

Maschinenlaborpraktikum

Versuch 12

Ermittlung der Dampfdruck des Wasser

Universität Rostock
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Dr Javid Safarov

08. 07. 2016

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Dampfdruck und physikalische Vorgänge	3
2.2 Antoine Gleichung	4
2.3. Die molare Verdampfungsenthalpie.....	5
3. Versuchsaufbau	6
4 Experimenteller Ablauf und Auswertung	8
4.1 Versuchsdurchführung	8
4.2 Auswertung	9
5 Kontrollfragen	9
6 Literatur	10

1. Einleitung

Unter Dampfdruck/Gleichgewichtsdampfdruck versteht man den Druck eines Dampfes im thermodynamischen Gleichgewicht mit seinen kondensierten Phasen in einem geschlossenen System. Alle Flüssigkeiten haben die Tendenz zu verdampfen und einige Festkörper können in einen gasförmigen Zustand sublimieren. Umgekehrt haben alle Gase die Tendenz zurück in den flüssigen bzw. festen Zustand zu kondensieren/desublimieren, solange die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur oder Zersetzungstemperatur liegt. Einfach ausgedrückt: Eine Flüssigkeit verdampft bei allen Drücken unterhalb des Dampfdrucks und bleibt stabil bei Drücken überhalb des Dampfdrucks. Der Gleichgewichtsdampfdruck ist somit ein Indiz für die Verdampfungsneigung einer Flüssigkeit. Er bezieht sich auf die Tendenz von Partikeln, den flüssigen (oder festen) Zustand zu verlassen.

Der Dampfdruck wird in den Standardeinheiten des Drucks gemessen. Das internationale Einheitensystem (SI) beschreibt den Druck als abgeleitete Einheit mit der Dimension Kraft pro Fläche und kennzeichnet das Pascal (Pa) als zugehörige Standardeinheit. Ein Pascal ist ein Newton pro Quadratmeter ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ oder $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$).

Ziel des Versuchs ist es, den Dampfdruck als Stoffeigenschaft samt Temperaturabhängigkeit zu verstehen und in geeigneter Weise darzustellen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Dampfdruck und physikalische Vorgänge

Wenn die Dampfphase einer reinen Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der flüssigen Phasen steht, führt die Gleichheit des chemischen Potenzials, der Temperatur und des Drucks in beiden Phasen zu der Clapeyron-Gleichung (Smith et al. 1996):

$$\frac{dP_{vp}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{(RT^2 / P_{vp})\Delta Z_v} \quad (1)$$

$$\frac{d \ln P_{vp}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v} \quad (2)$$

In dieser Gleichung beziehen sich ΔH_v und ΔZ_v auf Unterschiede bezüglich der Enthalpie und des Kompressibilitätskoeffizienten des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit.

Die meisten Gleichungen zur Abschätzung und Korrelation des Dampfdrucks stammen von einer Integration der Gleichung (2) ab. Um dies zu integrieren, muss eine Annahme bezüglich der Abhängigkeit des Terms $\Delta H_v/\Delta Z_v$ von der Temperatur gemacht werden. Ebenfalls wird eine Integrationskonstante erzeugt, welche unter Verwendung eines Dampfdruck-Temperatur-Punktes ausgewertet werden muss.

Die einfachste Näherung ist anzunehmen, dass der Term $\Delta H_v/\Delta Z_v$ konstant und unabhängig von der Temperatur ist. Wenn die Integrationskonstante als A bezeichnet wird, führt die Integration der Gl. (2) zu:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T} \quad (3)$$

mit $B = \Delta H_v / \Delta Z_v$.

Gleichung (3) wird manchmal als Clausius-Clapeyron-Gleichung bezeichnet. Überraschenderweise ist dies eine ziemlich gute Beziehung für die Approximierung des Dampfdrucks in kleinen Temperaturintervallen. Ausgenommen nahe dem kritischen Punkt sind ΔH_v und ΔZ_v nur schwach temperaturabhängige Funktionen. Und da sich beide mit steigender Temperatur verringern, liefern sie einen kompensatorischen Effekt.

Der Dampfdruck ist bereits für viele Substanzen gemessen worden. Wenn zuverlässige Messungen verfügbar sind, werden sie gegenüber Ergebnissen von Schätzungsmethoden bevorzugt, welche noch später in diesem Kapitel dargestellt werden. 1984 erstellte Boublik Tabellierungen experimenteller Daten von ungefähr 1000 Substanzen die als qualitativ sehr hochwertig beurteilt worden sind. Zahlreiche weitere Tabellierungen „experimenteller“ Dampfdrücke existieren. Jedoch werden diese Dampfdrücke manchmal eher berechnet, als dass ursprüngliche Daten existieren. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass Fehler beim Fitten, Interpolieren oder Extrapolieren dieser Daten eingeführt worden sind.

Literaturhinweise zu experimentellen Dampfdruckdaten können in Dykyj und Repá (1979), Dykyj et al. (1984), Lide (1999), Majer et al. (1989), Ohe (1976), Perry und Green (1997) gefunden werden. Daten für umwelttechnisch relevante Festkörper und Flüssigkeiten, einschließlich polyzyklische Aromate, polychlorierte Biphenyle, Dioxine, Furane und ausgewählte Pestizide sind in Dellesite (1997) zusammengestellt.

In der gleichen Zeit wurden viele verschiedene Gleichungen zur Korrelation des Dampfdrucks als Funktion der Temperatur präsentiert. Die Antoine-Gleichung ist eine einfache Funktion zum Anpassen von Dampfdruckdaten von reinen Substanzen und wird im Folgenden diskutiert.

2.2. Antoine Gleichung

Antoine (1888) schlug eine einfache Änderung der Gleichung (3) vor, welche in begrenzten Temperaturbereichen häufig angewendet wird.

$$\log_{10} P_{vp} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} \quad (4)$$

mit T in Kelvin.

Wenn $C=0$, wird Gl. (3) wieder zur Clapeyron-Gleichung (2). Einfache Regeln wurden postuliert (Fishtine, 1963; Thompson, 1959), um C auf den Normalsiedepunkt für bestimmte Materialklassen zu beziehen, aber diese Regeln sind nicht zuverlässig. Die einzige zuverlässige Weise, Werte der Konstanten A , B und C zu erhalten, stellt die Regression der experimentellen Daten dar.

Werte von A , B und C befinden sich für einige Materialien im Anhang A mit P_{vp} in bar und T in K. Zusätzliche Tabellen von Antoine-Konstanten können in Boublik et al. (1984), Dekan (1999) und Yaws (1992) gefunden werden. Der angewendete Temperaturbereich ist nicht groß und die zugehörigen Druckintervalle befinden sich meist zwischen 0.01 und 2 bar. Die Antoine-Gleichung sollte nie außerhalb der angegebenen Temperaturintervalle genutzt werden. Extrapolationen über diesen Grenzen hinaus führen möglicherweise zu absurden Ergebnissen. Die Konstanten A , B und C bilden eine Einheit. Man sollte nie zusammen Konstanten aus unterschiedlichen Tabellierungen nutzen.

Cox (1923) schlug eine grafische Korrelation vor, in der die Ordinate, P_{vp} darstellend, eine logarithmische Skala hat und somit eine Gerade (mit positivem Anstieg) gezeichnet werden kann. Die geneigte Gerade wird verwendet, um den Dampfdruck des Wassers (oder irgendeiner anderen Bezugssubstanz) darzustellen. Da der Dampfdruck des Wassers genau als Funktion der Temperatur bekannt ist, kann die Abszissenskala in den Temperatureinheiten bezeichnet werden. Wenn die Dampfdruck- und Temperaturskalen auf diese Art vorbereitet werden, erhält man für den Dampfdruck anderer Substanzen häufig näherungsweise Geraden, besonders für homologe Reihen. Calingaert und Davis (1925) haben gezeigt, dass die Temperaturskala des Cox-Diagramms der Funktion $(T+C)^{-1}$ fast gleichwertig ist, wobei C für viele Materialien, die zwischen 273 und 373 K siedend, einen Wert von ungefähr -43 K annimmt. Somit gleicht das Cox-Diagramm nahezu dem Plot der Antoine-Dampfdruckgleichung. Auch für homologe Reihen wird ein nützliches Phänomen häufig mit Hilfe der Cox-Diagramme beobachtet. Die Geraden für verschiedene Komponenten einer homologen Reihe konvergieren häufig zu einem einzelnen Punkt, wenn sie extrapoliert werden. Dieser Punkt, auch infiniter Punkt genannt, ist nützlich für die Bereitstellung eines Dampfdruckwertes für eine neue Komponente einer Reihe. Dreisbach (1952) präsentierte eine Tabellierung dieser infiniten Punkte für einige homologe Reihen.

2.3. Die molare Verdampfungsenthalpie

Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v entspricht der Wärmemenge pro Mol Substanz, die zum Verdampfen unter konstantem Druck p zugeführt werden muss (z.B. mittels elektrischer Heizung; aus der elektrischen Energie und der verdampften Stoffmenge kann ΔH_v direkt gemessen werden). Im Versuch wird die Verdampfungsenthalpie indirekt aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes gemessen. Das ist möglich, weil die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes die Verdampfungsenthalpie als Parameter enthält. Die für das Verdampfungsgleichgewicht geltende spezielle Form der Clausius-Clapeyron Gleichung lautet:

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_v}{R}, \quad (5)$$

Bei graphischer Darstellung von z.B. $\ln(P)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ ist ΔH_v also aus dem Anstieg der Kurve erhältlich:

$$\Delta H_v = -R \cdot \frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (6)$$

Nach integrieren bekommen wir folgende Gleichungen:

$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_v}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + C \quad (7)$$

$$\Delta H_v = RT(C - \ln P), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (8)$$

3. Versuchsaufbau

Das Experiment zur Bestimmung des Dampfdrucks des Wassers wird in einer Glaszelle durchgeführt, indem man die statische Methode anwendet. Die schematische Funktionsweise der Dampfdruck-Messgeräte wird in Abbildung gezeigt.

Die Messgeräte bestehen aus Messeinrichtungen zur Dampfdruckmessung mittels statischer und differenzieller Methoden. Die statische Methode besteht aus einer geschlossenen Zelle (27) in einem Wasserbad, das bei konstanter Temperatur gehalten wird (± 0.02 K) und mit einem Thermostat (21) kontrolliert wird. Das interne Volumen der Messzelle (27) besteht aus dem Volumen der Glaszelle mit 78.56 cm^3 und dem Volumen des Stahlröhrenelements mit 17.08 cm^3 . Die statische Messzelle ist mit einer Einspritzöffnung (20) ausgestattet. Der Dampfdruck wird mit einem kalibrierten hochsensiblen Drucksensorkopf (23) [Typ 615A verbunden mit einem Drucksignalanschluss (15) Typ 670A, MKS Baratron und Drucksignalaufbereiter (14)] gemessen und ist an der Oberseite der Zelle angebracht.

Die Zelle der Differenzmethode der Dampfdruckmessgeräte besteht aus zwei verschiedenen Zellen (3, 4) im Inneren einer Glaszelle. Der Druck wird mit einem kalibrierten hochgenauen Drucksensorkopf (10) [Typ 616A verbunden mit einem Drucksignalanschluss (12) Typ 670A, MKS Baratron und Drucksignalaufbereiter (13) für die Differenzmethode] gemessen und ist an der Oberseite der Zelle angebracht.

Die Temperatur innerhalb der Zellen wird durch ein Platinwiderstands-Thermometer PT-100 gemessen (6), (35) und ist an den Temperatursignalaufbereiter Kelvimat Typ 4303 (19) angeschlossen, der mit einer Genauigkeit von $T = \pm 0.01$ K arbeitet. Die Temperatur der Drucksensorköpfe (10, 23) und des Anschlusses (24) der statische Zelle zum Drucksensorkopf wird mit einem Thermostat (16) ($T = \pm 0.01$ K) stabil gehalten. Die Messabweichung im Temperaturbereich von $T = (273.15 \text{ bis } 323.15) \text{ K}$ ist $\Delta P = (10 \text{ bis } 20) \text{ Pa}$ (statische Methode) und im Temperaturbereich von $T = (333.15 \text{ bis } 423.15) \text{ K}$ $\Delta P = (200 \text{ bis } 500) \text{ Pa}$.

Vor den Experimenten wurde die Messzelle gewaschen und getrocknet mit der TRIVAC® Drehschaufel-Vakuumpumpe (34). Jegliche Flüssigkeitsreste werden in der Kühlfalle (33) gefroren. Nach einer bestimmten Zeit, wenn $P \approx 0 \text{ Pa}$ [gemessen mit Hilfe einer Vakuumanzeige (32)] wurde eine bestimmte Menge des entgasteten Wasser in die Zelle mit einer speziellen Spritze eingespritzt. Das Phasengleichgewicht wird durch das Mischen der zwei Phasen mit einem magnetischen Rührer (28) und einem teflonüberzogenen Magneten (37) innerhalb der Zelle erreicht. Die Herstellung des Gleichgewichts in der Zelle ist ein schneller Prozess und ein konstanter Druck stellt sich innerhalb von 15 min ein.

Die experimentellen Ergebnisse des Dampfdrucks p werden als zuverlässig bewertet, da sie sich entsprechend der Testmessungen innerhalb von $\Delta p = \pm 0.05\%$ durchschnittlicher Messungengenauigkeit bewegen. Die Temperatur kann in dem Temperaturintervall $T = (278.15 \text{ bis } 323.15) \text{ K}$ gemessen werden.

Bei gleich bleibendem Druck wurden die Messungen in Dreiergruppen innerhalb von 10-minütigen Abständen durchgeführt.

Die Zellen wurden mit Wasser, Methanol, wässrigen NaCl-Lösungen etc. geprüft. Die Dampfdruckmessergebnisse des reinen Wassers und der Vergleich mit den berechneten Werten aus [2] sind in Tabelle 1 nieder geschrieben.

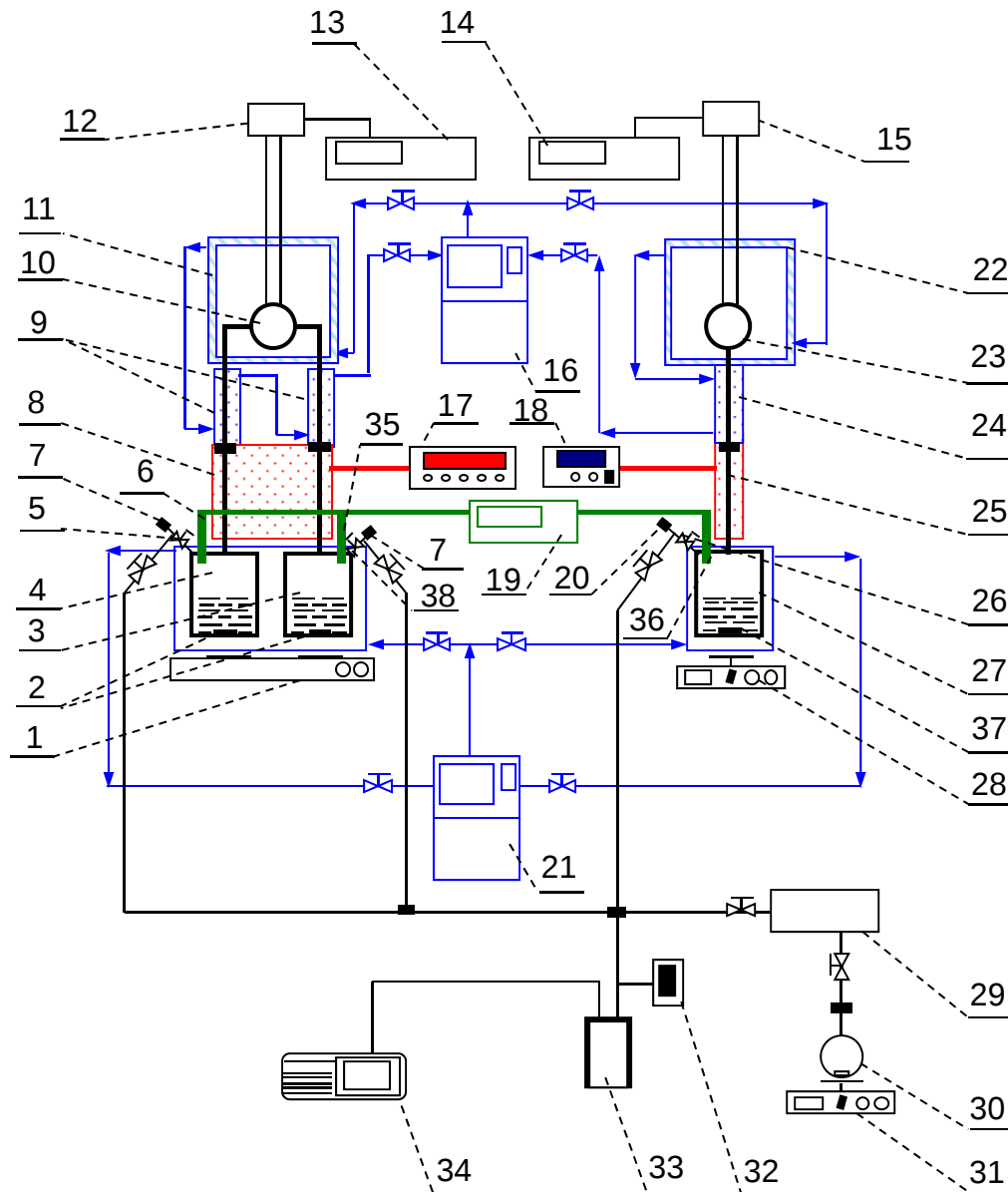


Abb 1: Experimenteller Aufbau: (1), (28) magnetische Koppelungen; (2), (37) Magnet, (3) Zelle für Referenzprobe in der Differenzmethode; (4) Zelle für Messprobe in der Differenzmethode; (5), (38) Ventil zum Schließen der Zelle für Messprobe in der Differenzmethode und (26) in der statischen Zelle; (6), (35), (36) Platinwiderstandsthermometer mit Temperatursignalaufbereiter (19); (7), (20) Anschlüsse zum Füllen der Probe; (8), (25) elektrische Heizung; (9), (24) Wasser-Wärmeübertrager; (10) Drucksensorkopf für der Differenzmethode und (23) für statische Methodenzelle; (11) Drucksensorthmostat für die Differenzmethode und (22) für die statische Methode; (12) Drucksensoranschlüsse für die Differenzmethode und (15) für die statische Methode; (13) Drucksignalaufbereiter für die Differenzmethode und (14) für die statische Methode; (16) Thermostat HAAKE F5; (17), (18) Kontrollsystem der elektrischen Heizung; (21) Thermostat Lauda Gold R-415; (27) statische Methodenzelle; (29) Puffer; (30) Einspritzzelle; (31) magnetische Mischerheizung; (32) Vakuumanzeige; (33) Kühlfalle; (34) Vakuumpumpe.

TABELLE 1: Experimentelle und berechnete Werte aus der Literatur [2] für den Dampfdruck p des Wassers.

T/K	p_{exp}/Pa	p_{lit}/Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{lit}})/\text{Pa}$	T/K	p_{exp}/Pa	p_{lit}/Pa	$(p_{\text{exp}} - p_{\text{lit}})/\text{Pa}$
291.39	2094	2096	-2	313.07	7345	7354	-9
293.14	2337	2338	-1	314.62	7977	7984	-7
296.32	2834	2840	-6	318.13	9585	9585	0
296.31	2839	2838	1	318.13	9578	9585	-7
298.81	3288	3297	-9	322.99	12260	12254	6
301.37	3827	3832	-5	323.10	12320	12321	-1
303.57	4360	4351	9	323.17	12362	12364	-2
307.73	5507	5500	7	328.14	15748	15754	-6
308.26	5666	5664	2	328.14	15746	15754	-8
312.87	7275	7276	-1	328.88	16312	16321	-9

TABELLE 2: Während des Praktikums gemessene Werte des Dampfdruck p von Wasser.

[illegible]

4. Experimenteller Ablauf und Auswertung

4.1 Versuchsdurchführung

Vor den Experimenten werden die Messelemente mit Wasser und Azeton gewaschen und mit der TRIVAC® Drehschaufel-Vakuumpumpe (34) getrocknet. Jegliche Flüssigkeit wird in der Kühlfalle gefroren. Die Messzelle wird mehrere Stunden evakuiert, damit ein Vakuum erreicht wird. Eine bestimmte Menge der flüssigen Probe wird in einem Glaskolben langsam vakuumiert. Nun kann die Probe mit Hilfe spezieller Glasinjektoren eingespritzt werden. Handelt es sich um ein Einkomponentensystem, kann nach dem Befüllen der Zelle nochmals evakuiert werden, der Dampfdruck ändert sich nicht. Das Phasengleichgewicht wird durch Mischen der zwei Phasen mit einem magnetischen Rührer (28) und einem teflonüberzogenen Magneten (37) innerhalb der Zelle erreicht. Die Herstellung des Gleichgewichts in der Zelle ist ein schneller Prozess und ein konstanter Druck stellt sich innerhalb von 15 min ein. Wenn das der Fall ist, werden der Druck und die dazugehörige Temperatur aufgenommen. Anschließend kann der nächste Temperaturpunkt am Thermostat eingestellt werden.

Im Rahmen des Versuchs sollen mindestens 5 Messwerte für den Dampfdruck in dem Temperaturbereich zwischen 5 und 50 °C aufgenommen werden.

4.2 Auswertung

Die Darstellung und Auswertung des Versuchs wird in Form eines Protokolls vorgenommen.
Inhalt des Protokolls:

Versuchsaufbau

Versuchsdurchführung

Darstellung der Messdaten wie folgt:

- a) $P - T$.
- b) $\ln P - 1/T$.

Berechnung der Antoine-Koeffizienten

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C}, \text{ Pa}$$

Ermittlung der Verdampfungsenthalpie

$$\Delta H_v = RT(C - \ln P), \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Vergleich der gemessenen Dampfdruckdaten mit den Literaturdaten der IAPWS95 für Wasser (Literaturdaten sind verfügbar)

Auswertung

Fehlerbetrachtung

5. Kontrollfragen

- Was versteht man unter dem Dampfdruck?
- Erklären Sie das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht!
- Wann kann mit der Messung angefangen werden?
- Was versteht man unter Verdampfungsenthalpie?
- Wie kann die Verdampfungsenthalpie aus den Dampfdruck-Temperaturdaten bestimmt werden?
- Wie funktionieren die statische und differenzielle Methode?

6. Literatur

1. Boublik, T., Fried, V., Hala, E. The Vapor Pressures of Pure Substances, 2nd rev. ed., Elsevier, New York, 1984.
2. Dykyj, J., Repá, M. The Vapour Pressures of Organic Compounds (in Slovak), Veda, Bratislava, 1979.
3. Dykyj, J., Repá, M., Svoboda J. The Vapour Pressures of Organic Compounds (in Slovak), Veda, Bratislava, 1984.
4. Lide, D.R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
5. Majer, V., Svoboda, V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, A Critical Review and Data Compilation, IUPAC Chem. Data Ser No. 32, Blackwell Sci. Pub., Oxford, 1985.
6. Ohe, S. Computer Aided Data Book of Vapor Pressure, Data Book, Tokyo, 1976.
7. Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Professional, 2000, 768 pp.
8. Perry, R. H., Green, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
9. Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1996.