 Dampfdruck

Bringt man eine Flüssigkeit in ein leeres abgeschlossenes Gefäß, so beginnt sie sofort zu verdampfen. Bei kleiner Flüssigkeitsmenge und hinreichend hoher Temperatur setzt sich dieser Prozess bis zum vollständigen Übergang in den gasförmigen Zustand fort. Anderenfalls stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem pro Zeiteinheit genauso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie ihr durch Kondensation aus dem Dampfraum wieder zugeführt werden. Der Dampf über der Flüssigkeit ist dann „gesättigt“. Der herrschende Druck heißt „Sättigungsdampfdruck“. Die Größe des Sättigungsdampfdruckes p_D hängt außer von der Art des Stoffes nur noch von der Temperatur T ab. Sie ist auch unabhängig davon, ob das Gefäß vorher tatsächlich leer war, oder ob sich noch ein anderes Gas (z.B. Luft) darin befand.

Den Zusammenhang $p_D = f(T)$ beschreibt die Dampfdruckkurve (Phasengrenzkurve zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand im p - T -Diagramm, Bild 1). Erhöht sich die Temperatur im System, so verdampft mehr Flüssigkeit und der Dampfdruck steigt. Sinkt die Temperatur, so kondensiert ein Teil des Dampfes und der Druck wird kleiner. Das System ist in jedem Fall bestrebt, den Gleichgewichtszustand wiederherzustellen. Gleiches passiert, wenn man das Volumen des verwendeten Gefäßes verändert. Bei Volumenvergrößerung wird nicht etwa der Druck kleiner, sondern es verdampft auch hier so viel von der Flüssigkeit, wie zur Aufrechterhaltung des zur jeweiligen Temperatur gehörenden Dampfdruckes notwendig ist. Erst wenn die gesamte Flüssigkeit in die Dampfphase übergegangen ist, verringert sich der Druck bei Volumenzunahme. Der Dampf (jetzt besser als „Gas“ zu bezeichnen) ist dann nicht mehr gesättigt.

Bild 1: p - T -Diagramm.Bemerkungen:

Das Thema „Sättigungsdampfdruck“ spielt in unserem täglichen Leben eine überaus große Rolle. Ein Beispiel ist die Bildung von Wolken oder Nebel: Wenn aufgrund einer Temperaturabnahme (in höheren Atmosphärenschichten oder bei nächtlicher Abkühlung am Boden) der Sättigungsdampfdruck des Wassers sinkt und damit die relative Luftfeuchtigkeit steigt (bis auf 100%), so kondensiert der überschüssige Wasserdampf zu kleinen Wassertropfen und wird für uns sichtbar.

Mikroskopisch betrachtet lässt sich das Verdampfen einer Flüssigkeit dadurch beschreiben, dass es immer Moleküle gibt (Boltzmann-Verteilung), die infolge ihrer thermischen Energie in der Lage sind, die Anziehungskräfte aus dem Innern der Flüssigkeit zu überwinden und die Oberfläche zu verlassen. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist der Anteil dieser Moleküle und desto größer wird der Druck, bei dem sich ein Gleichgewicht zwischen Verdampfen und Kondensieren einstellt.

Zu erwähnen ist, dass in einem offenen System dieser Prozess (als Verdunsten bezeichnet) ebenfalls stattfindet, jedoch nicht zu einem Gleichgewicht führt, da der gebildete Dampf nach außen entweichen kann. Das Verdunsten setzt sich solange fort, bis keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist. Da es immer die energiereicheren Moleküle sind, welche die Flüssigkeit verlassen, verringert sich die mittlere Energie der Teilchen und damit die Temperatur der Flüssigkeit („Verdunstungskälte“).

2.2 Messmethode

Die zu untersuchende Flüssigkeit (CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) befindet sich im abgeschlossenen Schenkel eines mit Quecksilber gefüllten U-Rohr-Manometers, das einseitig offen ist. Das U-Rohr ist von einem Wasserbad umschlossen, dessen Temperatur über einen Thermostaten

geregelt wird (siehe Bild 2). In Abhängigkeit von der Temperatur des Wasserbades ändert sich der Dampfdruck p_D der zu untersuchenden Flüssigkeit, was eine Änderung der Höhendifferenz $h_1 - h_2$ am Manometer zur Folge hat.

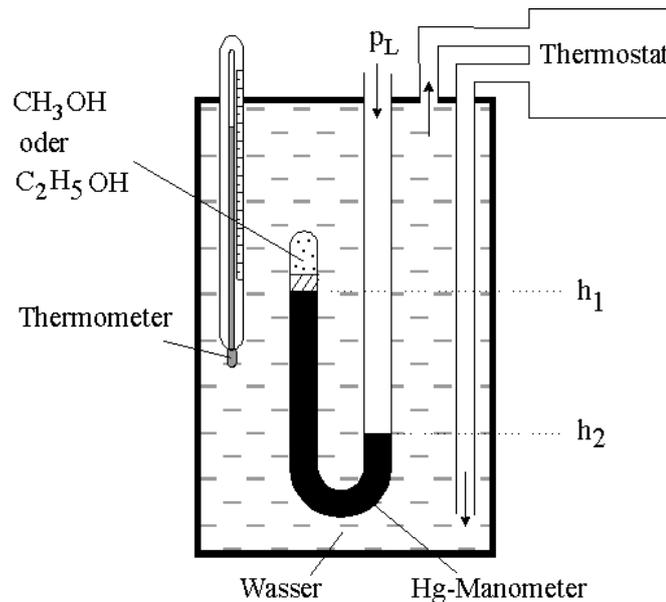


Bild 2: Versuchsaufbau Dampfdruckmessung.

2.3 Druckmessung

Die Messung des Luftdruckes mit einem U-Rohr (analog Bild 2 aber ohne $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, d.h. mit Vakuum im abgeschlossenen Schenkel) geht auf eine Versuchsanordnung von TORRICELLI zurück. Das Prinzip besteht darin, dass die Kraft, mit welcher der Luftdruck im offenen Teil auf die Manometerflüssigkeit (Quecksilber) drückt, durch das Gewicht der überstehenden Quecksilbersäule im geschlossenen Teil kompensiert wird. Die Höhendifferenz Δh ist damit ein Maß für den Druck. Quecksilber ermöglicht durch seine hohe Dichte die Verwendung relativ kleiner Gefäße ($\Delta h \approx 76\text{ cm}$). Mit Wasser als Manometerflüssigkeit können dafür kleine Druckänderungen besser beobachtet werden (vgl. „Goethe-Barometer“ oder Versuch 205). Für die Bestimmung des normalen Luftdruckes wäre ein Wasser-Barometer mit einer Höhe von ca. 10 m etwas unhandlich.

Da bei uns im abgeschlossenen Schenkel des U-Rohres anstatt eines Vakuums der Dampfdruck p_D herrscht, wirkt auf dieser Seite eine zusätzliche Kraft dem Luftdruck entgegen und die Höhendifferenz der Quecksilbersäule ist kleiner.

Es gilt:

$$p_D + \rho \cdot g \cdot \Delta h = p_L \quad (1)$$

p_D ... Dampfdruck der Flüssigkeit, ρ ...Dichte von Hg (13.55 g/cm^3), Δh ...Höhendifferenz am Hg-Manometer ($\Delta h = h_1 - h_2$), g ...Schwerebeschleunigung, p_L ...Luftdruck.

Als Masseinheit des Druckes wurde historisch die Größe „Millimeter-Quecksilbersäule“ benutzt und nach dem Entdecker „Torr“ genannt, d.h. $1\text{ Torr} = 1\text{ mmHg}$ (bei 0°C). Die später eingeführten SI-Einheiten sind „bar“ bzw. „Pascal“ (N/m^2) mit $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$. Als sogenannter Normdruck (mittlerer Luftdruck auf Meeresspiegelhöhe) gilt $p = 760\text{ Torr} = 1013$

mbar. In Jena (ca. 150m ü. NN) liegt der Druck etwas niedriger. Abhängig von der Wetterlage schwankt er um 745 Torr. Da in unserem Versuch alle Messwerte mit Quecksilber-Manometern aufgenommen werden, bietet es sich an, auch alle Rechnungen in mmHg bzw. Torr durchzuführen. Gl.(1) lautet dann nach h_D umgestellt:

$$h_D = h_L - \Delta h \quad (2),$$

wobei h_L jetzt der Luftdruck in Torr ist (mmHg, so wie ihn das vorhandene Barometer bereits anzeigt), Δh ist die am U-Rohr gemessene Höhendifferenz ($h_1 - h_2$) und h_D ist der Dampfdruck in Torr. Eine Umrechnung in Pa ist nicht notwendig. Wer trotzdem umrechnen möchte, multipliziert einfach alle drei Größen mit ρ_{Hg} und g und erhält dieselbe Gleichung in der Form $p_D = p_L - \Delta p$, nunmehr aber in der Maßeinheit *Pascal*!

Aufgabe für Physikstudenten: Leiten Sie die Formel $p = \rho \cdot g \cdot \Delta h$ her!

2.4 Verdampfungswärme und Clausius - Clapeyronsche Gleichung

Die molare Verdampfungswärme Q_v ist die Wärmemenge, die zur Umwandlung eines Mols Flüssigkeit (Molvolumen v_{Fl}) in ein Mol Dampf (Molvolumen v_D) bei der Temperatur T benötigt wird. Der Zusammenhang zwischen Q_v und der Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur wird durch die Gleichung von Clausius und Clapeyron beschrieben:

$$Q_v = T \frac{dp_D}{dT} (v_D - v_{\text{Fl}}) \quad (3).$$

Vernachlässigt man v_{Fl} gegenüber v_D und berechnet das Molvolumen des Dampfes v_D näherungsweise mit der idealen Gasgleichung (molare Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), so erhält man

$$Q_v = \frac{T^2 R}{p_D} \cdot \frac{dp_D}{dT} \quad (4).$$

Nach Umstellen und Integration

$$\int \frac{1}{p_D} dp_D = \frac{Q_v}{R} \cdot \int \frac{1}{T^2} dT$$

folgt

$$\ln p_D = -\frac{Q_v}{R \cdot T} + C \quad (5).$$

Mit $C = \ln p_0$ erhält man aus Gl.(5) für die Dampfdruckkurve $p_D(T)$ eine Exponentialfunktion

$$p_D(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}} \quad (6).$$

In der logarithmischen Darstellung entspricht

$$\ln p_D = -\frac{Q_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \ln p_0 \quad (7)$$

einer Gleichung der Form $y = A \cdot x + B$. Trägt man folglich in einer grafischen Darstellung $\ln p_D$ über $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg $-Q_V/R$.

3. Versuchsdurchführung

- 3.1 Der Luftdruck p_L (bzw. die zugehörige Höhendifferenz h_L in mmHg) wird am Barometer abgelesen. Über die Bedienung des Thermostaten informieren Sie sich am Versuchsplatz. Es ist zweckmäßig, die Dampfdruckkurve $p_D(T)$ während der Aufheizphase von Raumtemperatur bis ca. 80°C zu messen. Dazu sollten jeweils alle 5...10 K die Temperatur und die zugehörigen Höhen h_1 und h_2 abgelesen werden. Das Ablesen darf erst dann erfolgen, wenn sich eine konstante Temperatur eingestellt hat.
- 3.2 Im Protokoll soll zunächst der Druck p_D als Funktion der Temperatur ϑ (Einheit: $^\circ\text{C}$) grafisch dargestellt werden (Dampfdruckkurve).

Dann wird $\ln\left(\frac{p_D}{p_0}\right)$ über $\frac{1}{T}$ (T -Einheit: K) aufgetragen. Es sollte sich eine Gerade ergeben.

Da der Achsenschnittpunkt für die weitere Auswertung uninteressant ist, kann anstatt p_0 ein beliebiger Druck (z.B. die Einheit 1 Pa bzw. 1 mm) eingesetzt werden. Die Bestimmung des Anstieges erfolgt durch lineare Regression. Aus dem Anstieg wird Q_V berechnet.

Die Tabellenwerte für Q_V betragen:

$$\text{CH}_3\text{OH}: \quad Q_V = 37.4 \text{ kJ/mol (bei } 25^\circ\text{C)} \quad \& \quad 35.2 \text{ kJ/mol (bei } \theta_S = 65^\circ\text{C)}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: \quad Q_V = 42.3 \text{ kJ/mol (bei } 25^\circ\text{C)} \quad \& \quad 38.6 \text{ kJ/mol (bei } \theta_S = 78^\circ\text{C)}$$

θ_S ... Siedetemperatur bei Normdruck (760 Torr)

3.3 Hinweise zur Genauigkeitsabschätzung

Bei diesem Experiment wurde eine größere Anzahl Messwertpaare aufgenommen. Der physikalische Zusammenhang ist bereits vorgegeben (linear in der „ $\ln(p)$ über $1/T$ “-Darstellung). Damit bietet sich nicht nur für die Auswertung sondern auch für die Fehlerermittlung eine statistische Methode an: die „lineare Regression“. Eine Größtfehlerabschätzung (Fehlerrechnung) wie bei anderen Praktikumsversuchen ist hier nicht notwendig bzw. auch gar nicht angebracht.

Die vorhandenen Computerprogramme legen die optimale Gerade $y = A \cdot x + B$ durch alle Messpunkte, bestimmen deren Anstieg A und auch den Fehler ΔA . Aus dem Anstieg ergibt sich durch Multiplikation mit der Gaskonstanten R die Verdampfungswärme Q_V , aus dem Anstiegsfehler ($\Delta A \cdot R$) entsprechend ΔQ_V .

Was ist zu beachten?

(1) Es ist trotz dieser einfachen Methode sinnvoll, sich über die Messgenauigkeit von T und p Gedanken zu machen. Das ist vor allem dann wichtig, wenn die Messkurve „Ausreißer“ beinhaltet und geklärt werden muss, ob deren Abweichungen noch im Rahmen der Messgenauigkeit liegen oder ob evtl. grobe Fehler vorliegen könnten. In letzterem Fall sind diese Punkte von der Auswertung auszuschließen.

(2) Bei der statistischen Auswertung von Messreihen wird meist ein Mittelwert bestimmt und dessen Fehler als Konfidenzintervall mit einer bestimmten statistischen Sicherheit angegeben, z.B. $\pm 1\sigma$ für 68% oder $\pm 2\sigma$ für 95% (vgl. Literatur oder Versuch 303). Der 1σ -Wert wird Standardfehler genannt. Der von den gängigen Computerprogrammen ausgegebene Anstiegsfehler ΔA entspricht diesem Standardfehler, d.h. unsere Fehlerangabe hat nur eine Sicherheit von 68%. Das ist eigentlich zu wenig. Für Praktikumszwecke wird üblicherweise eine 95%ige Sicherheit angestrebt. Bei Messreihen mit ≥ 10 Werten erreicht man dies in etwa (ohne jetzt auf alle Details einzugehen), wenn man ΔA mit dem Faktor 2 multipliziert.

(3) Beim Vergleich des Ergebnisses Q_v mit „dem“ Tabellenwert ist zu beachten, dass hier jeweils zwei Werte angegeben sind. Es ist also ein geeigneter Mittelwert aus beiden zu bilden („geeignet“ bezogen auf den Temperaturbereich, in dem gemessen wurde).

(4) Für die (exponentielle) Dampfdruckkurve werden Sie vermutlich keine Vergleichskurve finden. Ob die Kurvenform stimmt, ist sehr einfach festzustellen. Wenn die Darstellung „ $\ln(p)$ über $1/T$ “ eine gute Gerade ergibt, dann entspricht die Dampfdruckkurve auch sehr gut einer Exponentialfunktion.

Ob die Kurve evtl. aufgrund von systematischen Messfehlern nach oben bzw. unten verschoben ist, lässt sich überprüfen, indem man den Normsiedepunkt ($65^\circ\text{C} / 760 \text{ Torr}$) bzw. ($78^\circ\text{C} / 760 \text{ Torr}$) für die jeweilige Substanz mit einzeichnet. Dieser müsste nämlich genau auf der Dampfdruckkurve liegen.

3.4 (Zusatzaufgaben für Physikstudenten):

Bei der Umrechnung von Manometerhöhen in Drücke wurde bisher die Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ des Quecksilbers vernachlässigt. Die erhaltenen Ergebnisse sind also noch mit einem systematischen Fehler behaftet. Um genauere Werte zu bekommen, müssen alle Höhen (h_1 , h_2 , und h_L) auf eine einheitliche Temperatur (z.B. 0°C) korrigiert werden.