V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

 $\begin{array}{ccc} & & & & & Ngoc\ Le \\ amelie.hater@tu-dortmund.de & & ngoc.le@tu-dortmund.de \end{array}$

Durchführung: 05.12.2023 Abgabe: 12.12.2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Theorie	3
3	Durchführung3.1 Messbereich von 30 mbar bis 1000 mbar	5 5
4	Auswertung4.1Verdampfungswärme von Wasser bis 1 bar	
5	Diskussion	13
Lit	teratur	14
Ar	nhang Originaldaten	15 15

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 liegt in einer der drei verschiedenen Phasen bzw. Aggregatzuständen fest, flüssig oder gasförmig vor. 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.

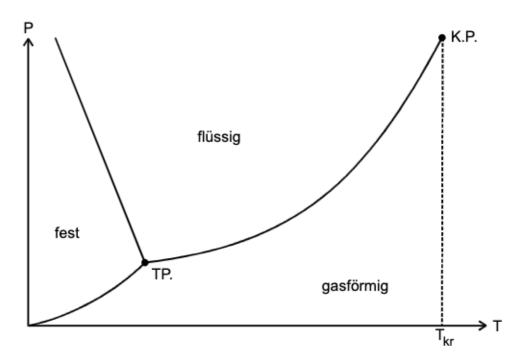


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser. [1]

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 Freiheitsgrad, 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 $L_{\rm i}$ und der äußeren Verdampfungswärme $L_{\rm a}$. Somit ergibt sich

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

 $L_{\rm i}$ beschreibt die Arbeit zur Überwindung der molekularen Anziehungskräfte und $L_{\rm a}$ ist die Energie, die benötigt wird, um das Volumen eines Stoffes vor der Verdampfung $V_{\rm F}$ auf das Volumen eines Stoffes nach der Verdampfung $V_{\rm D}$ 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.

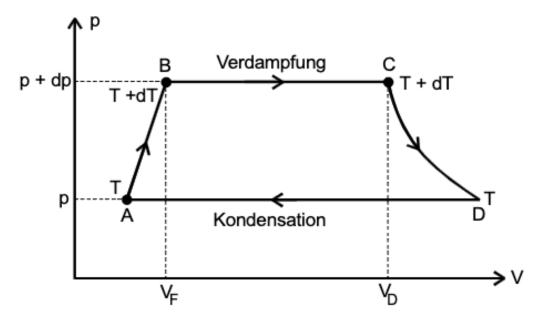


Abbildung 2: Kreisprozess eines Stoffes in einem p-V-Diagramm. [1]

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

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

bestimmen. Mit dieser Gleichung wird der Verlauf der Dampfdruckkurve eines Stoffes charakterisiert. Wird eine Temperatur betrachtet, welche deutlich kleiner als der kritische Temperatur $T_{\rm Kr}$ ist, werden mehrere Annahmen getroffen. Zunächst wird angenommen, dass $V_{\rm F}$ deutlich kleiner als $V_{\rm D}$ ist und somit $V_{\rm F}$ gegenüber $V_{\rm D}$ vernachlässigbar ist. Demnach gilt für $V_{\rm D}$ 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

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

Wie bereits erwähnt, wird zudem L als konstant 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 15000 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 1000 mbar

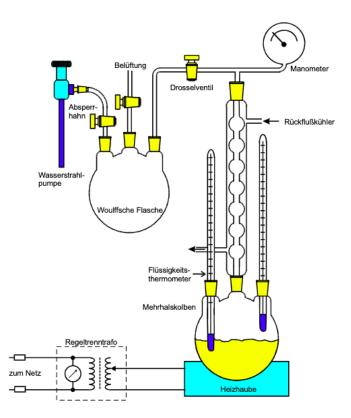


Abbildung 3: Skizze der Messapparatur für den Druckbereich p < 1 bar. [1]

Um die Dampfdruckkurve von Wasser zwischen 30 mbar und 1000 mbar zu bestimmen, wird die in Abbildung (3) zu erkennende Apparatur 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. 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 Mehrhalskolben 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 °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

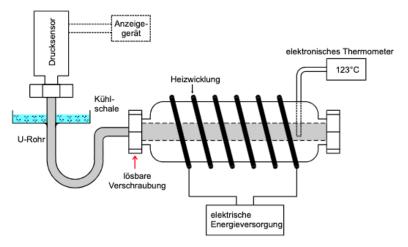


Abbildung 4: Skizze der Messapparatur für den Druckbereich p > 1 bar. [1]

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 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 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. Diese Werte werden in Abbildung (5) aufgetragen.

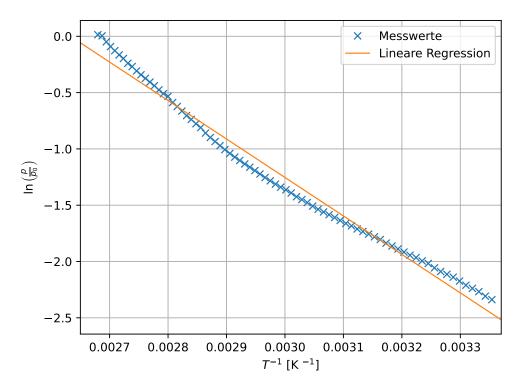
Tabelle 1: Gemessener Druck p bei verschiedenen Temperaturen T

	1611 1				
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

Weiter auf der nächsten Seite

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

40 ± 1	149 ± 1	66 ± 1	299 ± 1	92 ± 1	753 ± 1
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		



 $\bf Abbildung~5:$ Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle (1) mit Ausgleichsgerade.

Die Ausgleichsgerade hat die Form

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

Für m und n ergeben sich die Werte $m=(-3417\pm53)\,\mathrm{K}$ und $n=(9,0\pm0,2).$ 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 $R=8,3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ [2] ergibt dies einen Wert von $L=(28,4\pm0,4)\cdot10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$.

Zur Berechnung der inneren Verdampfungswärme $L_{\rm i}$ wird Formel (1) verwendet. Diese umgestellt ergibt

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

Die äußere Verdampfungswärme $L_{\rm a}$ wird mithilfe der ideale Gasgleichung (3) für eine Temperatur $T_{\rm a}$ von 373 K wie folgt abgeschätzt

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

Dies ergibt $L_{\rm a}=3,1013\cdot 10^3\,{\rm J\,mol^{-1}}$. Mithilfe von $L_{\rm a}$ wird $L_{\rm i}=(25,3\pm 0,4)\cdot 10^3\,{\rm J\,mol^{-1}}$ bestimmt. Um die Einheit der Energie $L_{\rm i}$ in eine Energie mit Einheit Elektronenvolt pro Molekül $L_{\rm i,M}$ umzurechnen, wird

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

angewandt. N ist dabei die Avogadrokonstante $6,0221\cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ und e die Elementarladung mit 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 dies das 2. Teilexperiment ist. Da der Druck des Wasserdampfes und damit auch die betrachtete Temperatur nun deutlich höher ist, wird L_2 nicht mehr als Konstante angenommen werden. Zur Berechnung wird die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (2) verwendet. Die umgestellte Form dieser Gleichung ist

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

Zur Bestimmung von L_2 wird demnach die Ableitung der Druckkurve nach T_2 benötigt. Ein Ausdruck für p_2 wird im Folgenden durch das Auswerten der Messwerte, die in Tabelle (2) aufgeführt sind, berechnet.

Tabelle 2: Gemessene Temperaturen ${\cal T}_2$ bei verschiedenen Drucken p_2

$p_2 [\mathrm{bar}]$	$T_2[^{\circ}\mathrm{C}]$
$1 \pm 0, 5$	116 ± 1
$2\pm0,5$	132 ± 1
$3\pm0,5$	141 ± 1
$4\pm0,5$	150 ± 1
$5 \pm 0, 5$	156 ± 1
$6 \pm 0, 5$	162 ± 1
$7 \pm 0, 5$	168 ± 1
$8 \pm 0, 5$	173 ± 1
$9\pm0,5$	176 ± 1
$10\pm0,5$	181 ± 1
$11\pm0,5$	185 ± 1
$12\pm0,5$	189 ± 1
$13\pm0,5$	192 ± 1
$14 \pm 0, 5$	195 ± 1
$15\pm0,5$	198 ± 1

Diese Messwerte werden in Abbildung (6) mit einem Ausgleichspolynom 3. Grades dargestellt. Dieses hat die Form

$$p_2 = a \cdot T_2^3 + b \cdot T_2^2 + c \cdot T_2 + d. \tag{14}$$

Die benötigte Ableitung nach ${\cal T}_2$ hat demnach die Form

$$\frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T_2} = 3a \cdot T_2^2 + 2b \cdot T_2 + c. \tag{15}$$

Die Berechnung der Parameter ergibt

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

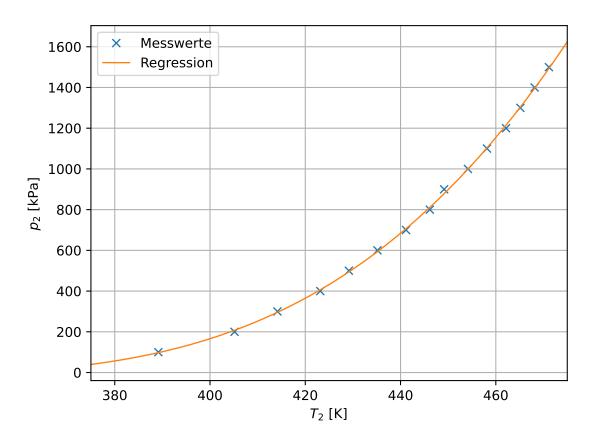


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle (2) mit Ausgleichspolynom 3. Grades.

 $V_{\rm D,2}$ wird in dieser Rechnung nicht durch die ideale Gasgleichung ausgedrückt, da der Druck für diese Annahme zu hoch ist. Die nun verwendete Näherung für $V_{\rm D,2}$ ist

$$R \cdot T_2 = \left(p_2 + \frac{k}{V_{D,2}^2}\right) \cdot V_{D,2}.$$
 (16)

Dabei ist k = $0.9\,\mathrm{Jm^{-3}mol^{-2}}$ eine Konstante. Diese Näherung beinhaltet die Annahme, dass das Volumen der Flüssigkeit $V_{\mathrm{F,2}}$ gegenüber dem des Volumens $V_{\mathrm{D,2}}$ vernachlässigt wird. Umstellen der Gleichung (16) nach $V_{\mathrm{D,2}}$ ergibt

$$V_{\rm D,2} = \frac{RT_2}{2p_2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT_2}{2p_2}\right)^2 - \frac{k}{p_2}}$$
 (17)

Diese Formel und die Annahme, dass $V_{{\rm F},2} << V_{{\rm D},2},$ führen eingesetzt in Formel (13) zu

$$\begin{split} L_2 &= T_2 \cdot \left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2}\right)^2 - \frac{\mathbf{k}}{p_2}}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T_2} \\ \Rightarrow L_{2,+} &= T_2 \cdot \left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2} + \sqrt{\left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2}\right)^2 - \frac{\mathbf{k}}{p_2}}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T_2} \\ \Rightarrow L_{2,-} &= T_2 \cdot \left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2} - \sqrt{\left(\frac{\mathbf{R}T_2}{2p_2}\right)^2 - \frac{\mathbf{k}}{p_2}}\right) \cdot \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}T_2} \,. \end{split}$$

Zur Veranschaulichkeit werden die beiden Lösungen $L_{2,+}$ und $L_{2,-}$ in Abbildungen dargestellt. $L_{2,+}$ in Abbildung (7) und $L_{2,-}$ in Abbildung (8).

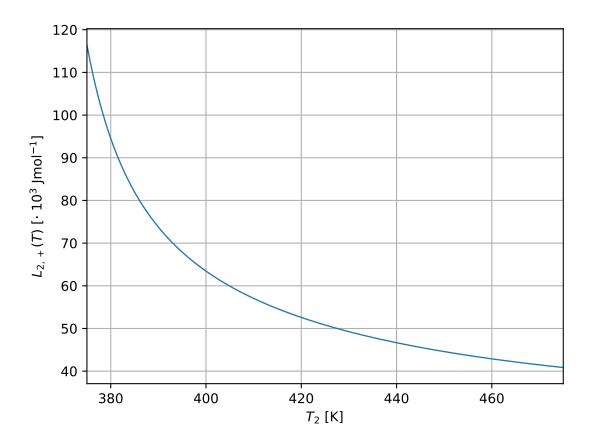


Abbildung 7: Lösung für die Wärme
energie ${\cal L}_2$ bei positivem Wurzelvorzeichen.

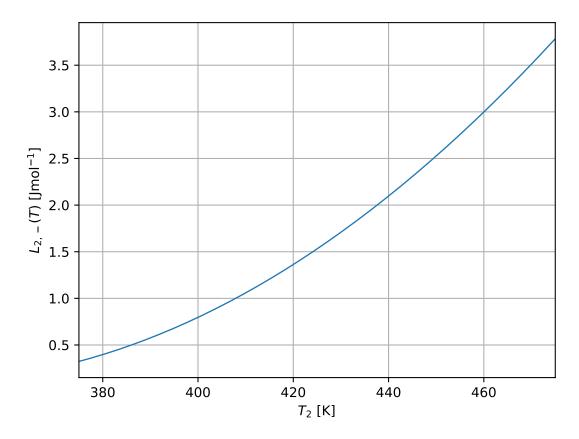


Abbildung 8: Lösung für die Wärme
energie ${\cal L}_2$ bei negativem Wurzelvorzeichen.

5 Diskussion

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

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

Der experimentell bestimmte Wert $L_{\rm exp}$ ist $(28,4\pm0,4)\,{\rm kJ\,mol^{-1}}$. Der theoretische Wert ist $L_{\rm lit}=40,8\,{\rm kJ\,mol^{-1}}$ [3]. Dies führt zu einer relativen Abweichung von 30,39 %. Ein Grund für diese etwas höhere Abweichung könnte die Undichte der Apperatur sein. Ein Enddruck von 47 mbar, wenn ursprünglich ein Enddruck von ungefähr 30 mbar erreicht werden sollte, ist ungewöhnlich hoch und kann darauf hinweisen, dass die Apperatur undicht sein könnte. Dieser Umstand könnte die Messdaten in signifikantem Maß verfälscht haben. Außerdem steigt die Temperatur nach Einschalten der Heizhaube sehr schnell an, sodass durch die Reaktionszeiten der beiden messenden Personen eine Verfälschung

entstanden sein könnte, vor allen Dingen im Bereich der höheren Temperaturen, in denen der Druck am schnellsten ansteigt. Zudem ist das Thermometer nur aus bestimmten Winkeln gut ablesbar, was dafür gesorgt haben könnte, dass einige Messdaten mit großem Fehler aufgenommen wurden.

Im zweiten Teil des Experiments wurde die Verdampfungswärme in einem Bereich von 1 bis 15 bar bestimmt. Durch die Wurzel kommen mathematisch betrachtet 2 Lösungsfunktionen in betracht, physikalisch ist allerdings nur die Lösung mit positivem Wurzelvorzeichen denkbar. Dies ist der Fall, da die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur weniger werden sollte, da sie im kritischen Punkt 0 sein sollte, da dort flüssig und gasförmig nicht mehr voneinander getrennt werden können.

Literatur

- [1] Unknown. Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2023.
- [2] Unknown. *Universelle Gaskonstante*. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Universelle_Gaskonstante.html.
- [3] Unknown. Wasser (Stoffdaten). URL: https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_%28Stoffdaten%29.html.

Anhang

Originaldaten

203 Ve	damplungsvar	ne und p	ampfdnick-Kurve		05.12.2023
Imgebungse	anucle: 985 r	nbar .	Umgebingstemp.	22°C	
T[°C]	p [mbar]	T(°C)	[nodm]q	T[°C	[[mbdar]
22		49	187	76	417
23		50	192	77	438
24		51	197	35	453
25	95	52	202	75	471
26	98	53	207	80	487
27	102	54	212	81	507
28	105	55	218	87	528
29	108	56	225	83	547
30	112	57	23/	84	578
34	M6	58	237	85	592
32	119	55	245	86	612
33	122	60	252	F8	6 35
34	126	61	258	88	656
35	131	62	265	89	678
36	134	63	273	90	8700
37	138	64	281	91	7.24
38	141	65	290	92	753
39	145	66	299	93	775
40	Ph/	67	308	94	809
41	153	66	3/17	35	8.35
42	157	69	3.27	96	867
43	162	70	337	57	899
44	166	FA	348	98	938
45	176	72	360	99	389
46	174	73	37-3	100	999 Rua
47	178	74	387		

									-							-	-	
P (pri)	T[°C]					+					+							
0	20		-															
1							7	+					-			+		
	116																	
2	132																	
3	141									-		+	-		+	-		-
4	150											-				-		
5	156															1		
6	162												2					
7	168									-		-			+	+		1
8																-		1
	173										1							
9	176									+								0.0
16	181											-						
и	185																	
12	189																	
13	192			200	100													-
14	195																	
				2	N. A													3
15	198	Pur																
				11/2								-	9		+	-		
										-								
													2 1					
	1 8 21			1 2	H							-	Č.					
	- 2 2 2													1		1		
												+			-			
																		-
	1 1 3 8				4								1					-
													100			1		F
											-		-		-	-	+	-