V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Amelie Hater
amelie.hater@tu-dortmund.de

Ngoc Le
ngoc.le@tu-dortmund.de

Durchführung: 05.12.2023

Abgabe: 12.12.2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung

Das Ziel des Versuchs ist die Verdampfungswärme L von Wasser zu ermitteln. Hierfür wird Wasser erhitzt und die Temperatur sowie der Dampfdruck gemessen.

2 Theorie

Wasser kann in drei verschiedenen Phasen bzw. Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen. Diese Zustände sind von dem Druck p und der Temperatur T abhängig. In der Abbildung (1) ist die Temperatur- sowie die Druckabhängigkeit des Wasserzustands qualitativ abgebildet.

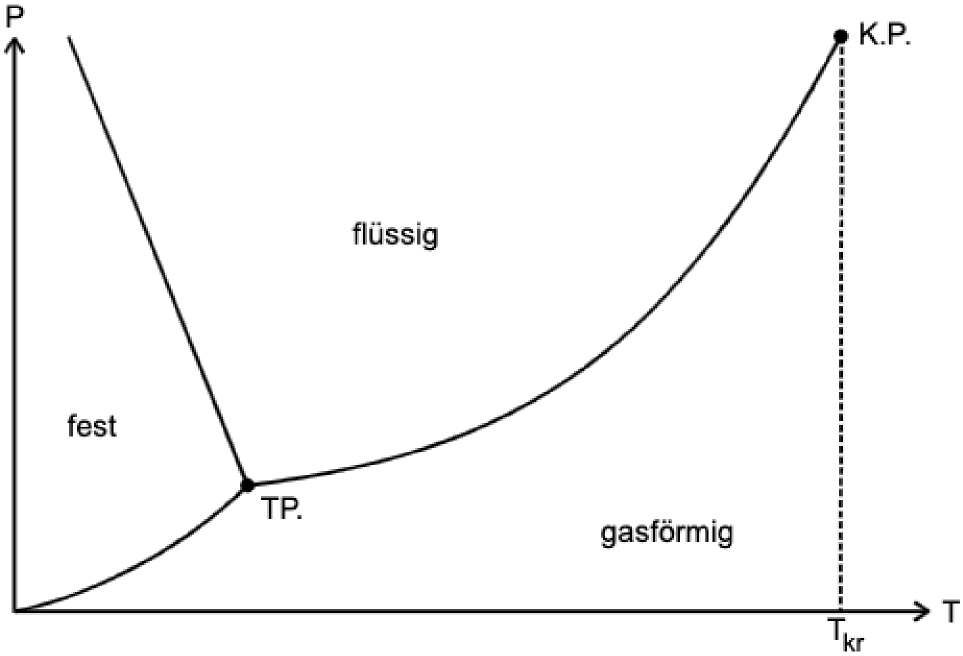

Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser. [1]

Innerhalb der drei abgeschlossenen Bereichen, welche den drei genannten Phasen von Wasser entsprechen, besitzt das System zwei Freiheitsgrade p und T. Dahingegen besitzt das System nur einen Freheitsgrad, wenn sich den Grenzlinien angenähert wird. An diesen Grenzlinien koexistieren zwei Phasen. Am Tripelpunkt (TP.) befindet sich das Wasser im festen, flüssigen als auch im gasförmigen Zustand. An dem kritischen Punkt koexisiteren die flüssige und gasförmige Phase. Die Grenzlinie, die den Tripelpunkt und den kritischen Punkt verbindet, wird Dampfdruckkurve genannt. Dabei wird die Dampfdruckkurve durch die molare Verdampfungswärme L charakterisiert. Diese Größe beschreibt die Energie, welche notwendig ist, um bestimmte Stoffmengen zu verdampfen. Im allgemeinen ist die Verdampfungswärme L stoff- und temperaturabhängig. Allerdings ist L im Bereich der Messung bis zu 1 bar nahezu temperaturunabhängig und wird daher als konstant angenommen. Die Verdampfungswärme L ergibt sich aus der inneren Verdampfungswärme L_i und der äußeren Verdampfungswärme L_a. Somit ergibt sich

$$L = L_\mathrm{i} + L_\mathrm{a}\,. \tag{1}$$

L_i beschreibt die Arbeit zur Überwindung der molekularen Anziehungskräfte und L_a ist die Energie, die benötigt wird, um das Volumen eines Stoffes vor der Verdampfung V_F auf das Volumen eines Stoffes nach der Verdampfung V_D auszudehnen. Dieser Vorgang ist anschaulich in der Abbildung (2) dargestellt. Hier wird der Verdampfungs- und Kondensationsprozess eines Stoffes in Abhängigkeit vom Druck p und des Volumens V betrachtet.

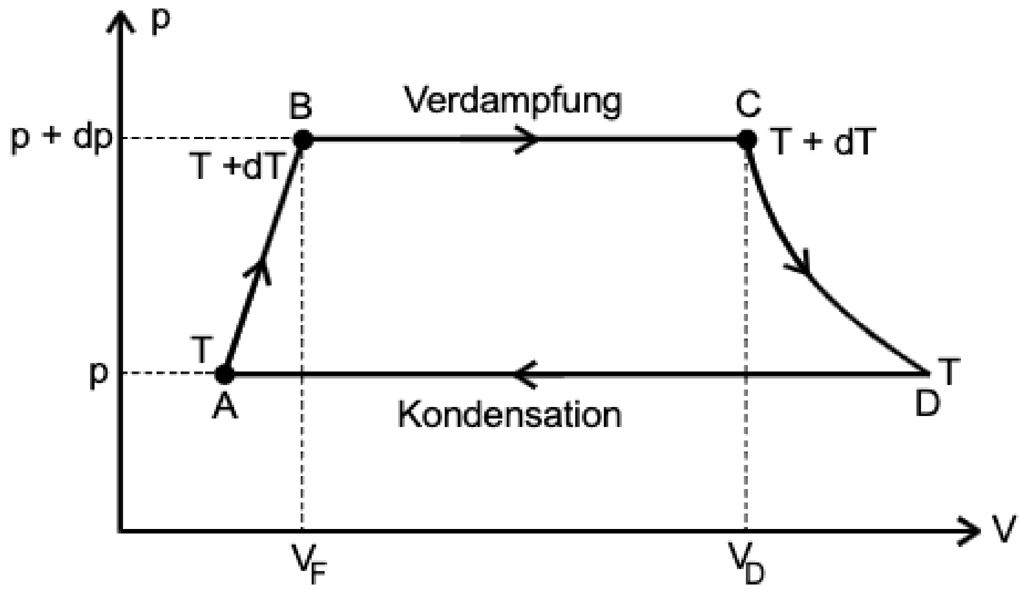

Abbildung 2: Kreisprozess eines Stoffes in einem p-V-Diagramm. [1]

Mithilfe des Kreisprozesses in Abbildung (2) lässt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$(V_\mathrm{D} - V_\mathrm{F})\,\mathrm{dp} = \frac{L}{T}\,\mathrm{d}T \tag{2}$$

bestimmen. Mit dieser Gleichung wird der Verlauf der Dampfdruckkurve eines Stoffes charakterisiert. Wird eine Temperatur betrachtet, welche deutlich kleiner als der kritische Temperatur T_Kr ist, werden mehrere Annahmen getroffen. Zunächst wird angenommen, dass V_F deutlich kleiner als V_D ist und somit V_F gegenüber V_D vernachlässigbar ist. Demnach gilt für V_D die ideale Gasgleichung

$$p \cdot V = R \cdot T. \tag{3}$$

Dabei ist p der Druck, V das Volumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Daher ergibt sich für die ideale Gasgleichung für V_D

$$V_\mathrm{D}\,(p,\,T) = R \cdot \frac{T}{p} \tag{4}$$

Wie bereits erwähnt, wird zudem L als konsant betrachtet. Somit hängt L nicht von dem Druck p und der Temperatur T ab. Daraus folgt durch Integration der Gleichung (2)

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right). \tag{5}$$

Diese Gleichung beschreibt nun den Verlauf der Dampfdruckkurve.

3 Durchführung

Die Dampfdruckkurve wird anhand von Messungen im Bereich von 30 mbar bis 1500 mbar bestimmt. Dafür werden die Messungen des niedrigen Bereichs (unter 1000 mbar) und des hohen Bereichs (über 1000 mbar) mit zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt.

3.1 Messbereich von 30 mbar bis 1500 mbar

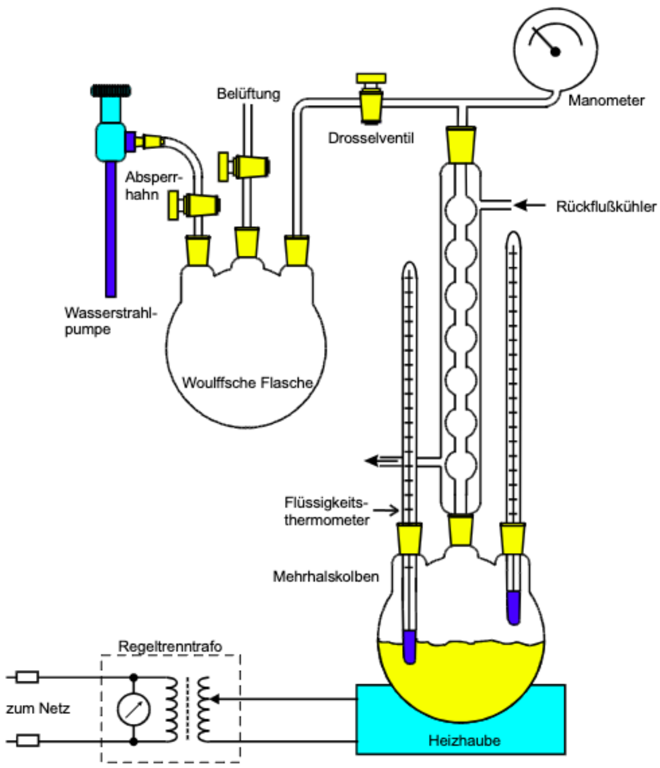

Abbildung 3: Skizze der Messapparatur für den Druckbereich $p < 1\,\mathrm{bar}$. [1]

Um die Dampfdruckkurve von Wasser zwischen 30 mbar und 1000 mbar zu bestimmen, wird die zu erkennende Apparatur in Abbildung (3) verwendet. Zunächst wird die Wasserstrahlpumpe evakuiert. Hierfür müssen die Belüftungsventile geschlossen sein, während der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet sind. Sobald der Druck sich dem niedrigsten Druck angenähert hat, ist der Enddruck erreicht. Hier wird ein Enddruck von 47 mbar erreicht. Anschließend wird der Absperrhahn, das Drosselventil und die Wasserstrahlpumpe geschlossen. Damit beim Abstellen der Leitungswasserzufuhr kein kaltes Wasser in die evakuierte Apparatur eindringt, ist die Woulffsche Flasche vorhanden. Zusätzlich sollte vor dem Abstellen der Wasserstrahlpumpe zunächst der Absperrhahn geschlossen werden. Daraufhin wird der mit Wasser befüllte Mehrhalstkolben mithilfe der Heizhaube erhitzt. Gleichzeitig wird die Kühlwasserzufuhr eingeschaltet. Nach der Anheizzeit siedet das Wasser. Für die Messung wird für mehrere Temperaturen T, in einem Abstand von 1 °C, der jeweilige Druck p mit dem Manometer gemessen bis eine Temperatur von $T = 100\,°\mathrm{C}$ erreicht ist. Während der gesamten Durchführung muss darauf geachtet werden, dass der Kühlwasserdurchfluss konstant tropft.

3.2 Messbereich von 1 bar bis 15 bar

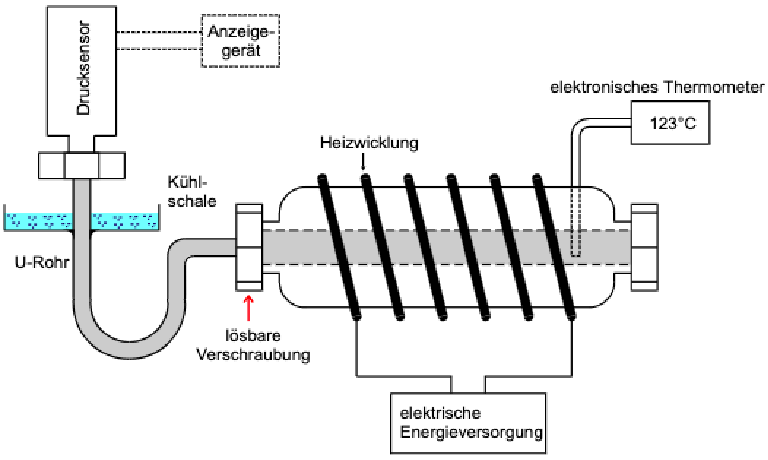

Abbildung 4: Skizze der Messapparatur für den Druckbereich $p > 1\,\mathrm{bar}$. [1]

Den Verlauf der Dampfdruckkuve im Druckbereich von 1 bar bis 15 bar wird mit der Apparatur bestimmt, die in Abbildung (4) zu sehen ist. Diese besteht aus einem durcbohrten Stahlbolzen. In dem Hohlraum des Stahlbolzen befindet sich das Wasser, was durch die Heizwicklung um den Stahlbolzen erhitzt wird. Nach dem Einschalten der Heizwicklung beginnt die Messung, sobald ein Dampfdruck von $p = 1\,\mathrm{bar}$ erreicht wird. Dann wird die erreichte Temperatur T am Thermometer abgelesen und notiert. Die jeweilige Temperaturabhängigkeit wird in einem Abstand von 1 bar gemessen bis ein Dampfdruck von $p = 15\,\mathrm{bar}$ erreicht wird.

4 Auswertung

Im Folgenden wird der Fehler von Größen gebildet, die von mehreren fehlerbehafteten Größen abhängig sind. Dieser Fehler wird mithilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2}$$

bestimmt. Dabei bezeichnet n die Anzahl der Größen, von denen f abhänig ist, x_i die jeweilige Größe und Δx_i den Fehler dieser.

4.1 Verdampfungswärme von Wasser bis 1 bar

Der zu Anfang gemessene Umgebungsdruck p_0 beträgt 985 mbar bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C. Die gemessenen Werte für das Druckverhalten bei ansteigendender Temperatur für Druck unter 1 bar ist in Tabelle (1) aufgelistet.

Tabelle 1: Gemessener Druck p bei verschiedenen Temperaturen T

T [°C]	p [mbar]	T [°C]	p [mbar]	T [°C]	p [mbar]
25 ±1	95 ±1	51 ±1	197 ±1	77 ±1	438 ±1
26 ±1	98 ±1	52 ±1	202 ±1	78 ±1	453 ±1
27 ±1	102 ±1	53 ±1	207 ±1	79 ±1	471 ±1
28 ±1	105 ±1	54 ±1	212 ±1	80 ±1	487 ±1
29 ±1	108 ±1	55 ±1	218 ±1	81 ±1	507 ±1
30 ±1	112 ±1	56 ±1	225 ±1	82 ±1	528 ±1
31 ±1	116 ±1	57 ±1	231 ±1	83 ±1	547 ±1
32 ±1	119 ±1	58 ±1	237 ±1	84 ±1	578 ±1
33 ±1	122 ±1	59 ±1	245 ±1	85 ±1	592 ±1
34 ±1	126 ±1	60 ±1	252 ±1	86 ±1	612 ±1
35 ±1	131 ±1	61 ±1	258 ±1	87 ±1	635 ±1
36 ±1	134 ±1	62 ±1	265 ±1	88 ±1	656 ±1
37 ±1	138 ±1	63 ±1	273 ±1	89 ±1	678 ±1
38 ±1	141 ±1	64 ±1	281 ±1	90 ±1	700 ±1
39 ±1	145 ±1	65 ±1	290 ±1	91 ±1	724 ±1
40 ±1	149 ±1	66 ±1	299 ±1	92 ±1	753 ±1

Weiter auf der nächsten Seite

Tabelle 1: Gemessener Druck p bei verschiedenen Temperaturen T (Fortsetzung)

41 ± 1	153 ± 1	67 ± 1	308 ± 1	93 ± 1	775 ± 1
42 ± 1	157 ± 1	68 ± 1	317 ± 1	94 ± 1	809 ± 1
43 ± 1	162 ± 1	69 ± 1	327 ± 1	95 ± 1	835 ± 1
44 ± 1	166 ± 1	70 ± 1	337 ± 1	96 ± 1	867 ± 1
45 ± 1	170 ± 1	71 ± 1	348 ± 1	97 ± 1	899 ± 1
46 ± 1	174 ± 1	72 ± 1	360 ± 1	98 ± 1	938 ± 1
47 ± 1	178 ± 1	73 ± 1	373 ± 1	99 ± 1	989 ± 1
48 ± 1	183 ± 1	74 ± 1	387 ± 1	100 ± 1	999 ± 1
49 ± 1	187 ± 1	75 ± 1	401 ± 1		
50 ± 1	192 ± 1	76 ± 1	417 ± 1		

Diese Werte werden in Abbildung (5) aufgetragen.
Die Ausgleichsgerade hat die Form

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = m \cdot \frac{1}{T}\left[\frac{1}{\mathrm{K}}\right] + n\,. \tag{6}$$

Für m und n ergeben sich die Werte $m = (-3417 \pm 53)\,\mathrm{K}$ und $n = (9 \pm 0{,}2)$. Da p unter 1 bar ist, dürfen die Vereinfachungen angenommen werden, die zu Gleichung (5) führen. Diese Formel umgestellt ist

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}. \tag{7}$$

Mithilfe der Ausgleichsgerade (6) wird Formel (7) nach

$$m = -\frac{L}{R} \tag{8}$$

$$\Leftrightarrow L = -m \cdot R \tag{9}$$

umgestellt. Für $R = 8{,}3145\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K}}$ ergibt dies einen Wert von $L = (28{,}4 \pm 0{,}4) \cdot 10^3\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$. Zur Berechnung der inneren Verdampfungswärme L_i wird Formel (1) verwendet. Diese umgestellt ergibt

$$L_\mathrm{i} = L - L_\mathrm{a}\,. \tag{10}$$

Die äußere Verdampfungswärme L_a wird mithilfe der ideale Gasgleichung (3) für eine Temperatur T_a von $373\,\mathrm{K}$ wie folgt abgeschätzt

$$L_\mathrm{a} = R \cdot T_\mathrm{a}\,. \tag{11}$$

Dies ergibt $L_\mathrm{a} = 3{,}1013 \cdot 10^3\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$. Mithilfe von L_a wird $L_\mathrm{i} = (25{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^3\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$ bestimmt. Um die Einheit der Energie L_i in eine Energie mit Einheit Elektronenvolt pro

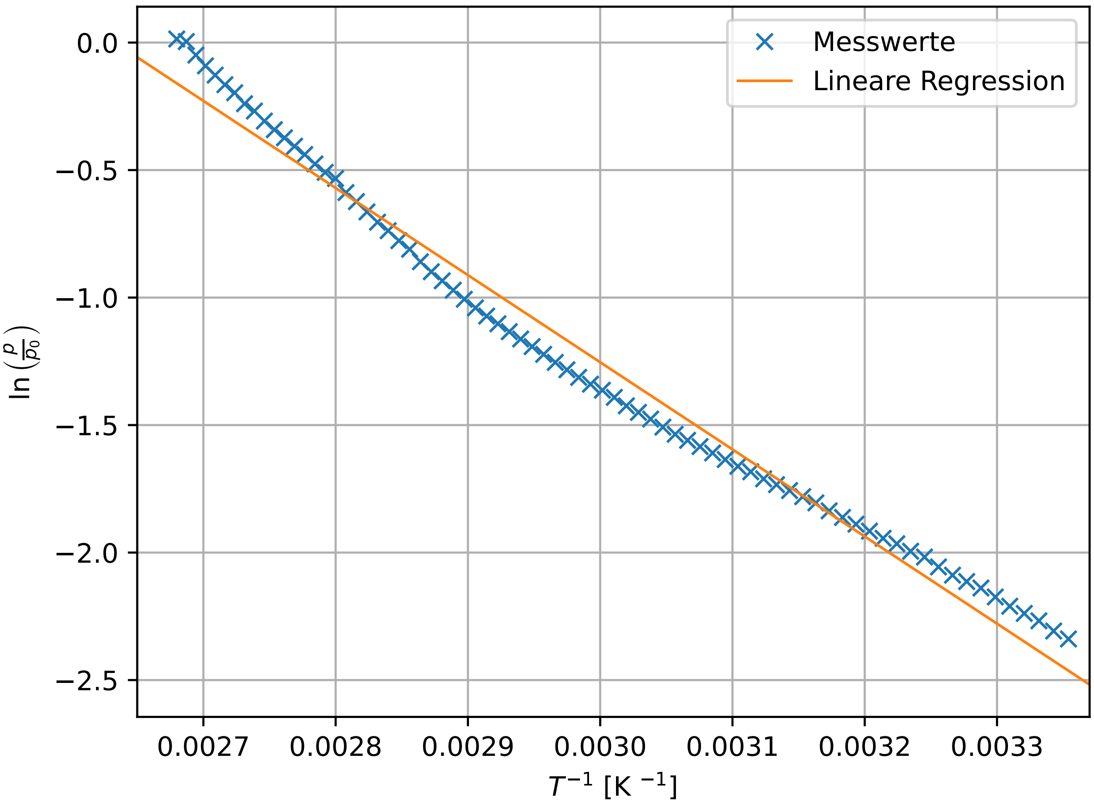

Abbildung 5: Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle (1) mit Ausgleichsgerade.

Molekül $L_{\mathrm{i,M}}$ umzurechnen, wird

$$L_{\mathrm{i,M}} = \frac{L_{\mathrm{i}}}{\mathrm{N} \cdot \mathrm{e}} \tag{12}$$

angewandt. N ist dabei die Avogadrokonstante $6,0221 \cdot 10^{23}\,\frac{1}{\mathrm{mol}}$ und e die Elementarladung mit $\mathrm{e} = 1,6022 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{A\,s}$. Durch Gleichung (12) wird $L_{\mathrm{i,M}}$ berechnet zu $L_{\mathrm{i,M}} = (0,262 \pm 0,005)\,\mathrm{eV}$.

4.2 Verdampfungswärme von Wasser von 1 bar bis 15 bar

Im Folgenden werden alle Variablen, die zu diesem Experiment gehören, mit Index 2 versehen, da es das 2. Teilexperiment ist. Da der Druck des Wasserdampfes und damit auch die betrachtete Temperatur nun deutlich höher ist, kann L_2 nicht mehr als Konstante angenommen werden. Zur Berechnung wird die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (2) verwendet. Die umgestellte Form dieser Gleichung ist

$$L_2 = T_2 \cdot (V_{\mathrm{D},2} - V_{\mathrm{F},2}) \cdot \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T_2}\,. \tag{13}$$

Zur Bestimmung von L wird demnach die Ableitung der Druckkurve nach T benötigt. Ein Ausdruck für p wird im Folgenden durch das Auswerten der Messwerte, die in Tabelle (2) aufgeführt sind, berechnet.

Tabelle 2: Gemessene Temperaturen T_2 bei verschiedenen Drucken p_2

p_2 [bar]	T_2 [°C]
1 ±0.5	116 ±1
2 ±0.5	132 ±1
3 ±0.5	141 ±1
4 ±0.5	150 ±1
5 ±0.5	156 ±1
6 ±0.5	162 ±1
7 ±0.5	168 ±1
8 ±0.5	173 ±1
9 ±0.5	176 ±1
10 ±0.5	181 ±1
11 ±0.5	185 ±1
12 ±0.5	189 ±1
13 ±0.5	192 ±1
14 ±0.5	195 ±1
15 ±0.5	198 ±1

Diese Messwerte werden in Abbildung (**??**) mit einem Ausgleichspolynom 3. Grades dargestellt. Dieses hat die Form

$$p = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d\,. \tag{14}$$

Die benötigte Ableitung nach T hat demnach die Form

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c\,. \tag{15}$$

Die Berechnung der Parameter ergibt

$$\begin{aligned}
a &= (0,00064 \pm 0,00021)\,\frac{\mathrm{kPa}}{\mathrm{K}^3} \\
b &= (-0.66 \pm 0.27)\,\frac{\mathrm{kPa}}{\mathrm{K}^2} \\
c &= (227 \pm 117)\,\frac{\mathrm{kPa}}{\mathrm{K}} \\
d &= (-26160 \pm 16842)\,\mathrm{kPa}\,.
\end{aligned}$$

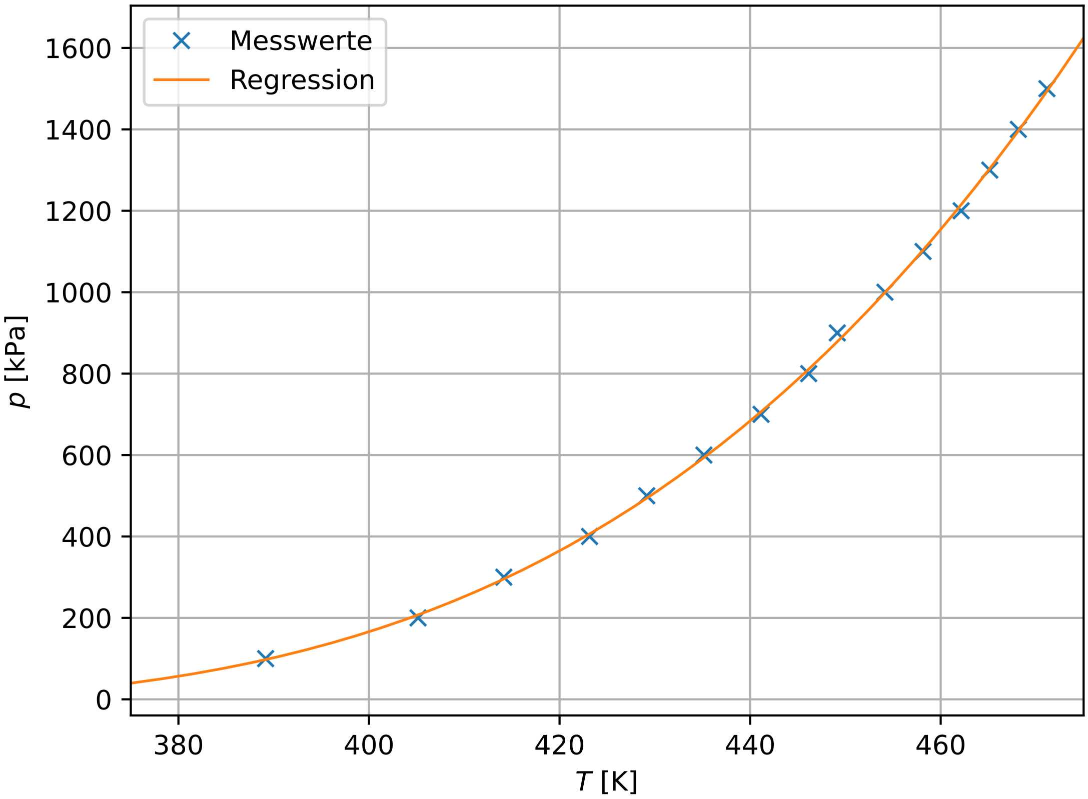

Abbildung 6: Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle (2) mit Ausgleichspolynom 3. Grades.

V_D wird in dieser Rechnung nicht durch die ideale Gasgleichung ausgedrückt, da der Druck für diese Annahme zu hoch ist. Die nun verwendete Näherung für V_D ist

$$R \cdot T = \left(p + \frac{\mathrm{k}}{V_\mathrm{D}^2}\right) \cdot V_\mathrm{D} \,. \tag{16}$$

Dabei ist $\mathrm{k} = 0{,}9\,\frac{\mathrm{Jm^3}}{\mathrm{mol^2}}$ eine Konstante. Diese Näherung beinhaltet die Annahme, dass das Volumen der Flüssigkeit V_F gegenüber dem des Volumens V_D vernachlässigt werden kann. Umstellen der Gleichung (16) nach V_D ergibt

$$V_\mathrm{D} = \frac{\mathrm{R}T}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathrm{R}T}{2p}\right)^2 - \frac{\mathrm{k}}{p}} \,. \tag{17}$$

Diese Formel und die Annahme, dass $V_\mathrm{F} \approx 0$ gegenüber V_D, führen eingesetzt in Formel

(13) zu

$$
\begin{aligned}
L &= T \cdot \left(\frac{\mathrm{R}T}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathrm{R}T}{2p}\right)^2 - \frac{\mathrm{k}}{p}} \right) \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \\
\Rightarrow L_+ &= T \cdot \left(\frac{\mathrm{R}T}{2p} + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{R}T}{2p}\right)^2 - \frac{\mathrm{k}}{p}} \right) \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \\
\Rightarrow L_- &= T \cdot \left(\frac{\mathrm{R}T}{2p} - \sqrt{\left(\frac{\mathrm{R}T}{2p}\right)^2 - \frac{\mathrm{k}}{p}} \right) \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.
\end{aligned}
$$

Zur Veranschaulichkeit werden die beiden Lösungen L_+ und L_- in Abbildungen dargestellt. L_+ in Abbildung (7) und L_- in Abbildung (8).

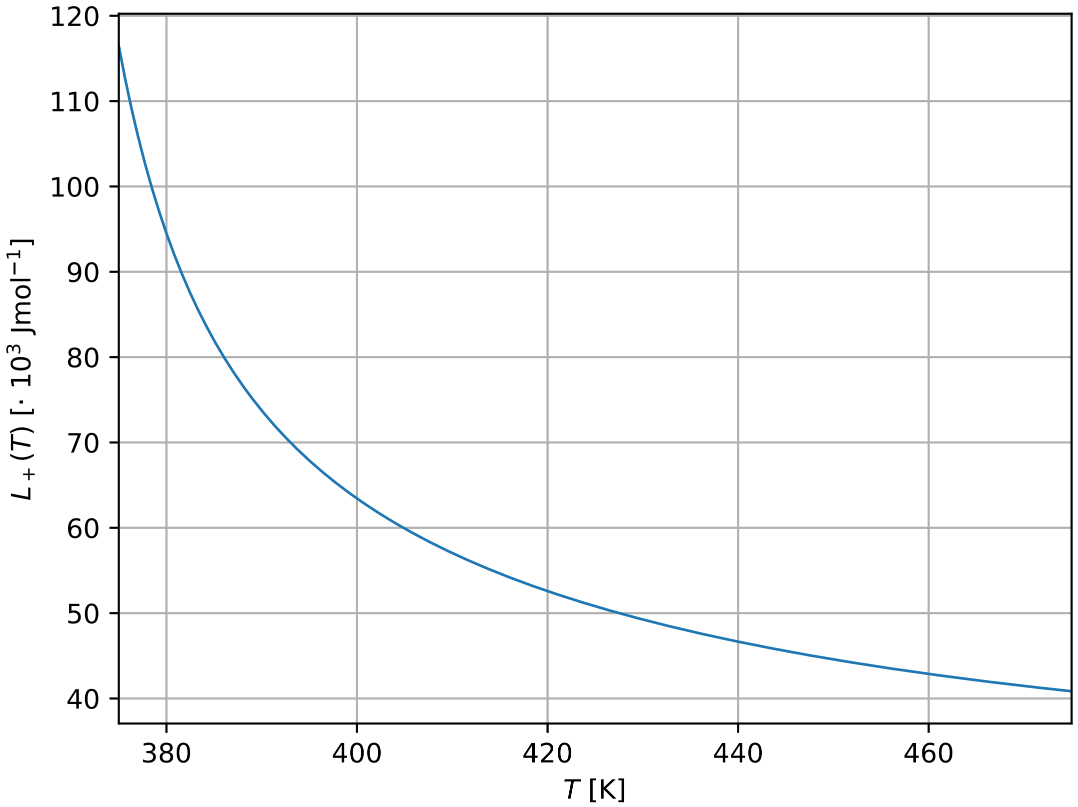

Abbildung 7: Lösung für die Wärmeenergie L bei positivem Wurzelvorzeichen.

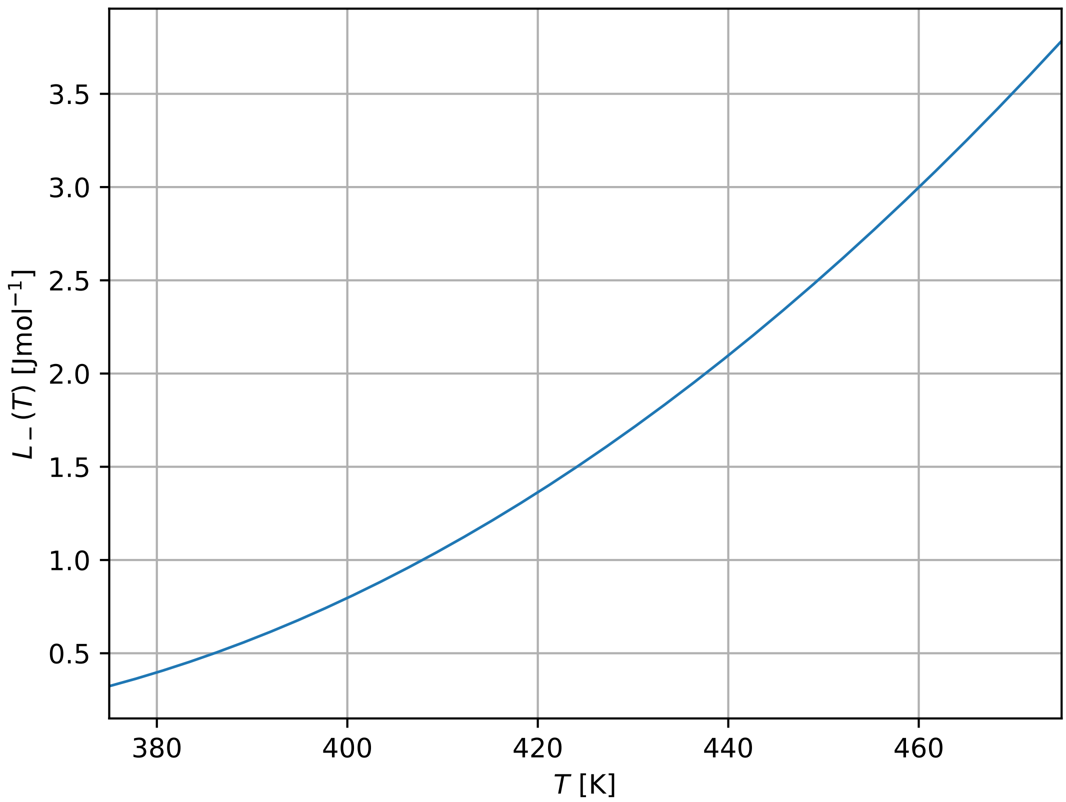

Abbildung 8: Lösung für die Wärmeenergie L bei negativem Wurzelvorzeichen.

5 Diskussion

Die relative Abweichunge zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert wird bestimmt durch

$$\text{rel. Abweichung} = \frac{|\text{exp. Wert} - \text{theo. Wert}|}{\text{theo. Wert}} \,.$$

- Evakuierung von 47 mbar nur erreicht am Anfang, weißt darauf hin, dass gesamte Apperatur im 1. Teilexperiment undicht ist
$\Rightarrow$ wird Messdaten sehr verfäscht haben

- Ablesen des Themomenters nach langem Draufstarren schwierig, Ableseparalaxe nicht auszuschließen

- durch Konzept von eine Person ließt ab und eine Person schreibt auf, ist Zeitverzögerung im Spiel, gerade beim Ablesen des korrekten Drucks bei hohen Temperaturen (sehr schnelle Steigung da p ja exponentiell wächst)

- Literaturwert für die Verdampfungswärme von Wasser ist $L_{\text{lit}} = 40,8\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [2].

- unserer ist $L_{\text{exp}} = (28,4 \pm 0,4)\,\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

- relative Abweichung daher: 0,303912 bzw. 30,39 %

Literatur

[1] Unknown. *Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2023.

[2] Unknown. *Wasser (Stoffdaten)*. URL: `https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_%28Stoffdaten%29.html`.

Anhang

Originaldaten

V203 Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve 05.12.2023

Umgebungsdruck: 985 mbar, Umgebungstemp: 22°C

T [°C]	p [mbar]	T [°C]	p [mbar]	T [°C]	p [mbar]
22		49	187	76	417
23		50	192	77	438
24		51	197	78	453
25	95	52	202	79	471
26	98	53	207	80	487
27	102	54	212	81	507
28	105	55	218	82	528
29	108	56	225	83	547
30	112	57	231	84	578
31	116	58	237	85	592
32	119	59	245	86	612
33	122	60	252	87	635
34	126	61	258	88	656
35	131	62	265	89	678
36	134	63	273	90	~~8~~ 700
37	138	64	281	91	724
38	141	65	290	92	753
39	145	66	299	93	775
40	149	67	308	94	809
41	153	68	317	95	835
42	157	69	327	96	867
43	162	70	337	97	899
44	166	71	348	98	938
45	170	72	360	99	989
46	174	73	373	100	999
47	178	74	387		
48	183	75	401		

Ruan

p (bar)	T [°C]
~~0~~	~~20~~
1	116
2	132
3	141
4	150
5	156
6	162
7	168
8	173
9	176
10	181
11	185
12	189
13	192
14	195
15	198