

ANFÄNGERPRAKTIKUM 2015/2016

V203: Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve

Durchführung: 17.11.15

Clara RITTMANN¹
Anja BECK²

Betreuerin:
Wiebke MALITZ

¹clara.rittmann@gmail.com

²anja.beck@tu-dortmund.de

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	2
2	Aufbau und Ablauf des Experiments	4
3	Auswertung	6
3.1	Statistische Formeln	6
3.1.1	Fehlerrechnung	6
3.1.2	Regression	7
3.2	Bestimmung der Verdampfungswärme bei kleinem Druck	8
3.3	Unterscheidung zwischen äußerer und innerer Verdampfungswärme	8
3.4	Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bei hohem Druck	9
4	Diskussion	14

1 Theorie

Stoffe können in verschiedenen Aggregatzuständen auftreten. Diese hängen von der Temperatur und dem Druck ab. Sie werden auch Phasen genannt. Abbildung 1 zeigt ein schematisches Phasendiagramm von Wasser. Liegt beispielsweise flüssiges Wasser vor, dann können Temperatur und Druck innerhalb des Phasenraums (also ohne überschreiten einer Linie) beliebig variiert werden, ohne den Aggregatzustand zu ändern.

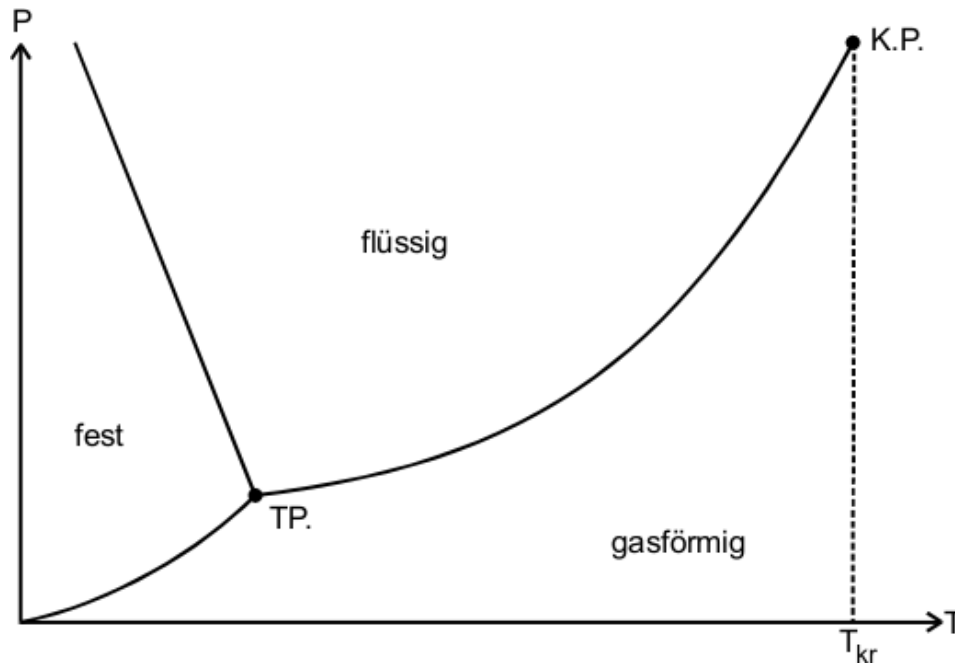


Abbildung 1: Phasendiagramm für Wasser[V203]

Am Triple Punkt (TP) treten alle drei Phasen gleichzeitig auf. Die Kurve, die dort beginnt und die flüssige von der gasförmigen Phase trennt heißt Dampfdruckkurve. Hier hängen p und T voneinander ab. Diesen Zusammenhang beschreibt die Clausius-Clapeyronische Gleichung

$$(V_D - V_F) dp = \frac{L}{T} dT. \quad (1)$$

Dabei ist V_D das molare Volumen des Gases, V_F das molare Volumen der Flüssigkeit, T die Temperatur und L die molare Verdampfungswärme. Letztere ist die Menge Energie, die benötigt wird, um ein Mol Flüssigkeit bei konstanter Temperatur T in Dampf umzuwandeln. L ist abhängig vom Stoff und der Temperatur. In der Nähe des kritischen Punktes (siehe Abbildung 1) verschwindet L , da es keinen Unterschied mehr zwischen flüssiger und gasförmiger Phase gibt.

Ist die Temperatur allerdings weit unter der kritischen Temperatur

$$T_{\text{Kr, Wasser}} = 374 \text{ K},$$

kann L als konstant betrachtet werden. Außerdem kann angenommen werden, dass V_F vernachlässigbar gegenüber V_D ist und V_D der idealen Gasgleichung

$$V_D = R \frac{T}{p} \quad (2)$$

gehört. Dann vereinfacht sich die Clausius-Clapeyronische Gleichung zu

$$\frac{1}{p} dp = \frac{1}{R} \frac{L}{T^2} dT \quad (3)$$

bzw. nach Integration

$$\ln p = -\frac{1}{R} \frac{L}{T} + \frac{L}{RT_0} + \ln p_0. \quad (4)$$

2 Aufbau und Ablauf des Experiments

Mit Hilfe der, in Abbildung 2 gezeigten Apparatur, sollte die Dampfdruckkurve für $p \leq 1$ bar bestimmt werden.

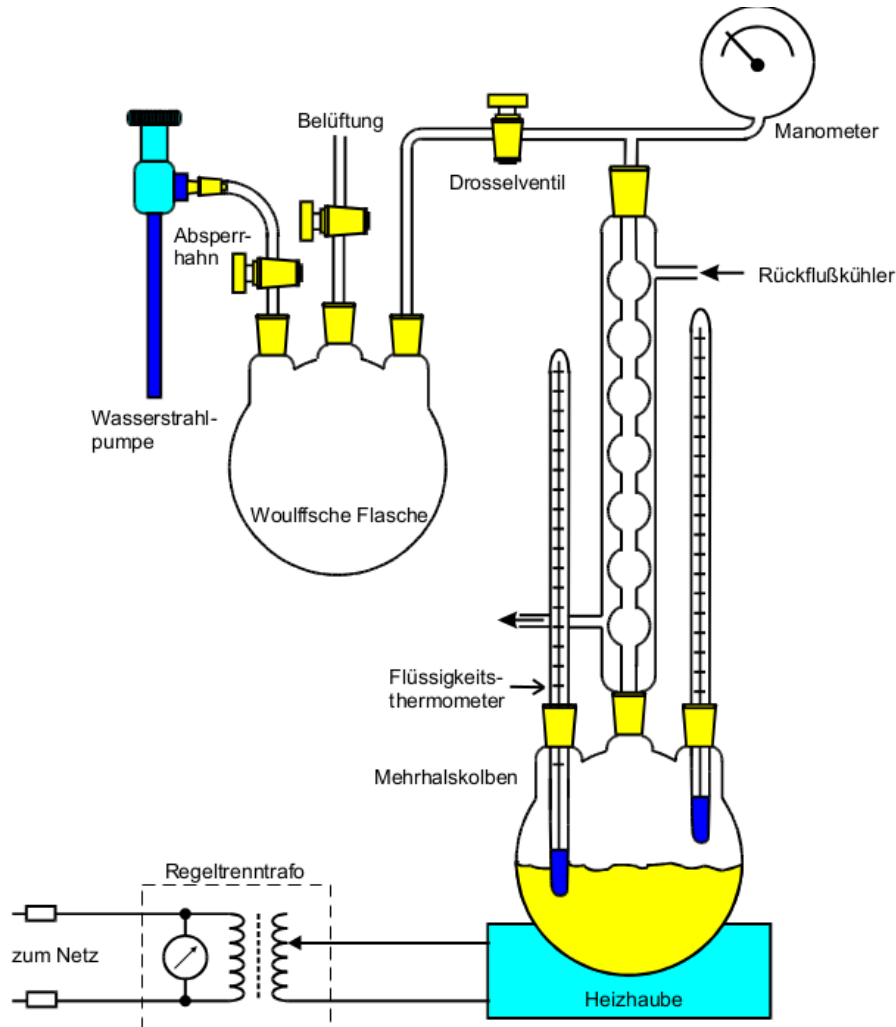


Abbildung 2: Versuchsaufbau für die Messung der Dampfdruckkurve bei $p < 1$ bar[V203]

Nach dem Evakuieren des Mehrhalskolbens, wurde das darin enthaltene Wasser erhitzt. Sobald das Wasser anfang zu verdampfen, wurden der Druck im Kolben mit einem digitalen Messgerät und die Temperatur des Dampfes mit einem Flüssigkeitsthermometer in 5°C -Schritten bis zur Siedetemperatur gemessen.

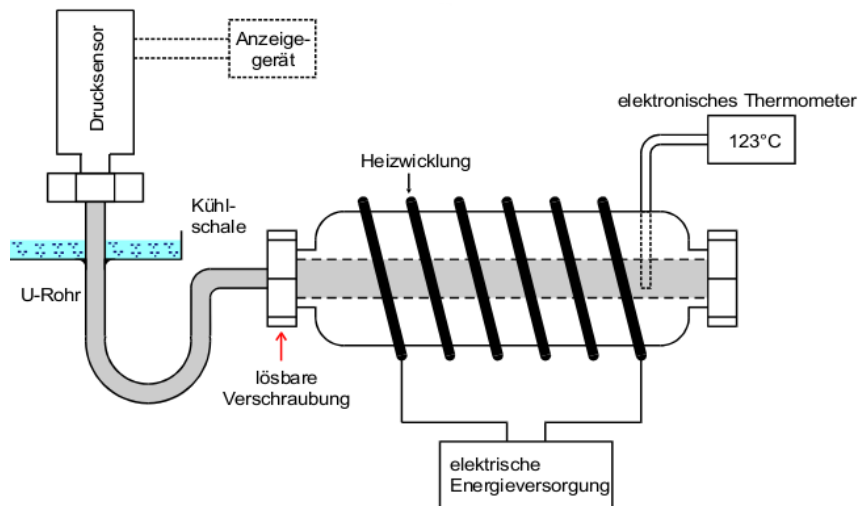


Abbildung 3: Versuchsaufbau für die Messung der Dampfdruckkurve bei $p \geq 1 \text{ bar}$ [V203]

Abbildung 3 zeigt die Messapparatur, mit der die Dampfdruckkurve für $p \geq 1 \text{ bar}$ gemessen wurde. Zunächst wurde der Kolben inklusive dem darin enthaltenen Wasser bei konstantem äußerem Druck erhitzt. Bei Temperaturen im Bereich $94^\circ\text{C} \leq T \leq 130^\circ\text{C}$ wurde der zugehörige Druck abgelesen. Bei der späteren Berechnung ist zu beachten, dass das Druckmanometer nicht richtig geeicht war, sodass für alle Werte gilt

$$p(T) = p_{\text{gemessen}}(T) - (p_{\text{gemessen}}(100^\circ\text{C}) - 10 \cdot 10^5 \text{ Pa}). \quad (5)$$

3 Auswertung

3.1 Statistische Formeln

3.1.1 Fehlerrechnung

Im folgenden wurden Mittelwerte von N Messungen der Größe x berechnet

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (6)$$

sowie die Varianz

$$V(x) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (7)$$

woraus die Standardabweichung folgt

$$\sigma_x = \sqrt{V(x)}. \quad (8)$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes, kürzer auch Fehler des Mittelwertes genannt, bezieht noch die Anzahl der Messungen mit ein. Mehr Messungen führen zu einem kleineren Fehler

$$\Delta_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}. \quad (9)$$

Im folgenden wurden Mittelwerte von N Messungen der Größe x berechnet

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (10)$$

sowie die Varianz

$$V(x) = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (11)$$

woraus die Standardabweichung folgt

$$\sigma_x = \sqrt{V(x)}. \quad (12)$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes, kürzer auch Fehler des Mittelwertes genannt, bezieht noch die Anzahl der Messungen mit ein. Mehr Messungen führen zu einem kleineren Fehler

$$\Delta_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}. \quad (13)$$

3.1.2 Regression

Nachfolgend wird eine lineare Regression für Wertepaare (x_i, y_i) durchgeführt. Dafür müssen die Steigung

$$m = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (14)$$

und der y-Achsenabschnitt

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (15)$$

berechnet werden. Den jeweiligen Fehler erhält man mit

$$s_m^2 = s_y^2 \cdot \frac{n}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (16)$$

$$s_b^2 = s_y^2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (17)$$

s_y ist hierbei die Abweichung der Regressionsgeraden in y-Richtung.

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2}{n - 2} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b - m x_i)^2}{n - 2} \quad (18)$$

3.2 Bestimmung der Verdampfungswärme bei kleinem Druck

Die Verdampfungswärme kann – aus dem idealen Gasgesetz (2) abgeleitet – als Proportionalitätsfaktor zwischen dem natürlichen Logarithmus des Druckes P und der reziproken absoluten Temperatur T aufgefasst werden.

$$\ln(P) = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} = a \cdot \frac{1}{T} + b \quad (19)$$

Die Wertepaare sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Wertepaare für die lineare Regression

Reziproke absolute Temperatur in K	Logarithmus des Druckes ($\ln(P/P_0)$)
0.003095	9.532
0.003047	9.687
0.003002	9.903
0.002957	10.142
0.002914	10.342
0.002872	10.551
0.002831	10.773
0.002792	10.979
0.002753	11.155
0.002716	11.327
0.002680	11.523

Lineare Regression nach Formeln aus Kapitel (3.1.2) mittels Python liefert

$$a = -4910 \pm 60 \text{ K} \quad (20)$$

und damit eine Verdampfungswärme des Wassers von

$$L = -a \cdot R = (40\,800 \pm 500) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (21)$$

wobei R die Gaskonstante mit $8.314 \text{ J}/(\text{K mol})$ ist.

3.3 Unterscheidung zwischen äußerer und innerer Verdampfungswärme

Die äußere Verdampfungswärme entspricht der Energie, die von System aufgewendet wird um zu expandieren. Diese Volumenarbeit ist bei einer Temperatur von 373 K

$$L_a = p \cdot V_m = R \cdot T = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 373 \text{ K} \approx 3101 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (22)$$

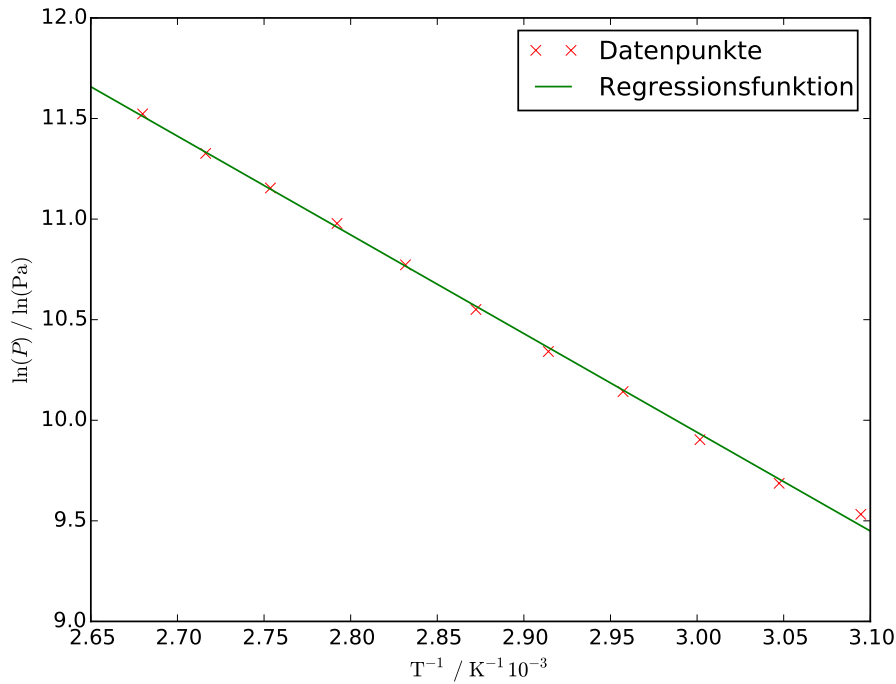


Abbildung 4: Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke absolute Temperatur

Die innere Verdampfungswärme wird aufgebracht, um die wechselwirkenden Moleküle voneinander zu trennen. Da in Abschnitt 3.2 die gesamte Verdampfungswärme bestimmt wurde, entspricht die innere Verdampfungswärme gerade

$$L_i = L - L_a = 40\,800 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 3101 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 37\,699 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (23)$$

$$\cong 2,353 \cdot 10^{23} \frac{\text{eV}}{\text{mol}} \cong 0,391 \frac{\text{eV}}{\text{Molukül}} \quad (24)$$

3.4 Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bei hohem Druck

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme ist nach Formel (3) mit

$$L(T, p(T)) = T^2 \frac{R}{p} \frac{dp}{dT} \quad (25)$$

gegeben.

Zunächst wird der Druck als Funktion der Temperatur dargestellt. Mit Hilfe von Python wurde für $p(T)$ ein Polynom dritten Grades berechnet. Die hier angegebenen Werte für die Koeffizienten des Polynoms sind gerundet, obwohl mit exakten weiter gerechnet wurde.

$$p(T) = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \quad (26)$$

$$a = (0.63 \pm 0.33) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} \quad (27)$$

$$b = (640 \pm 370) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2} \quad (28)$$

$$c = (221\,000 \pm 146\,000) \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \quad (29)$$

$$d = (25\,800\,000 \pm 1\,870\,000) \text{ Pa} \quad (30)$$

Die Ableitung des Druckes nach der Zeit ist

$$\frac{dp}{dT} = 3 \cdot a \cdot T^2 + 2 \cdot b \cdot T + c \quad (31)$$

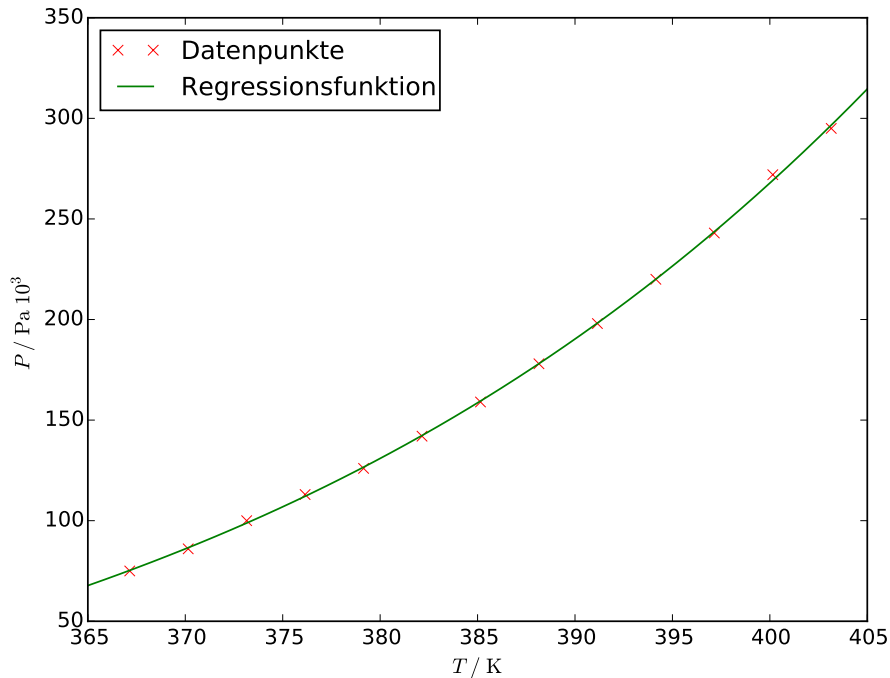


Abbildung 5: Regressionspolynom dritten Grades des Druckes über der Temperatur

Die Volumenabhängigkeit von Temperatur und Druck kann hier nicht mehr vernachlässigt werden. Das ideale Gasgesetz gilt nicht, sodass das Molvolumen besser durch

$$\left(p(T) + \frac{a_W}{V_m^2} \right) = R \cdot T \quad (32)$$

$$\Leftrightarrow V_{m,+,-}(T, p(T)) = \frac{R \cdot T \pm \sqrt{R^2 \cdot T^2 - 4 \cdot a_W \cdot p(T)}}{2 \cdot p(T)} \quad (33)$$

genähert wird. Wobei a_W eine stoffspezifische Konstante ist

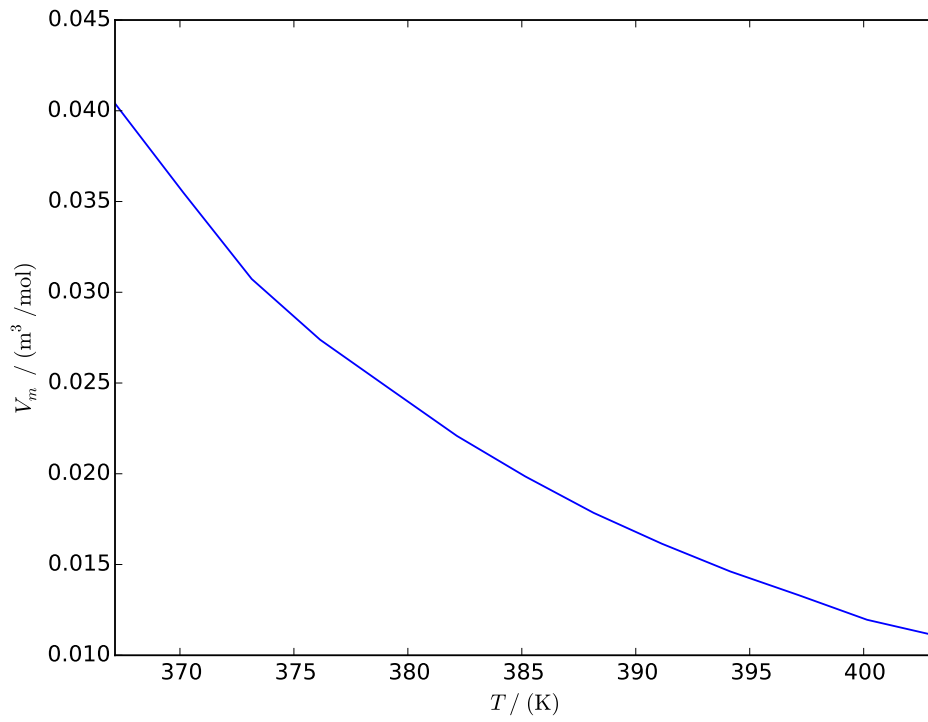
$$a_W = 0.9 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2 \quad (34)$$

Nach Einsetzen der Ergebnisse und Betrachtung der Abbildung 6 ist ersichtlich, dass die Lösung $V_{m,+}$ das reale Volumen wiedergibt, da Wasser nach der idealen Gasgleichung unter Normalbedingungen ein Molvolumen von 22.7 L/mol hat. Nach dieser Vorarbeit ist

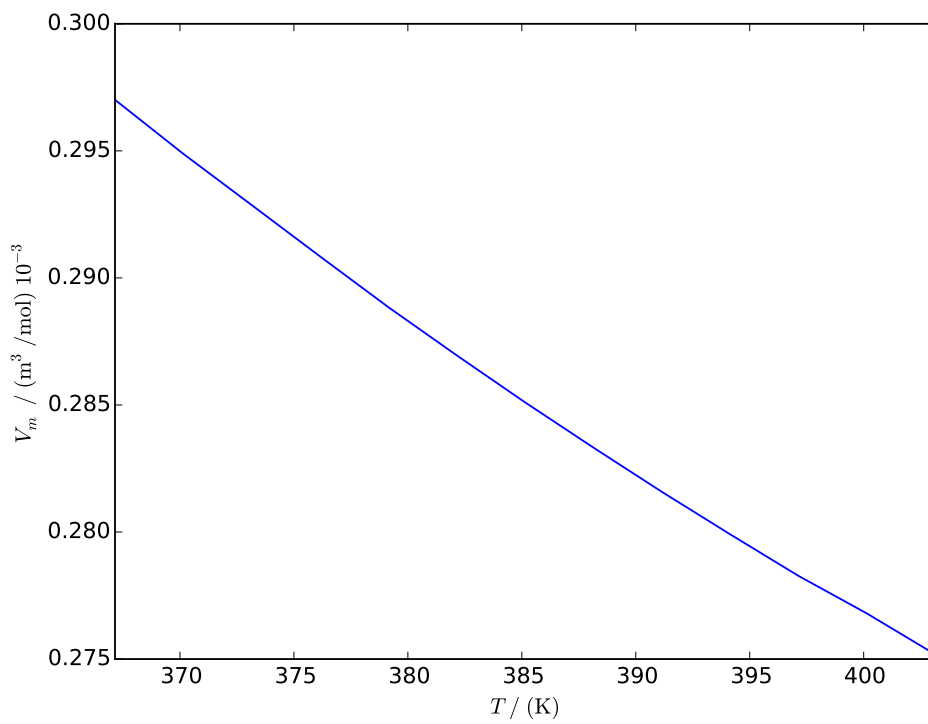
$$L(T, p(T)) = V_{m,+}(T, p(T)) \cdot T \cdot \frac{dp}{dT} \quad (35)$$

$$= \left(\frac{R \cdot T + \sqrt{R^2 \cdot T^2 - 4 \cdot a_W \cdot p(T)}}{2 \cdot p(T)} \right) \cdot T \cdot (3 \cdot a \cdot T^2 + 2 \cdot b \cdot T + c) \quad (36)$$

und wurde in Abbildung 7 über die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich wurden die Werte eingetragen, die sich ergeben, wenn die Messwerte von T in $L(T, p(T))$ eingesetzt werden. Die Datenpunkte sind die $L(T_{\text{gemessen}})$ und zusätzlich in Tabelle 2 dargestellt.



(a) Volumen, plus



(b) Volumen, minus

Abbildung 6: Volumina mit der positiven und negativen Wurzel

Tabelle 2: Temperaturabhängige Verdampfungswärme

Temperatur in K	Verdampfungswärme in J/mol
367.15	53560.1
370.15	51431.8
373.15	48777.2
376.15	47649.1
379.15	47178.4
382.15	46184.9
385.15	45462.1
388.15	44697.8
391.15	44160.9
394.15	43601.7
397.15	43227.3
400.15	42192.1
403.15	42447.3

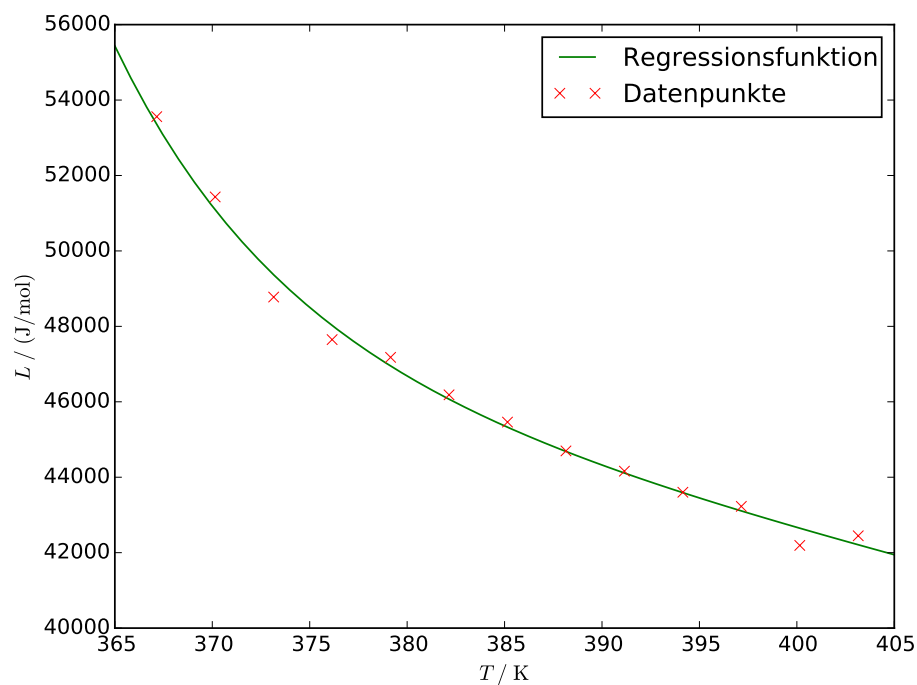


Abbildung 7: Verdampfungswärme in Abhängigkeit der Temperatur

4 Diskussion

Die errechnete Verdampfungswärme für kleine Drücke stimmt mit dem Literaturwert bei einer Temperatur von 100 °C (entnommen [Gerthsen]) überein. Es gibt zwar eine geringe Abweichung vom Mittelwert unserer Messung, der Literaturwert liegt aber innerhalb der Standardabweichung.

gemessene Verdampfungswärme	Literaturwert	Abweichung
$(40\,800 \pm 500) \text{ J/mol}$	40.590 kJ/mol	+0.52 %

Tabelle 3: Verdampfungswärme bei niedrigem Druck

Auch stimmt mit der Literatur überein, dass die innere Verdampfungswärme ist stark dominierend ist. Bei Wasser beträgt der Wert der äußeren Verdampfungswärme unter Normaldruck nur etwa 10 % des Wertes der Inneren. [TUGraz]

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme zeigt sich deutlich, dass bei zunehmender Temperatur die Verdampfungswärme abnimmt. (Vgl. 7). Dieser Trend stimmt mit den Literaturwerten in ?? überein. Leider sind die gemessenen Werte viel zu hoch. Das könnte teilweise daran liegen, dass die Temperatur der Heizstäbe, nicht die des Wassers oder des Wasserdampfes gemessen wurde. Um eine möglichst geringe Abweichung zu erhalten wurde sehr langsam erhitzt. Trotzdem sind Unterschiede von mehreren Grad denkbar.

Temperatur	L_{Wasser}
80	41.585
100	40.657
120	39.684
140	37.518

Tabelle 4: Literaturwerte aus Wikipedia