

VERSUCH 203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Tabea Hacheney
tabea.hacheney@tu-dortmund.de

Bastian Schuchardt
bastian.schuchardt@tu-dortmund.de

Durchführung: 23.11.2021

Abgabe: 30.11.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
3.1 Messung bis 1 bar	5
3.2 Messung von 1 bis 15 bar	5
4 Auswertung	7
4.1 Messung bis 1 bar	7
4.2 Messung von 1 bis 15 bar	10
5 Diskussion	14
6 Messdaten	15
Literatur	18

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll der Phasenübergang von Wasser von flüssig zu gasförmig untersucht werden. Dafür soll die Verdampfungswärme des Wassers in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt und insbesondere eine Dampfdruckkurve erstellt werden.

2 Theorie

Allgemein kann Wasser die Phasen fest, flüssig und gasförmig annehmen. Diese Phasen lassen sich in einem Zustandsdiagramm (s. Abbildung 1) darstellen. In dem Zustandsdiagramm ist der Druck p gegen die Temperatur T aufgetragen und mit Hilfe dreier Kurven lassen sich Bereiche abgrenzen, die die Phasen definieren. In den durch die Kurven abgegrenzten Arealen hat das System die zwei Freiheitsgrade p und T .

Sobald sich der Punkt (T, p) einer der Kurven nähert erreicht man Zustände in denen zwei Phasen koexistieren. Dies ist für die Punkte TP. und K.P. der Fall, die auch den Anfangs- und Endpunkt der Dampfdruckkurve charakterisieren.

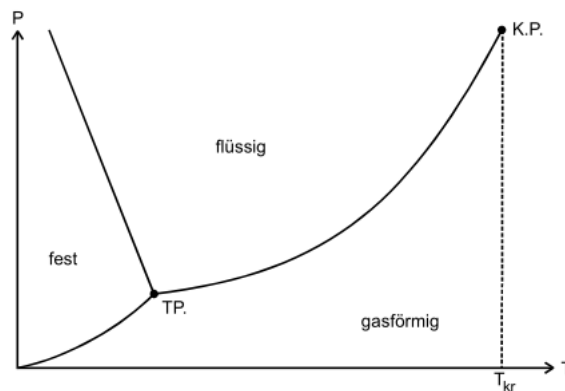


Abbildung 1: qualitatives Zustandsdiagramm des Wassers [[1], S. 176]

Auf der Dampfdruckkurve hat das System nur noch einen Freiheitsgrad, da p und T nicht mehr beliebig wählbar sind. Diese Kurve wird durch die Verdampfungswärme L charakterisiert. Dabei ist L eine stoffabhängige, temperaturabhängige Größe und verschwindet im kritischen Punkt (K.P.) fast gänzlich. Dennoch ist L in einem Temperaturbereich in dem die Messung stattfinden soll fast konstant.

Die molare Verdampfungswärme L gibt an wie viel Energie in Joule benötigt werden, um ein Mol eines Stoffs verdampfen zu lassen. Um die mathematische Herleitung zu verstehen, stelle man sich ein evakuiertes Gefäß vor, das zum Teil mit Wassermolekülen gefüllt ist. Da die Wassermoleküle der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung gehorchen, gibt es Moleküle mit maximaler kinetischer Energie, die die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Dabei leisten sie Arbeit gegen die molekularen Kräfte. Dieser Prozess heißt Verdampfung

und die dafür benötigte Energie wird entweder von außen hinzugefügt oder dem Wasser in Form von Wärme entnommen. Bei dem umgekehrten Prozess der Kondensation wird diese Energie wieder frei.

Die Gasmoleküle erzeugen nun einen Druck, da sie gegen die Wände des Gefäßes stoßen. Außerdem können die Gasmoleküle, die auch sich nach der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung verhalten, wenn sie auf das Wasser treffen wieder eingefangen werden, so dass sich auf Dauer ein Gleichgewichtszustand einstellt. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, gilt der Verdampfungsvorgang als abgeschlossen. Dann stellt sich ein Druck ein, der als Sättigungsdruck bezeichnet wird. Da bei höherer Temperatur die Geschwindigkeitsverteilung zu höheren Geschwindigkeiten verschoben wird, steigt bei der Sättigungsdruck an. Dabei ist zu beachten, dass der Druck nicht vom Volumen abhängt, so dass die ideale Gasgleichung

$$pV = RT \quad (1)$$

nicht verwendet werden kann.

Um eine DGL für die Dampfdruckkurve zu erhalten, wird ein Kreisprozess in einem pV -Diagramm aufgetragen. In Abbildung 2 wird einem Mol die Wärmeenergie Q_{AB} hinzugefügt. Dadurch steigt der Druck auf $T + dT$ und das Volumen auf V_F . Danach verdampft die Flüssigkeit isotherm und isobar zu einem Gas und die Wärmeenergie wird wieder abgegeben. In der darauffolgenden Kondensation, die isotherm und isobar abläuft,

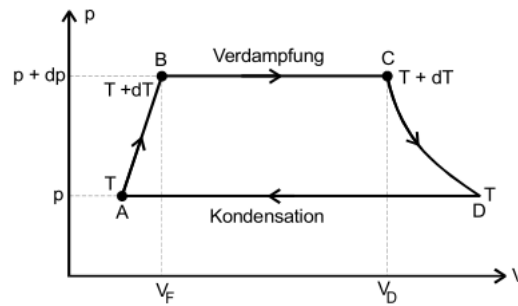


Abbildung 2: Kreisprozess mit Verdampfung und Kondensation [[1], S. 178]

hat die Flüssigkeit wieder den Anfangsdruck p . Durch Addieren der Wärmeenergien und anschließendem Gleichsetzen der verrichteten Arbeit erhält man

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. \quad (2)$$

Dabei sind C_F die Molwärme der Flüssigkeit, C_D die Molwärme des Gases und dL der Unterschied der Verdampfungswärmen. Mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (3)$$

und Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung, bestimmt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung zu

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (4)$$

Unter den Annahmen, dass V_F gegenüber V_D vernachlässigt werden kann, V_D sich dann durch die ideale Gasgleichung (??) beschreiben lässt und dass L nicht von der Temperatur und dem Druck abhängt, ergibt sich die Formel

$$p = \exp(\ln(p_0)) \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln(p) = -\frac{L}{RT} + \ln(p_0). \quad (6)$$

3 Durchführung

3.1 Messung bis 1 bar

Die in Abbildung 3 dargestellte Apparatur wird aufgebaut. Zu Anfang wird sie mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dafür wird das Drosselventil und der Absperrhahn geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen. Nachdem sich ein für das Experiment akzeptabler Druck eingestellt hat, wird das Drosselventil und der Absperrhahn geschlossen und die Wasserstrahlpumpe ausgestellt. Anschließend wird die Heizhaube eingeschaltet, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Um aufsteigenden Dampf zu kondensieren wird zusätzlich die Kühlung angestellt. Die Temperatur wird durch ein Thermometer bestimmt, das sich im Mehrhalskolben befindet und der Druck wird am Manometer abgelesen. Der Druck und die Temperatur werden paarweise gemessen bis 1 bar erreicht wird.

3.2 Messung von 1 bis 15 bar

Die verwendete Apparatur ist in Abbildung 4 dargestellt. Vor Beginn des Versuchs ist schon Wasser in der Schale, so dass nur noch die Heizung eingeschaltet werden muss. Dann werden in 1 bar Schritten die Messwerte aufgenommen.

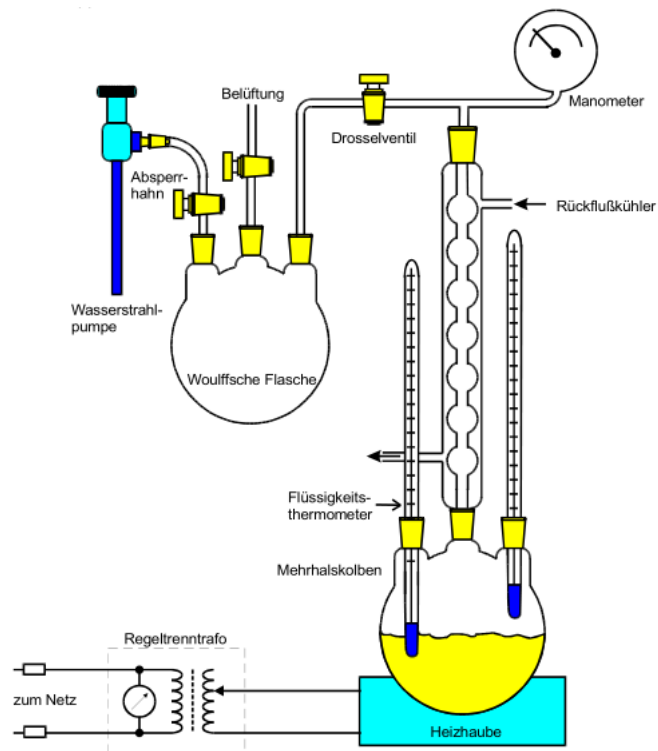


Abbildung 3: Aufbau 1 [[1], S. 181]

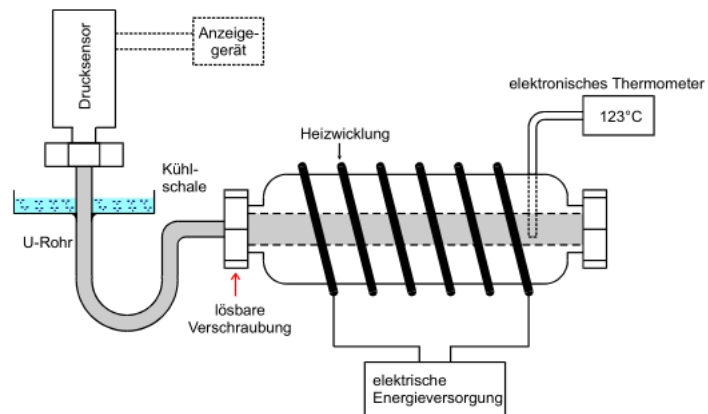


Abbildung 4: Aufbau 2 [[1], S. 183]

4 Auswertung

4.1 Messung bis 1 bar

Um die gemittelte Verdampfungswärme L zu bestimmen, wird zunächst der Logarithmus des Dampfdrucks gegen die reziproke absolute Temperatur dargestellt und dann die gesuchte Größe mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt.

Diese Relation ergibt sich aus Formel 6. Diese wird weiter umgestellt zu:

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

Wobei p_0 der zu Beginn gemessene Umgebungsdruck $p_0 = 994 \cdot 10^2 \text{Pa}$ ist.

Die verwendeten Messwerte für Abbildung 5 lassen sich in Tabelle 1 finden.

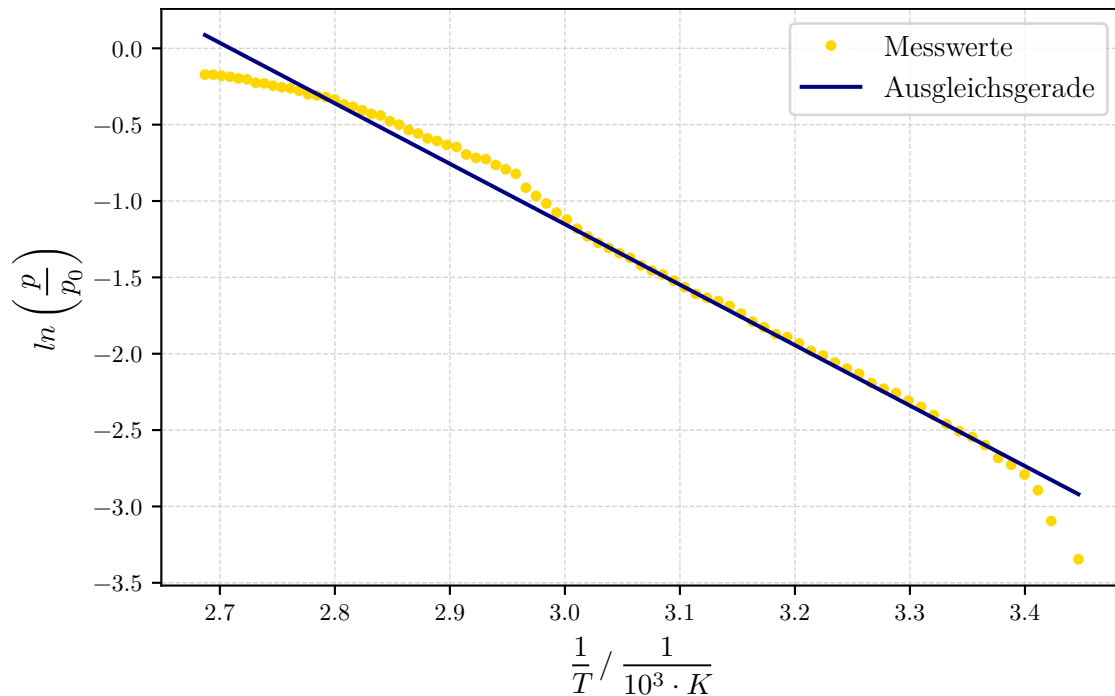


Abbildung 5: Ausgleichsgerade für <1 bar

Die Ausgleichsgerade hat die Form $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = m \frac{1}{T} + b$, wobei

$$m = (-3,96 \pm 0,05) \cdot 10^3 \cdot K \text{ und} \\ b = (10,73 \pm 0,16) \text{ ist.}$$

Die Messunsicherheit wurde mit Python berechnet.

Es wird nun die Formel der Ausgleichsgerade mit Formel 7 verglichen und festgestellt,

dass $m = -\frac{L}{R}$ gilt. Durch Umformen erhält man folgende Formel:

$$L = -m \cdot R \quad (8)$$

Einsetzen ergibt dann: $L = 32,92 \pm 0,43 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

R ist hier die Gaskonstante mit $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Als nächstes wird nun die äußere Verdampfungswärme L_a mithilfe der Allgemeinen Gasgleichung (1) für $T = 373\text{K}$ geschätzt. Die äußere Verdampfungswärme ist diejenige Energie, die benötigt wird, um ein Volumen V_F an Wasser auf V_D auszudehnen und ergibt sich mit (1) folgendermaßen:

$$L_a = p \cdot V = R \cdot T \quad (9)$$

$$= 3,101 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (10)$$

Mit $L_i = L - L_a$ ergibt sich dann die innere Verdampfungswärme zu $L_i = 29,82 \pm 0,43 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. L_i ist diejenige innere Energie, die das System benötigt um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden.

Um nun die innere Energie pro Molekül zu erhalten, wird das Ergebnis für die innere Energie L_i durch die Avogadrokonstante N_A geteilt:

$$L_{i,m} = 0,309 \pm 0,005 \text{ eV} \quad (11)$$

Tabelle 1: Messwerte bis 1 bar bar

$T_{Dampf} / ^\circ\text{C}$	T_{Dampf} / K	p / mbar	$p / 10^2 \text{ Pa}$
17	290,15	35	35
19	292,15	45	45
20	293,15	55	55
21	294,15	61	61
22	295,15	65	65
23	296,15	68	68
24	297,15	74	74
25	298,15	78	78
26	299,15	81	81
27	300,15	85	85
28	301,15	90	90
29	302,15	95	95
30	303,15	99	99
31	304,15	104	104
32	305,15	107	107
33	306,15	111	111

Tabelle 1 – weitergeführt von vorheriger Seite

T_{Dampf} / C°	T_{Dampf} / K	p / mbar	$p / 10^2 \text{ Pa}$
34	307,15	118	118
35	308,15	122	122
36	309,15	127	127
37	310,15	133	133
38	311,15	137	137
39	312,15	144	144
40	313,15	150	150
41	314,15	153	153
42	315,15	160	160
43	316,15	166	166
44	317,15	175	175
45	318,15	184	184
46	319,15	190	190
47	320,15	194	194
48	321,15	199	199
49	322,15	208	208
50	323,15	217	217
51	324,15	226	226
52	325,15	232	232
53	326,15	240	240
54	327,15	252	252
55	328,15	260	260
56	329,15	269	269
57	330,15	278	278
58	331,15	290	290
59	332,15	305	305
60	333,15	324	324
61	334,15	339	339
62	335,15	360	360
63	336,15	378	378
64	337,15	399	399
65	338,15	437	437
66	339,15	450	450
67	340,15	463	463
68	341,15	481	481
69	342,15	485	485
70	343,15	496	496
71	344,15	521	521
72	345,15	528	528
73	346,15	542	542
74	347,15	551	551

Tabelle 1 – weitergeführt von vorheriger Seite

$T_{Dampf} / \text{C}^\circ$	T_{Dampf} / K	p / mbar	$p / 10^2 \text{ Pa}$
75	348,15	569	569
76	349,15	582	582
77	350,15	603	603
78	351,15	617	617
79	352,15	640	640
80	353,15	647	647
81	354,15	663	663
82	355,15	678	678
83	356,15	688	688
84	357,15	711	711
85	358,15	722	722
86	359,15	730	730
87	360,15	736	736
88	361,15	753	753
89	362,15	765	765
90	363,15	770	770
91	364,15	778	778
92	365,15	790	790
93	366,15	793	793
94	367,15	811	811
95	368,15	816	816
96	369,15	825	825
97	370,15	830	830
98	371,15	836	836
99	372,15	837	837

4.2 Messung von 1 bis 15 bar

Mit den Messungen von 1 bis 15 bar wird nun die Abhängigkeit der Verdampfungswärme zu der Temperatur untersucht. Dafür wird zunächst die Clausius-Clapeyronsche Gleichung 4 nach L aufgelöst:

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT \quad (12)$$

$$\Leftrightarrow L = T(V_D - V_F)\frac{dp}{dT} \quad (13)$$

Um $\frac{dp}{dT}$ zu bestimmen, wird nun aus den Wertepaaren in Tabelle 2 ein Ausgleichspolynom vom 3ten Grad bestimmt und nach T abgeleitet. V_D kann bei diesem Druck nicht mehr

aus der Allgemeinen Gasgleichung bestimmt werden, stattdessen wird

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) V = RT \text{ mit } a = 0,9 \frac{\text{J} \cdot \text{m}^3}{\text{Mol}^2} \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} \quad (15)$$

verwendet.

Damit ergibt sich:

$$L = \frac{T}{p} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - ap} \right) \frac{dp}{dT} \quad (16)$$

Nun wird ein Ausgleichspolynom 3ten Grades bestimmt:

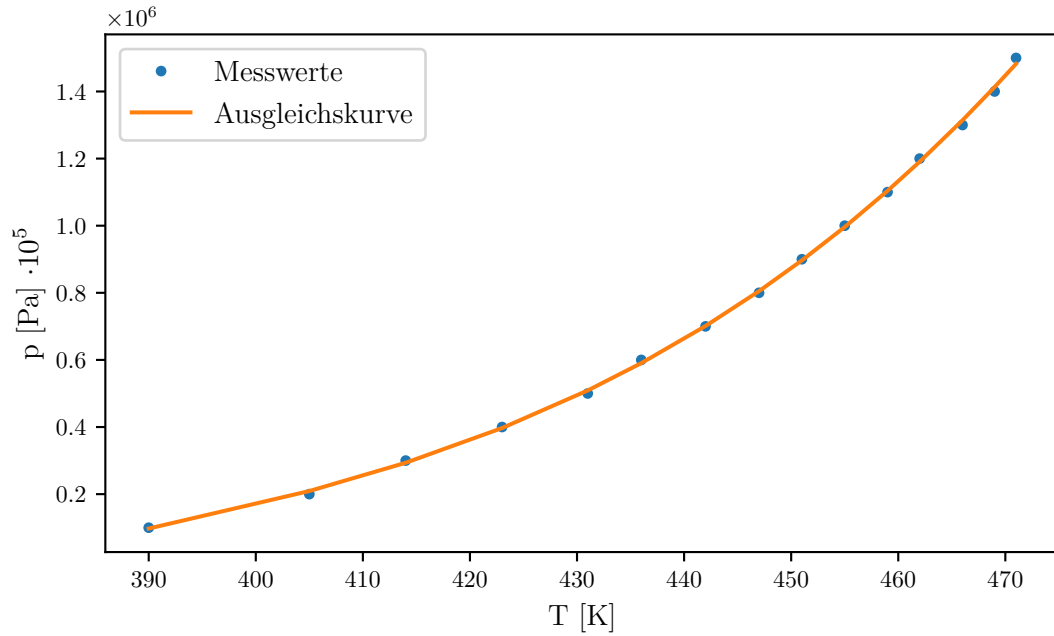


Abbildung 6: Ausgleichspolynom 3ten Grades

das Polynom 3ten Grades besitzt die Form $p(T) = A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d$ mit

$$A = (1,166 \pm 0,22) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}$$

$$b = (-13,29 \pm 2,85) \cdot 10^2 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}$$

$$c = (5,12 \pm 1,23) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

$$d = (-6,64 \pm 1,76) \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

$$\frac{dp}{dT} = 3A \cdot T^2 + 2b \cdot T + c$$

$p(T)$ und $\frac{dp}{dT}$ werden nun in Formel 16 eingesetzt:

$$L = \frac{3A \cdot T^3 + 2b \cdot T^2 + cT}{A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - a \cdot (A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)} \right)$$

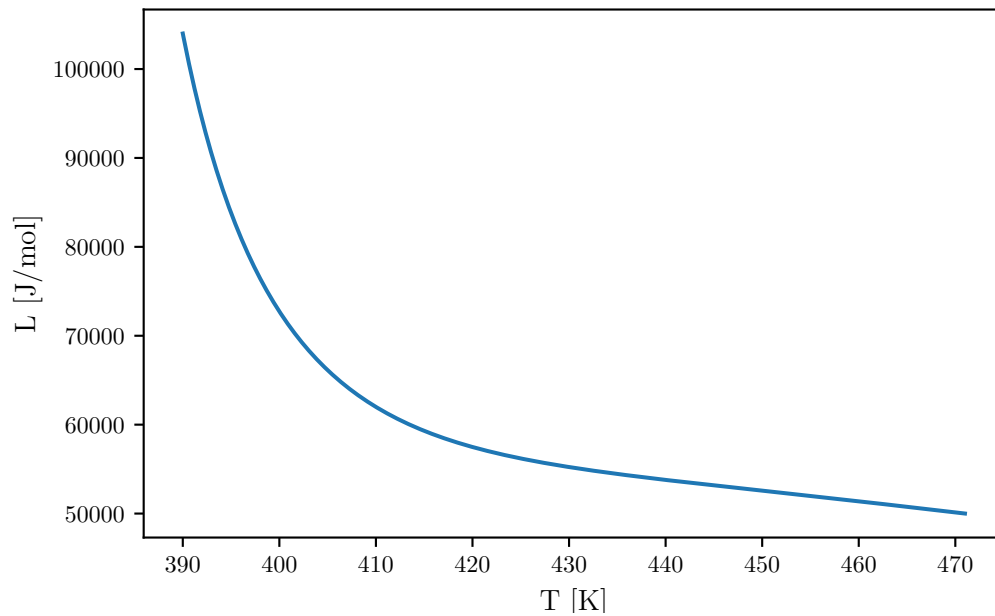


Abbildung 7: Genäherte Funktion für L für das addieren der Wurzel

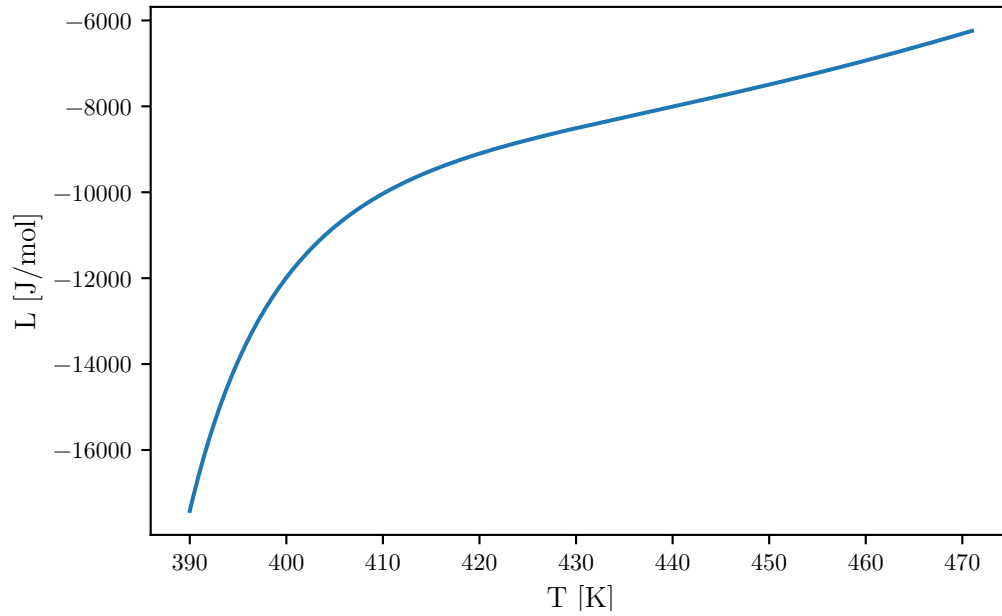


Abbildung 8: Genäherte Funktion für L für das subtrahieren der Wurzel

Tabelle 2: Messwerte 1 bis 15 bar

T / C°	p / bar
117	1
132	2
141	3
150	4
158	5
163	6
169	7
174	8
178	9
182	10
186	11
189	12
193	13
196	14
198	15

5 Diskussion

Für die Verdampfungswärme wurde ein Wert von $L = 32,92 \pm 0,43 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ ermittelt. Der Literaturwert liegt bei $L_{\text{Literatur}} = 40,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ (s. [2]). Der Literaturwert ist also um 23,63 % größer als der experimentell bestimmte Wert.

Da die Messreihe bis 1 bar aufgrund von Fehlern an unserer Apparatur, von einer anderen Gruppe übernommen wurde, lässt sich relativ wenig über mögliche Fehlerquellen sagen. Dennoch könnte die Annahme, dass L in dem zu messenden Bereich fast konstant ist, die entstandene Abweichung erklären.

Für die Messung von 1 bar bis 15 bar lässt sich anmerken, dass das Manometer bei steigendem Druck immer wieder nach unten ausgeschlagen hat, um dann periodisch um einen Wert zu oszillieren. Dies spricht für eine Undichtigkeit in der Apparatur.

Da L im Punkt K.P. konstant sein muss, kommt nur Abbildung 7 als physikalisch sinnvoll in Frage.

6 Messdaten

23.11.2021

Temperatur T	Sättigungsdampfdruck p
17°C	35 mbar
18°C	45
19°C	55
20°C	61
21°C	65
22°C	68
23°C	74
24°C	78
25°C	81
26°C	85
27°C	90
28°C	95
29°C	99
30	104
31	107
32	111
33	118
34	122
35	127
36	133
37	137
38	144
39	150
40	153
41	160
42	166
43	

Abbildung 9: Messdaten Teil 6

44	175	
45	184	
46	190	
47	194	
48	199	
49	208	
50	217	
51	226	
52	232	
53	240	
54	252	
55	260	Heizung runtergestellt!
56	269	
57	278	
58	290	
59	305	
60	324	
61	339	
62	360	
63	378	
64	399	
65	437	Heizung hochgestellt (wenig)
66	450	
67	463 463	
68	481	
69	485	
70	496	

Abbildung 10: Messdaten Teil 6

	521		T
71	528		103
72	542		123
73	551		136
74	569		144
75	582		150
76	603		157
77	617		163
78	640		168
79	647		173
80	663		177
81	678		179 181
82	688		184
83	711		188
84	722		191
85	730		
86	736		
87	753		
88	765		
89	770		
90	778		
91	790		
92	793		
93	811		
94	816		
95	825		
96	830		
97	836		
98	837	100	840
99			

Abbildung 11: Messdaten Teil 6

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve*. 2014.
- [2] Dr. Rüdiger Paschotta. *Verdampfungswärme und Kondensationswärme*. Online; zuletzt besucht am 29.11.2021. 2021. URL: https://www.energie-lexikon.info/verdampfungswaerme_und_kondensationswaerme.html.