

VERSUCH Nr. 203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Annika Bennemann
annika.bennemann@tu-dortmund.de

Paulin Vehling
paulin.vehling@tu-dortmund.de

Durchführung: 17.12.2021

Abgabe: 14.01.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Allgemein	3
2.2 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation	3
2.3 Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	4
2.4 Annahmen zur Vereinfachung der Integration	5
3 Fehlerrechnung	5
4 Durchführung	6
4.1 Messungen im Niederdruckbereich unter 1 bar	6
4.2 Messungen im Hochdruckbereich über 1 bar	8
5 Auswertung	8
5.1 Messung im Niederdruckbereich bis 1 bar	8
5.2 Messung im Hochdruckbereich von 1 bis 15 bar	10
6 Diskussion	13
6.1 Messungen im Niederdruckbereich unter 1 bar	13
6.2 Messungen im Hochdruckbereich über 1 bar	13
7 Anhang	14
Literatur	14

1 Zielsetzung

Ziel dieses Versuches ist es die Verdampfungswärme und die Dampfdruckkurve für Wasser zu bestimmen. Dazu wird der Vorgang der Phasenumwandlung von Wasser untersucht.

2 Theorie

2.1 Allgemein

Mit dem Begriff 'Phase' werden, im Zusammenhang mit der Verdampfungswärme, räumlich abgegrenzte Bereiche in einem abgeschlossenen System bezeichnet. Der Stoff, auf den sich bezogen wird, muss in einem physikalisch homogenen Zustand sein. Ein Beispiel für die Phase sind die Aggregatzustände (fest, flüssig und gasförmig), welche in einem Zustandsdiagramm aufgetragen sind.

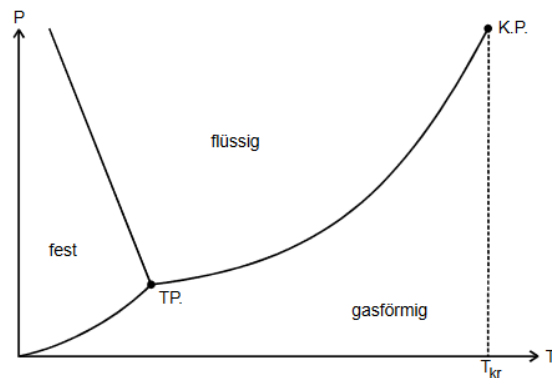


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser.[6]

In Abbildung 1 ist ein Zustandsdiagramm von Wasser zu sehen, wobei der Druck p gegen die Temperatur T aufgetragen ist. Die Aggregatzustände sind in 'Bereiche' abgegrenzt, wobei jeder Bereich die zwei Freiheitsgrade p und T besitzt. Dies verändert sich jedoch in der Nähe der Kurven. Beim Tripelpunkt TP gibt es keinen Freiheitsgrad, weil alle drei Aggregatzustände koexistieren. In diesem Versuch wird nur die Dampfdruckkurve, also die Kurve zwischen den Punkt TP und KP betrachtet. Auf der Dampfdruckkurve ist einem gewählten T ein festgelegtes p zugeordnet, weswegen es auf der Kurve nur einen Freiheitsgrad gibt. Die Kurve wird charakterisiert durch die Verdampfungswärme L . Die Verdampfungswärme verschwindet in der Nähe des kritischen Punkts KP .

2.2 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation

Bei der Erhitzung einer Flüssigkeit in einem evakuierten Gefäß verdampft ein Teil der Flüssigkeit, was zu einem Druckanstieg führt. Verdampfung allgemein entsteht dadurch, dass Moleküle die Flüssigkeitsmenge verlassen, wenn ihre kinetische Energie maximal ist. Dafür muss Energie hinzugefügt werden, die molare Verdampfungswärme L . Der

Druck entsteht durch Bewegung der Gasmoleküle gegen die Gefäßwand und Flüssigkeit, wobei ein paar Moleküle wieder von der Flüssigkeit eingefangen werden. Nach einer bestimmten Zeit und konstanten Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, wo der Nettostrom beinahe null ist und der Druck konstant ist. Dieser Druck wird auch Sättigungsdampfdruck genannt, welcher mit zunehmender Temperatur ansteigt. Er ist somit temperaturabhängig, aber nicht volumenabhängig. Das Verhalten lässt sich jedoch nicht durch die allgemeine Gasgleichung

$$pV = RT$$

ausdrücken.

2.3 Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Im Folgenden wird die Clausius-Clapeyronsche Gleichung hergeleitet und erklärt. Diese Formel kann für ein System, wie es oben beschrieben ist, benutzt werden. Sie wird durch einen reversiblen Kreisprozess gewonnen, bei dem erst ein Mol eines Stoffes isotherm und isobar verdampft und daraufhin ebenso kondensiert.

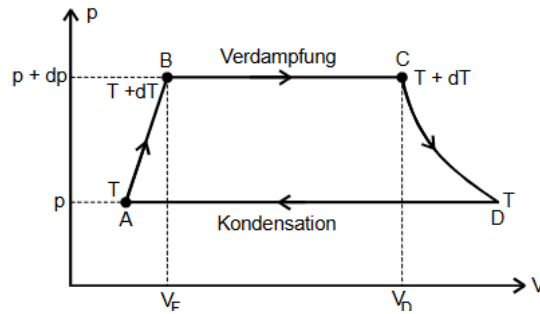


Abbildung 2: Kreisprozess im pV-Diagramm, bei dem ein Stoff verdampft und wieder kondensiert.[6]

Ein Beispiel für so ein Kreisprozess ist in Abbildung 2 dargestellt und der Startzustand ist bei A, wobei dort nur Flüssigkeit vorhanden ist. Es wird die Wärmemenge dQ_{AB} zugeführt, weshalb der Druck und die Temperatur erhöht wird und das System somit in den Zustand B übergeht. Um in Zustand C zu gelangen, wird die Flüssigkeit isotherm und isobar verdampft, nachdem die Verdampfungswärme L hinzugeführt wird. In diesem Zustand ist nur Dampf vorhanden mit dem Volumen V_D . Der vorliegende Dampf wird auf die Temperatur T abgekühlt, sodass Zustand D erreicht wird. Durch Zufuhr mechanischer Energie kondensiert der Dampf und der Ausgangszustand A wird wieder erreicht. Die summierte Wärmemenge ergibt sich zu

$$dQ_{ges} = C_F dT - C_D dT + L(T) + dL - L(T), \quad (1)$$

wobei C_F die Molwärme der Flüssigkeit ist und C_D die Molwärme des Dampfes. Die Wärmemenge wird gleichgesetzt mit der gesamten geleisteten Arbeit

$$A = dp(V_D - V_F) \quad (2)$$

und dies wird umgeformt zu

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T} dT. \quad (3)$$

Diese Gleichung wird auch Clausius-Clapeyronsche Gleichung genannt. Die Integration ist kompliziert, jedoch können in manchen Temperaturbereichen Näherungsannahmen getroffen werden, sodass die Integration leicht möglich ist. Diese werden im nächsten Kapitel benannt.

2.4 Annahmen zur Vereinfachung der Integration

Die Temperatur T liegt weit unter der kritischen Temperatur T_{Kr} und V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar. Wobei V_D der idealen Gasgleichung

$$V_D(p, T) = R \frac{T}{p} \quad (4)$$

gehört. Eine weitere Annahme ist, dass L druck- und temperaturabhängig ist. Unter diesen Annahmen kann Gleichung 3 umgeformt werden und nach Integration folgt daraus

$$\ln(p) = -\frac{L}{RT} + \text{const} \quad \text{oder} \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad (5)$$

3 Fehlerrechnung

Der Mittelwert wird durch die Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

berechnet.

Der Fehler des Mittelwerts bzw. die Standardabweichung ergibt sich durch

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x}_i)^2}.$$

Wird mit fehlerbehafteten Größen weiter gerechnet, muss der Fehler des Ergebnisses mit der Fehlerfortpflanzung nach Gauß

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta x_j \right)^2}$$

bestimmt werden.

Mit Hilfe der linearen Regression

$$y(x) = A + B \cdot x \quad (6a)$$

werden Ausgleichsgeraden zu den Messwerten erstellt. Die Parameter der Ausgleichsgeraden berechnen sich zu

$$A = \bar{y} - B \cdot \bar{x} \quad (6b)$$

$$B = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}. \quad (6c)$$

Abweichungen von den Theoriewerten werden mit der Formel

$$a = \frac{|a_{\text{gemessen}} - a_{\text{theorie}}|}{a_{\text{theorie}}} \quad (7)$$

berechnet.

Die Berechnungen der Mittelwerte, Standardabweichungen, sowie der weiteren Fehler und die Ausgleichsgeraden der linearen Regression und weiteren Funktionen wird im Folgenden mit Hilfe von Python und den Pythonmodulen Matplotlib [2], Scipy [3], Uncertainties [4] und Numpy [5] durchgeführt.

4 Durchführung

Die Dampfdruckkurve wird in zwei Bereichen bestimmt. Einmal wird in einem Bereich zwischen ca. 30 mbar und 1000 mbar gemessen. Danach wird in einem Hochdruckbereich von 1 bar bis 15 bar gemessen. Im Folgenden werden die einzelnen Methoden erläutert.

4.1 Messungen im Niederdruckbereich unter 1 bar

Im Druckbereich bis 1 bar kann der Aufbau in Abbildung 3 genutzt werden.

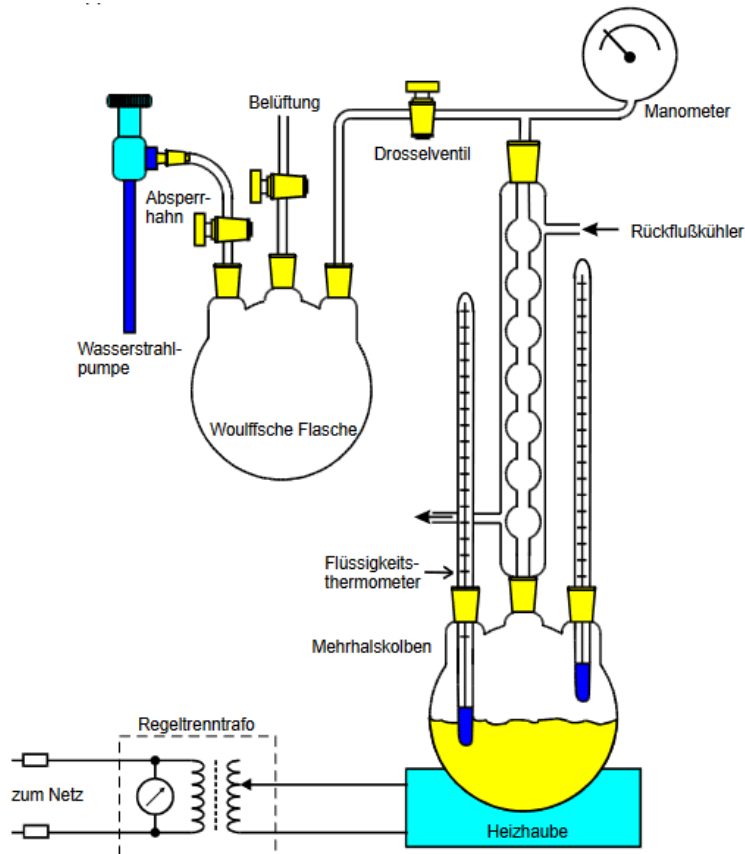


Abbildung 3: Aufbau zur Messung unter 1 bar.[6]

Vor der Messung muss der Aufbau evakuiert werden. Dies erfolgt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe. Dafür muss das Belüftungsventil geschlossen sein und der Absperrhahn und das Drosselventil werden geöffnet. Es wird solange evakuiert, bis der Druck nicht weiter sinkt. Die Messung beginnt erst, wenn der Enddruck der Evakuierung erreicht wird. Dieser ist unter anderem abhängig von der Leitungswassertemperatur. Die Woulffsche Flasche im Aufbau verhindert, dass kaltes Wasser nach dem Abstellen der Wasserstrahlpumpe in die erhitzte und evakuierte Apparatur eindringt. Bevor die Wasserstrahlpumpe abgestellt wird, muss der Absperrhahn geschlossen werden. Nun beginnt die Messung. Der Mehrhalsskolben mit der Flüssigkeit wird erhitzt und der Rückflußkühler wird während der gesamten Messung mit Leitungswasser durchflossen. Dies dient dazu, dass die aufsteigenden Dämpfe kondensieren und nicht ins Manometer gelangen, welches den Druck misst. Während der Messung wird die Temperatur am Thermometer abgelesen und zu den Drücken in eine Tabelle geschrieben. Die Menge des Kühlwassers muss bei steigender Temperatur verringert werden. Die Messung endet, wenn der Druck im Inneren der Apparatur auf 1000 mbar gestiegen ist.

4.2 Messungen im Hochdruckbereich über 1 bar

Im Druckbereich ab 1 bar muss ein anderer Aufbau benutzt werden, wie zum Beispiel Abbildung 4.

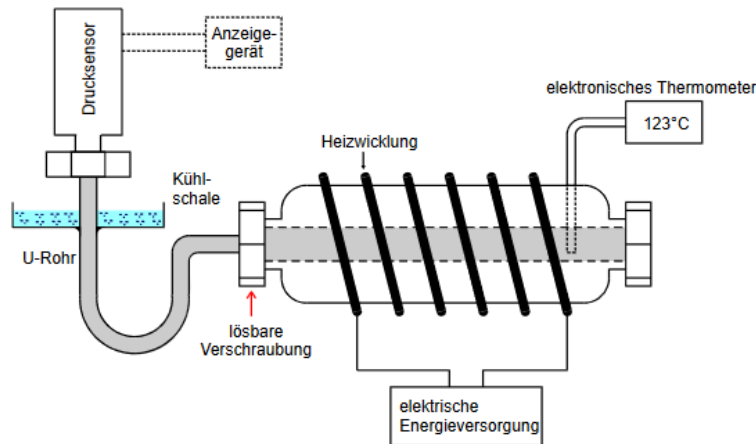


Abbildung 4: Aufbau zur Messung über 1 bar.[6]

Diese Apparatur besteht aus einem durchbohrten Stahlbolzen, in dessen Hohlraum sich destilliertes und entgastetes Wasser befindet, einem U-Rohr, einem Barometer und einem Thermometer. Außerdem befindet sich unter dem Stahlzylinder eine Heizwicklung, die den Stahlbolzen langsam aufheizt. Die Heizung wird angeschaltet und die Messung beginnt, sobald das Barometer 1 bar anzeigt. Während der Messung werden die Temperatur und der Druck abgelesen und in einer Tabelle notiert. Die Messung endet wenn das Barometer 15 bar anzeigt.

5 Auswertung

5.1 Messung im Niederdruckbereich bis 1 bar

In Abbildung 5 ist das logarithmierte Verhältnis von p und p_0 aufgetragen gegenüber dem Kehrwert der Temperatur. Der Umgebungsdruck p_0 beträgt vor Beginn der Messung 1024 mbar. Zusätzlich ist eine lineare Ausgleichsgerade der Messwerte dargestellt. Die Parameter der Ausgleichsgerade

$$a = (-3139.31 \pm 69.53)\text{K}$$

$$b = (8.23 \pm 0.21),$$

sowie die Fehler werden mit den Pythonmodulen Matplotlib [2], Scipy [3] und Uncertainties [4] berechnet. Die dafür verwendeten Formeln sind in Abschnitt 3 zu finden. Durch Umstellen von Gleichung 5 und Gleichung 6b berechnet sich L durch

$$L = -aR$$

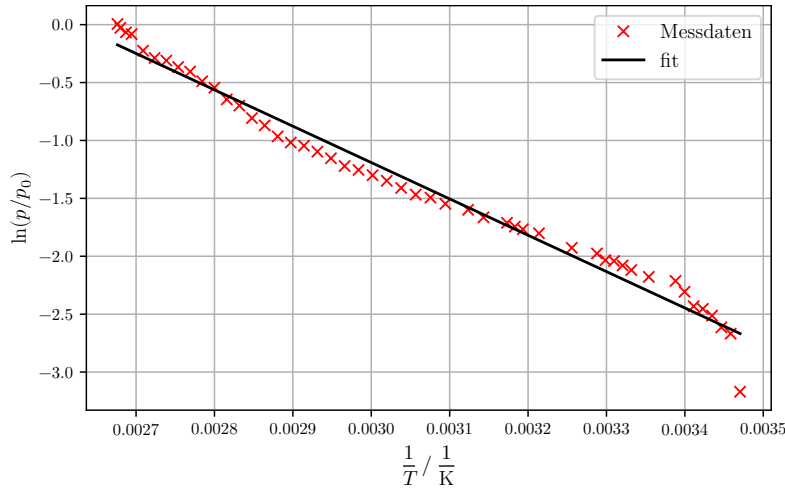


Abbildung 5: Messwerte und Ausgleichsgerade im Niederdruckbereich bis 1 bar.

zu

$$L = (2.61 \pm 0.06) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}},$$

wobei

$$R = 8.314$$

die allgemeine Gaskonstante ist. L setzt sich zusammen aus der inneren Verdampfungswärme L_i , also der Energie die nötig ist um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden und der äußeren Verdampfungswärme L_a , also der Energie die nötig ist um das Volumen eines Mols im flüssigen Zustand auf das Volumen eines Mols im gasförmigen Zustand zu vergrößern.

Die äußere Verdampfungswärme bei $T = 373 \text{ K}$ wird durch

$$L_a = RT$$

berechnet zu

$$L_a = 3101.12 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Daher ergibt sich L_i zu

$$L_i = (2.30 \pm 0.06) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Zur verbesserten Darstellung dieser Größe wird sie pro Molekül ausgedrückt und in eV umgerechnet. Somit ergibt sich

$$L_i = (2.30 \pm 0.06) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} / N_A = (0.24 \pm 0.01) \text{eV},$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.

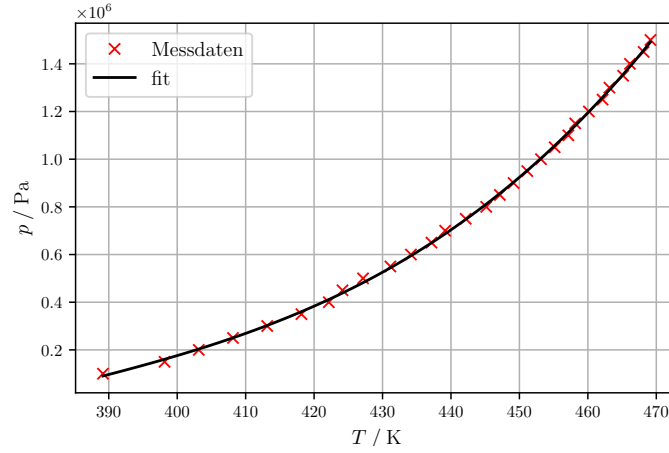


Abbildung 6: Messwerte und Ausgleichsgerade im Hochdruckbereich von 1 bis 15 bar.

5.2 Messung im Hochdruckbereich von 1 bis 15 bar

In Abbildung 6 sind die Messwerte für p im Hochdruckbereich von 1 bar bis 15 bar gegenüber der Temperatur T aufgetragen. Zusätzlich wird auch hier eine Ausgleichsfunktion geplottet. Die Funktion lautet

$$p(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d \quad (8)$$

und ihre Parameter werden bestimmt zu

$$\begin{aligned} a &= (1.20 \pm 0.16) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} \\ b &= (-1.37 \pm 0.21) \cdot 10^3 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2} \\ c &= (5.30 \pm 0.90) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \\ d &= (-6.90 \pm 1.29) \cdot 10^7 \text{Pa}. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung von L wird die Ableitung

$$\frac{p(T)}{dT} = 3aT^2 + 2bT + c \quad (9)$$

gebildet.

Gleichung 3 wird nach L umgeformt zu

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT}. \quad (10)$$

V_F wird auch im Folgenden vernachlässigt. V_D gehorcht im Hochdruckbereich nicht mehr der allgemeinen Gasgleichung (4), sondern wird näherungsweise durch

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right) V = RT \quad (11)$$

mit

$$A = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \quad (12)$$

zu

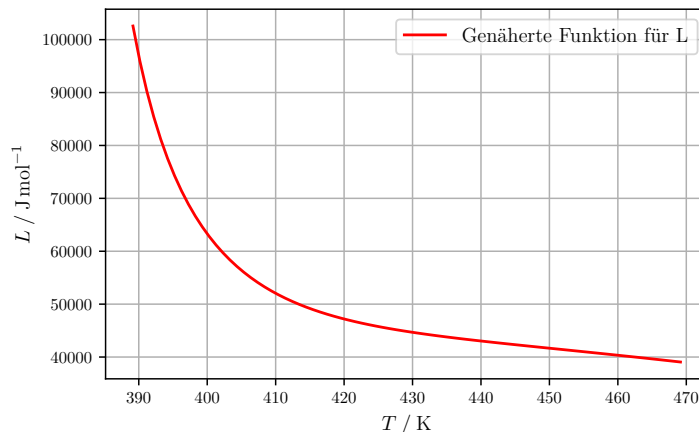
$$V_{\text{D},\pm} = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \quad (13)$$

bestimmt. Somit ergibt sich

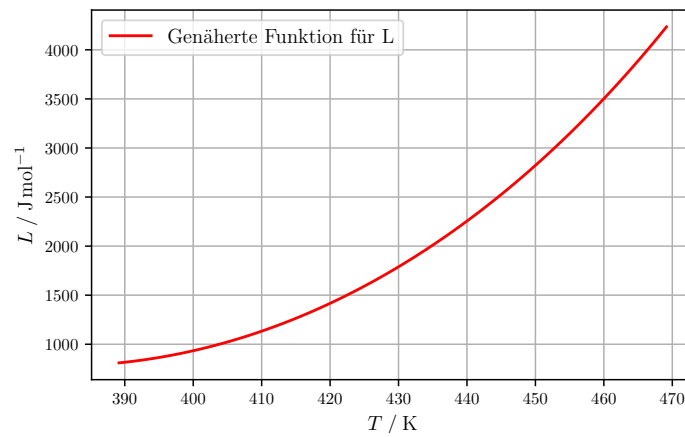
$$L = T \left[\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right] \frac{dp}{dT} \quad (14)$$

wobei für p Gleichung 8 eingesetzt wird.

In Graph 7a wird der positive Teil von Gleichung 14 abhängig von T dargestellt und in Graph 7b der negative Teil.



(a) positive Wurzel.



(b) negative Wurzel.

Abbildung 7: Graphen der Temperaturabhängigkeit von L .

6 Diskussion

6.1 Messungen im Niederdruckbereich unter 1 bar

Der Literaturwert für die Verdampfungswärme L liegt bei

$$L_{\text{Lit}} = 40\,657 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

[1]

Der in Unterabschnitt 5.1 berechnete Wert lautet

$$L = (2.61 \pm 0.06) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Die Abweichung liegt somit bei 35,8 %. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zum einen die Werte manuell abgelesen wurden, wodurch Messunsicherheiten entstehen. Zum anderen haben auch die Messgeräte selber schon gewisse Fehler beim Anzeigen der Werte. Am Anfang der Messung ist der Druck außerdem sehr schnell angestiegen, sodass das Messgerät sich vermutlich nicht schnell genug einstellen konnte. Außerdem ist die Messapparatur nicht ideal und kann an vielen Stellen Undichtigkeiten aufweisen, die das Ergebnis der Messung verfälschen.

6.2 Messungen im Hochdruckbereich über 1 bar

Abbildung 7a zeigt die zu erwartenden Merkmale. So fällt die Kurve zunächst sehr stark und flacht dann ab. Der Graph 7b ist physikalisch nicht sinnvoll, da die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur abfällt und am kritischen Punkt verschwindet. Dies wird jedoch im Graphen nicht dargestellt.

7 Anhang

V2O3 Verdampfungswärme und Dampfdruck

1. Evaluieren bis auf
vorher war 1024 bar, 19°C

Temperatur / °C	Druck / mbar	Temperatur	Druck
15	43	92	751
16	71	94	768
17	75	96	888
18	83	98	847
19	88	100	(851)
20	90	102	(852)
21	102	104	
22	112		958
23		100	996
24		100,5	1030
25	116		
26	1		
27	123		
28	128		
29	133		
30	134		
31	142		
34	149		
38	169		
40	175		
41	179		
42	185		
45	194		
47	207		
50	218		
52	230		
54	238		
56	250		
58	266		
60	279		
62	292		
64	302		
66	323		
68	342		
70	360		
72	370		
74	390		
76	429		
78	457		
80	509		
82	537		
84	584		
88	628		
88	683		
90	710		

Druck / bar	T / °C
0,5	104
1,0	116
1,5	125
2	130
2,5	135
3	140
3,5	145
4	149
4,5	151
5	154
5,5	158
6	161
6,5	164
7	166
7,5	169
8	172
8,5	174
9	176
9,5	178
10	180
10,5	182
11	184
11,5	185
12	187
12,5	189
13	190
13,5	192
14	193
14,5	195
15	196

Versuch 2

Literatur

- [1] chemie-schule.de. 2021. URL: <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Verdampfungsw%C3%A4rme>.
- [2] John D. Hunter. „Matplotlib: A 2D Graphics Environment“. Version 1.4.3. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 90–95. URL: <http://matplotlib.org/>.
- [3] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.

- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] Travis E. Oliphant. „NumPy: Python for Scientific Computing“. Version 1.9.2. In: *Computing in Science & Engineering* 9.3 (2007), S. 10–20. URL: <http://www.numpy.org/>.
- [6] *Versuchsanleitung zu Versuch Nr. 203 Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2021.