

# Verdampfungsenthalpie von Wasser (T3)

## Ziel des Versuches

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron soll für gesättigten Wasserdampf überprüft werden und die molare Verdampfungsenthalpie (-wärme) von Wasser mit Hilfe einer Arrheniusdarstellung ermittelt werden.

## Theoretischer Hintergrund

### Gesetz von Clausius-Clapeyron

Viele Substanzen liegen unter gewissen Randbedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht gleichzeitig in zwei stabilen Phasen vor. In diesem Versuch handelt es sich dabei um den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand von Wasser, das sich in einem festen Volumen  $V$  befindet. Unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur und eines kritischen Volumen/Stoffmengen-Verhältnisses tritt das Wasser sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Zustand auf. Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich in dem Behälter der Sättigungsdampfdruck  $p$  aus, der nur von der Temperatur  $T$  und nicht vom Volumen  $V$  abhängt. Erhöht man die Temperatur, so steigt der Druck  $p$ . Die Größe der Druckänderung wird durch das Gesetz von Clausius-Clapeyron angegeben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(V_g - V_f)T} \quad (1)$$

Hier ist  $\lambda$  die molare Verdampfungsenthalpie (latente Wärme), d. h. die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 Mol der Flüssigkeit zu verdampfen.  $V_f$  und  $V_g$  sind die Volumina, die unter den gegebenen Bedingungen von einem Mol im flüssigen bzw. im gasförmigen Zustand eingenommen werden.

Gl. (1) beschreibt nur den differentiellen Zusammenhang zwischen  $p$  und  $T$ . Um einen expliziten Zusammenhang  $p = p(T)$  zu erhalten, muss Gl.(1) integriert werden. Zu diesem Zweck muss die Temperaturabhängigkeit aller Größen auf der rechten Seite von Gl. (1) bekannt sein. Zur Vereinfachung werden folgende Näherungen eingeführt:

1. Die Dichte von Flüssigkeiten ist unter moderaten Bedingungen i. A. etwa tausendmal größer als die Dichte von Gasen. Deshalb darf  $V_f$  gegen  $V_g$  vernachlässigt werden.
2. Die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  wird vernachlässigt.

3. Der gesättigte Dampf wird als ideales Gas betrachtet, d. h., es gilt die ideale Gasgleichung:

$$V_g = \frac{RT}{p} \quad . \quad (2)$$

Berücksichtigt man die drei Näherungen in Gl. (1), so ergibt sich:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda dT}{R T^2} \quad . \quad (3)$$

Bildet man über Gl. (3) das bestimmte Integral von den Referenzwerten  $p_0$  und  $T_0$  bis zu den variablen Werten  $p$  und  $T$ , so erhält man:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\lambda}{RT} + \frac{\lambda}{RT_0} \quad . \quad (4)$$

Gl. (4) kann in folgende Form gebracht werden:

$$p(T) = \tilde{p}_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right) \quad . \quad (5)$$

Hier ist  $\tilde{p}_0$  eine Konstante. Der Sättigungsdampfdruck hängt nach Gl. (5) exponentiell von der reziproken Temperatur ab und kann mit einer Arrheniusdarstellung, wie sie für verschiedene temperaturabhängige Vorgänge verwendet wird, analysiert werden.

Es sei hier erwähnt, dass gesättigter Wasserdampf nur in grober Näherung ein ideales Gas darstellt (Warum?). Um genauere Ergebnisse zu erhalten, müsste man anstelle der idealen Gasgleichung die van der Waals'sche Zustandsgleichung verwenden.

Mikroskopisch kann man sich die Einstellung des Sättigungsdampfdruckes als stationäres Gleichgewicht vorstellen: Die Anzahl der pro Zeiteinheit verdampfenden und kondensierenden Teilchen ist gleich. Deshalb lässt sich Gl. (5) auch mit Hilfe eines einfachen statistischen Modells plausibel machen. Die Teilchen (in unserem Fall Wassermoleküle) können zwei verschiedene Energiezustände einnehmen: Der tiefere Energiezustand (f) entspricht dem flüssigen Zustand, der höhere (g) dem gasförmigen. Der Energieunterschied ist durch die Verdampfungsenthalpie  $\lambda$  gegeben, wenn man sich auf die Stoffmenge von einem Mol bezieht. Im zeitlichen Mittel kann man für die Besetzung der beiden Zustände die Boltzmann-Verteilung annehmen. Dann gilt für die Besetzungszahlen  $n_f$  und  $n_g$

$$\frac{n_g}{n_f} = \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right) \quad . \quad (6)$$

Das von der Gasphase eingenommene Volumen ändert sich mit der Temperatur nur geringfügig. Nimmt man die ideale Gasgleichung für diese Phase an, so ist der Druck  $p$  proportional zu  $n_g$ , und aus Gl. (6) ergibt sich die Gl. (5).

### *Prinzip der piezoelektrischen Druckmessung*

Der piezoelektrische Druckwandler zeigt eine – im zu untersuchenden Bereich – zum Druck proportionale Spannung an.

Die Piezoelektrizität beruht auf der Auslenkung von Kristallionen aus ihrer Gleichgewichtslage durch äußere mechanische Spannungen. In einem mechanisch nicht beanspruchten Ionenkristall heben sich die Dipolmomente

zwischen den Ionen gegenseitig auf, d. h., die gesamte Polarisation des Kristalls ist Null. Wird der Kristall mechanisch deformiert (z. B. durch eine Änderung des äußeren Druckes), so werden die Ionen aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt. Die Folge ist, dass die Dipolmomente zwischen den Ionen ihren Betrag und ihre Richtung ändern. Besitzt der Kristall polare Achsen, d. h., Achsen entlang derer sich Richtung und Gegenrichtung unterschiedlich verhalten (wie z. B. beim Quarz, jedoch nicht beim Kochsalz), dann heben sich die geänderten Dipolmomente nicht mehr gegenseitig auf und es entsteht im Kristall eine Polarisation. Diese kann als Spannung am Kristall gemessen werden. In erster Näherung ist die elektrische Piezospannung proportional zur mechanischen Spannung.

### Versuchsaufbau und -durchführung

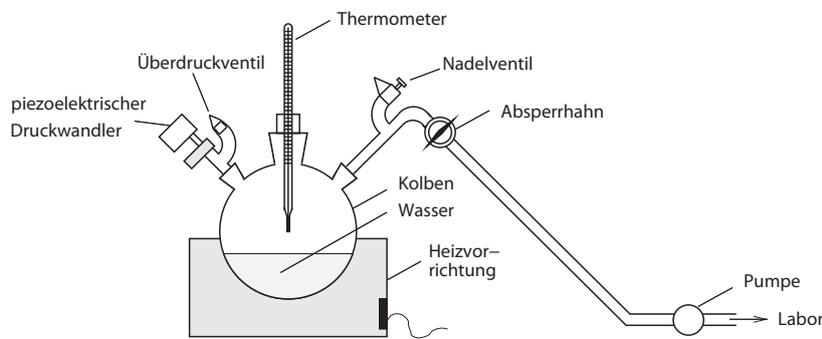


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau zur Messung des Sättigungsdampfdruckes.

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 1 dargestellt. Im Rezipienten befinden sich das Wasser, der piezoelektrische Druckwandler und das Thermometer. Der Rezipient kann mit einem Absperrhahn verschlossen werden. Zum Abpumpen ist das Nadelventil zu schließen.

### Kalibrierung des piezoelektrischen Druckwandlers

Die zu erstellende Kalibrierungskurve  $U = U(p)$  des Piezoelementes wird als linear angenommen. Es reicht deshalb aus, zwei Punkte dieser Kurve zu bestimmen, die natürlich möglichst weit auseinanderliegen sollten. Man wählt als ersten Punkt den äußeren Luftdruck und als zweiten den Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur.

1. Man belüfte die Anordnung bei noch abgeschalteter Pumpe. Dabei sind Nadelventil und Absperrhahn zu öffnen. Der Spannungswert des piezoelektrischen Druckwandlers entspricht dann dem äußeren Luftdruck.
2. Das Nadelventil wird geschlossen und die Pumpe eingeschaltet. Man wartet, bis das Wasser siedet und die Luft im Kolben möglichst vollständig durch Wasserdampf ersetzt ist. Da man dies nicht überprüfen kann, warte man hinreichend lange, bis keine Druckänderung mehr beobachtbar ist. Der Spannungswert am piezoelektrischen Druckwandler entspricht dann dem Sättigungsdampfdruck von Wasser, den man einem Tabellenbuch entnimmt.

### Durchführung der Messung

Nach dem Schließen des Absperrhahns wird die Pumpe ausgeschaltet.<sup>1</sup> Nun wird die Heizvorrichtung angeschaltet und das Wasser hinreichend langsam erwärmt. Während der Erwärmung wird bei verschiedenen Temperaturen der Sättigungsdampfdruck bestimmt (mit Hilfe der Piezospannung und der erstellten Kalibrierkurve). Die Temperatur sollte 90 °C nicht überschreiten, da sonst im Kolben ein Überdruck entstehen könnte (zu Ihrer Sicherheit ist ein Überdruckventil im Rezipienten eingebaut).

<sup>1</sup> Achten Sie darauf, dass der Druck, d.h., die Spannung am Wandler konstant bleibt. (eine Erhöhung um 1 mV/30 sec ist noch i. O.)

### Aufgabenstellung

1. Kalibrieren Sie den piezoelektrischen Druckwandler nach dem angegebenen Verfahren. Geben Sie die Druckwerte in Pascal an.
2. Messen Sie den Sättigungsdampfdruck von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur, und stellen Sie  $\ln(p/p_0)$  gegen  $1/T$  als Arrheniusdarstellung grafisch dar. Bestimmen Sie aus dem Anstieg der erhaltenen Geraden die molare Verdampfungsenthalpie  $\lambda$  von Wasser und vergleichen Sie diese mit dem Literaturwert ( $\lambda = 40,66 \text{ kJ/mol}$  bei 100 °C). Rechnen Sie Ihren Wert für  $\lambda$  in eine volumenbezogene Verdampfungsenthalpie der Einheit kJ/l um.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Ihr Referenzwert ist der Luftdruck im Praktikumsraum.

### Zusätzliche Aufgabe für Physik-VF

3. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung in ihrer integrierten Form (Gl. (5)) wurde aus der thermodynamisch korrekten Form (Gl. (1)) unter der Annahme entwickelt, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  vernachlässigbar ist. Im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C ändert sich der Wert von  $\lambda$  um  $4,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Die Ungenauigkeit die dadurch entsteht ist für manche Anwendungen nicht im Toleranzbereich. Daher verwendet z. B. die PTB die empirische Gleichung von Magnus, um den Sättigungsdampfdruck von Wasser unter Normalbedingungen zu berechnen und  $\lambda$  zu bestimmen. Diese Gleichung lautet:

$$p = 6,1094 \exp\left(\frac{17,625 T}{243,04 + T}\right)$$

mit  $T$  in °C und  $p$  in hPa.

Berechnen Sie für den untersuchten Temperaturbereich den Sättigungsdampfdruck, bestimmen Sie  $\lambda$  und vergleichen Sie diese Werte mit den von Ihnen bestimmten.

Diskutieren Sie die Genauigkeit der Ergebnisse in Bezug auf den Gültigkeitsbereich der Gleichungen.

Begründen Sie die Wahl einer der beiden Gleichungen zur Analyse von Daten in Hinblick auf die Messaufgabe.

*Hinweise:*

1. Zeichnen Sie in Ihre grafische Darstellung die Messunsicherheiten ein und ermitteln Sie die maximale Unsicherheit des Anstiegs. Daraus erhalten Sie die maximale Unsicherheit der Verdampfungsenthalpie.
2. Erneuern Sie vor Versuchsbeginn das Wasser im Rezipienten (Warum?)