

Dampfdruck von Wasser

1 Vorausgesetzte Kenntnisse

1. Aggregatzustand, -änderungen
2. p - T -Zustandsdiagramm von Wasser
3. *Van der Waals*-Zustandsgleichung
4. *Clausius-Clapeyron*-Differenzialgleichung der Dampfdruckkurve
5. Quecksilber-Barometer: Handhabung, Ablesung, Ablesungs-Korrekturen
6. (Für Physiker:) Zusammenhang: Dampfdruck – Boltzmannscher Satz.
Weitere Stichworte dazu: Boltzmann-Faktor bzw. Boltzmann-Statistik.

2 Mitzubringende Hilfsmittel

Bringen Sie folgende Materialien mit:

- 1 Blatt Millimeterpapier
- 1 Blatt einfach-logarithmisches Papier (letzteres passend für diesen Versuch...)

3 Literatur

- Gerthsen: *Gerthsen Physik*
- Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik* Bd. 1: *Mechanik, Akustik, Wärme*
- Pohl: *Pohls Einführung in die Physik* Bd. 1: *Mechanik, Akustik und Wärmelehre*
- Westphal: *Physik*
- Dobrinski: *Physik für Ingenieure*

Für interessierte Experten: mit [W 7] markierte Abschnitte in Versuchsinfo W+

4 Grundlagen

Der **Dampfdruck** über einer Flüssigkeit in einem abgeschlossenen System ist nur von der Temperatur und der Flüssigkeitsart abhängig. Er ist unabhängig von der Flüssigkeitsmenge und dem Druck, der außer dem Dampfdruck noch auf der Flüssigkeit lastet. Beim Sieden einer Flüssigkeit ist der Druck in den Dampfblasen mindestens so groß wie der äußere Druck.

Der Dampfdruck ist durch das *dynamische Gleichgewicht* zwischen ständigem Verdampfen und Kondensieren bestimmt. Damit ein Molekül aus der Flüssigkeit in den Dampfraum übergehen kann, muss seine

ursprüngliche kinetische Energie ausreichen, um die anziehenden Kräfte zwischen ihm und seinen Nachbar-Molekülen zu überwinden, deren Resultierende an der Flüssigkeitsoberfläche in die Flüssigkeit hineinweist. Die potenzielle Energie eines „Dampf-Moleküls“ ist daher größer als die eines „Flüssigkeits-Moleküls“. Wegen der Maxwell-Boltzmann'schen Energieverteilung sinkt mit größerer Übergangsenergie die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei gegebener Temperatur die Energie eines zufälligen „Flüssigkeits-Moleküls“ zum Verlassen der Flüssigkeit ausreicht; im gleichen Maße sinkt die Anzahldichte der Moleküle im Dampf.

Die molare **Verdampfungswärme** r kann man im ersten Anlauf deuten als das N_A -fache dieser Übergangsenergie (N_A : Zahl der Moleküle pro Mol). Mithin hängt der Betrag des Dampfdruckes eng mit der Verdampfungswärme der betreffenden Flüssigkeit zusammen.

Nach dem ersten Hauptsatz muss man die Verdampfungswärme allerdings zerlegen in einem inneren Anteil, der die Erhöhung der potenziellen Energie der Moleküle beim Überwinden der gegenseitigen Anziehung darstellt, und einen äußeren Anteil, welcher durch die Ausdehnungsarbeit gegeben ist. Bei Wasser unter Normaldruck beträgt die äußere Verdampfungswärme etwa 10 % der inneren.

Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre stellt eine Forderung an den äußeren Anteil der Verdampfungswärme: Jeder reversible Zyklus mit Umsetzung von Wärme in Arbeit muss den *Carnot-Wirkungsgrad* ergeben. Deshalb¹ gehorcht die Steigung $\frac{dp}{dT}$ der Dampfdruckkurve $p(T)$ im p - T -Zustandsdiagramm der *Clausius-Clapeyron*-Differenzialgleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{(V_D - V_{Fl}) T} \quad (1)$$

Wie zuvor ist r die molare Verdampfungswärme; V_D und V_{Fl} sind die Molvolumina von Dampf und Flüssigkeit, hier also von Wasserdampf und Wasser. Diese drei Größen hängen alle von der Temperatur T ab. Gleichung (1) gilt streng und liefert $p(T)$ durch Integration.

In diesem Versuch verwenden Sie folgende Vereinfachungen: Für das Dampfvolumen V_D nutzen Sie die Zustandsgleichung des idealen Gases aus. Das Volumen V_{Fl} der Flüssigkeit wird vernachlässigt, denn $V_D > 10^3 \cdot V_{Fl}$ (belegen!). Außerdem soll angenommen werden, dass die molare Verdampfungswärme im hier relevanten Temperaturbereich konstant sei. Nun ist die Integration von (1) einfach; Sie erhalten

$$p(T) = p_0 \cdot \exp \left[-\frac{r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2)$$

mit Dampfdruck p_0 und Temperatur T_0 eines Anfangszustandes. ($R = N_A \cdot k = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist die Gaskonstante, k die Boltzmann-Konstante).

Versuchsziel und Messprinzip

In diesem Versuch kontrollieren Sie durch eine besondere Auftragsung, ob die vereinfachenden Annahmen gerechtfertigt sind und Ihre Messpunkte $(T_i, p_i)_{i=1 \dots n}$ tatsächlich der Beziehung (2) genügen. Anschließend dient Gleichung (2) dazu, die molare Verdampfungswärme r zu bestimmen.

Zur experimentellen Ermittlung der Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck stellen Sie Dampf und Flüssigkeit in einem Behälter unter kontrolliertem Druck bereit und erwarten, dass sich die passende Temperatur einstellt. Die Behälterwände werden *nicht* von außen beheizt, sind aber von der Flüssigkeit

¹Details dazu in W+

benetzt/bedeckt und nehmen *eine* Temperatur an: Ist Flüssigkeit nicht warm genug, überwiegt die Kondensation mit der Konsequenz, dass die frei werdende Wärme die Flüssigkeit aufheizt. Ist Flüssigkeit zu warm, überwiegt das Verdampfen mit der Konsequenz, dass ihre Temperatur durch Verbrauch von Verdampfungswärme sinkt.

Versuchsanordnung

Dampferzeuger: Eine elektrische Heizung erwärmt einen Wasservorrat zum Siedepunkt und hält den Siedevorgang aufrecht.

Als **Mess-Region** dient das Oberteil des Siedegefäßes, in welches ein Flüssigkeitsthermometer hineinragt. Der Dampf durchquert zunächst diese Mess-Region, danach strömt er zu einer gebläsegekühlten Rohrschlange und kondensiert dort.

Hier **im Kondensator** übertragen die Moleküle der Luft „ihren“ Druck (bzw. Impuls) auf die Wassermoleküle des Dampfes.

Der Druck dieser Luft wird gezielt verändert und mit Hilfe eines handelsüblichen *Bourdon-Rohr*-Manometers gemessen.

Achtung: Das Manometer misst die *Differenz* zwischen dem aktuellen äußeren Luftdruck und dem im Anschlussrohr herrschenden Druck. Die Skalenbeschriftung täuscht – willkürlicher Nullpunkt! Eine korrekte Skala müsste ihren Nullpunkt eigentlich dort haben, wo diese *Differenz* verschwindet. Zur Bestimmung des wahren (absoluten) Druckes müssen Sie die Anzeige des *Manometerzeigers* bei belüfteter Apparatur und abgeschalteter Pumpe mit einer *Barometerablesung* im Praktikum in Beziehung setzen (1 mm Quecksilbersäule $\hat{=}$ 1.3332 hPa).

5 Hausaufgaben

Vor dem Praktikumstermin zu Hause zu erledigen:

1. Gleichung (2) aus Gl.(1) herleiten und nach r auflösen.
2. Wie sehen die Graphen der Funktion $p(T)$ in Gl.(2) aus, wenn sie gemäß der Präsenzaufgaben 1 bzw. 2 erstellt werden? Stichworte dazu: *Arrhenius*-Darstellung, -Gleichung.
3. Angenommen, der Graph Ihrer Messpunkte in Präsenzaufgabe 2 hätte das erwartete Aussehen:

Formulieren Sie zunächst das Grundprinzip einer Ausgleichsgerade und begründen Sie dann, warum zwei (weit auseinander liegende) Punkte der Ausgleichsgerade zur Bestimmung von r genügen. Erläutern Sie, an welchen Achsenskalen Sie die Positionsangaben zu diesen Punkten ablesen, und wie Sie diese verwenden werden.

4. Die Messungen werden oberhalb 25 °C beginnen und knapp unter 100 °C enden. Versehen Sie das Diagrammpapier der Präsenzaufgabe 2 mit einer adäquaten Skalenteilung der $1/T$ -Achse. Spreizen Sie den *maßgebenden Ausschnitt* auf deutlich mehr als die Hälfte der Papierbreite.

Es ist ratsam, auch das Diagrammpapier der Präsenzaufgabe 1 bereits mit Skalen und Beschriftungen an den Achsen auszustatten.

6 Präsenzaufgaben

Experiment

1. Erstellen Sie während der Durchführung des Experiments eine Auftragung von $p = p(T)$ auf normalem Millimeterpapier mit linear geteilten Achsen.
- Die Beschreibung des Mess-Ablaufes finden Sie auf der letzten Seite.
 - Nehmen Sie in den anfallenden Wartezeiten auch die Präsenzaufgabe 2 der Auswertung in Angriff:

Auswertung

2. Tragen Sie die auf absolute Skalen umgerechneten Messpunkte wie folgt auf:

$$\log y = f(x) \quad \text{entsprechend} \quad \log(p/p_{\text{Einheit}}) = f(T_{\text{Einheit}}/T);$$

hier verhelfen die willkürlich fixierbaren Konstanten p_{Einheit} und T_{Einheit} zu „Maßeinheits-losen“ Variablen: y für den Druck und x für die reziproke absolute Temperatur.

Zweckmäßige Wahl: Einfach-logarithmisches Papier der Größe DIN A4 mit logarithmischer Teilung über etwas mehr als zwei Dekaden entlang der längeren Richtung; $T_{\text{Einheit}} = 1 \text{ K}$ (alternativ: 1000 K), $p_{\text{Einheit}} = 1 \text{ hPa}$ (1 mbar geht natürlich auch).

3. Diskutieren Sie den Graph der Präsenzaufgabe 2: Erfüllt er die Erwartungen der Hausaufgabe 2?
Legen Sie eine Ausgleichskurve bzw. -linie in die logarithmische Darstellung, und berechnen Sie die molare Verdampfungswärme r (in kJ mol^{-1}) von Wasser.
4. Schätzen Sie einen Toleranzbereich für r aus der graphischen Darstellung ab (Fehlerbalken für p sind hilfreich).
Tipp: Ermitteln Sie in Präsenzaufgabe 3 *drei* Steigungen statt nur einer, indem Sie (nach Augenmaß) auch eine untere und eine obere Schranke für die „Steilheit“ der Kurve festlegen.
5. (Freiwillig, bei Interesse): Vergleichen Sie mit Angaben aus Literatur. Bedenken Sie, dass die vorliegende Apparatur überhaupt keine Wärmemengen messtechnisch erfasst, sondern ...

Ablauf der Messungen und Handhabung der Apparatur

Vor dem Einschalten bestimmen Sie:

- den „wahren“ Luftdruck (Hg-Barometer im Raum von W3!).
- die Zeigerstellung auf der Skala „Ihres“ Manometers bei belüfteter Apparatur.
Entscheiden und dokumentieren Sie (individuell für sich), welche Unsicherheit Sie bei sorgfältiger Ablesung des Manometers zulassen.
- die Umrechnungsvorschrift von »Skalen-Anzeige« des Manometers auf »wahren« Druck.

Einstellen lassen sich Drücke, die unterhalb des Atmosphärendruckes liegen:

Außenluft strömt ein (durch enge Belüftungsdüse) und wird sogleich *abgesaugt* (von Vakuumpumpe).

- *Drosselventil*: Hiermit kann man die Saugleitung der Drehschieber-Vakuumpumpe einengen. Je enger diese Leitung, desto größer der Druck in der Apparatur.
- *Drei Belüftungsdüsen*: der Belüftungsschlauch wird auf einen ihrer Anschlüsse einfach aufgesteckt.
- Notieren Sie für jede Belüftungsdüse, wie weit sich der Druck absenken lässt.

Einstellen des ersten Druckes: Wählen Sie die »engste« Düse. Die Aufnahme der Dampfdruckkurve beginnt ca. 10 mbar über dem niedrigsten erreichbaren bzw. über demjenigen Druck, bei dem ein Sieden bereits bei Raumtemperatur und ohne Heizung einsetzt.

Mit der **elektrischen Heizung** bringen Sie das Wasser zum Sieden (**Aufheizen**) und halten danach den Siedevorgang aufrecht (**stationär**).

Die Heizleistung wählen Sie anhand der Tabelle. Wenn das Wasser zu sieden beginnt, muss die Heizung umgehend vermindert werden (vgl. Tabelle), denn solange die Rohrschlange des Kondensators kaum wärmer als die Umgebungsluft ist, kann sie nur wenig Wärme abführen bzw. Wasserdampf kondensieren. Wasser schadet aber der Vakuumpumpe.

Einstellung der Heiz-Stärke

Arbeitstemperatur	stationär	Aufheizen mit
unter 40 °C	1	10
unter 55 °C	3	9 ··· 10
unter 65 °C	5	9
unter 75 °C	6	8
darüber	dauerhaft 6 ··· 7	

Einstellzeiten: Es dauert einige Minuten bis die Änderungen der elektrischen Heizleistung in der Apparatur ankommen. Diese Wartezeit entfällt, wenn bei höheren Temperaturen gleichmäßig geheizt wird. Grundsätzlich sollte man ca. 1 Minute bei *siedendem* Wasser abwarten und das Thermometer beobachten, wie es sich auf den umgebenden Dampf einstellt.

Aufgabe 1: Messpunkt protokollieren und darstellen: Maßgebend für das Wertepaar des Messpunktes ist derjenige Druck, der zum Zeitpunkt der Temperaturablesung herrscht! Zeichnen Sie jeden Messpunkt unmittelbar nach Protokollierung auch in das $p(T)$ -Diagramm (Millimeterpapier) ein.

Wahl des nächsten Druckes: Man erhöht den Druck in Schritten *wachsender* Größe. (Beobachten Sie die Zunahme der Steigung im $p(T)$ -Verlauf...)

Als Anregung eine Folge von **Schrittgrößen**² (in Millibar), mit der man zwölf Messpunkte³ erzielt: +20, +30, +40, +55, +70, +85, +100, +115, +130, +145, +160. In der Praxis wird man Ziele oberhalb 200 mbar gerne so runden, dass der Zeiger „genau auf Skalenstrich“ steht.

Jeden gewünschten Druck geben Sie *einmalig* durch geeignete Ventilstellung vor. Wechseln Sie frühzeitig auf die nächst-größere Belüftungsdüse.⁴

Für den letzten Messpunkt (d. h. für aktuellen Umgebungsdruck) schalten Sie die Pumpe aus; gleich danach öffnen Sie das Drosselventil.

Nach Abschalten der Heizung...

Das Gebläse muss so lange weiterlaufen, wie das Einströmrohr oben am Kondensator noch heiß ist.

²Schrittgrößen!, d.h. also z.B. wenn der erste Messpunkt $p_1 = 20$ mbar ist, dann gilt: $p_2 = p_1 + 20$ mbar = 40 mbar, $p_3 = p_2 + 30$ mbar = 70 mbar, etc.

³die Summe dieser 11 Schritte ergibt $\Delta p = 950$ mbar

⁴Engere Düse bedeutet größere Zeitkonstante bis zum Erreichen des eingestellten Druckes.