

Versuch Nr.203

V203 Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Niklas Düser
niklas.dueser@tu-dortmund.de

Benedikt Sander
benedikt.sander@tu-dortmund.de

Durchführung: 10.11.2020

Abgabe: 17.11.2020

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theoretische Grundlagen	3
3 Durchführung	6
3.1 kleiner 1 bar	6
3.2 1 bis 15 bar	7
4 Auswertung	8
4.1 Messungen bis 1 Bar	8
4.1.1 Plot der Messwerte und Funktionen	8
4.1.2 Berechnung von L	8
4.1.3 Die Messwerte bis 1 Bar	10
4.2 Messung bis 15 Bar	10
4.2.1 Bestimmung einer Funktion $L(T)$	10
4.2.2 Plots der Funktionen der Verdampfungswärme	13
4.2.3 Die Messwerte bis 15 Bar	14
5 Diskussion	14
5.1 Messungen bis 1 Bar	14
5.2 Messungen zwischen 1 und 15 Bar	14
6 Anhang	16
6.1 Versuchsaufbauten	16
6.2 Messwerte	18
Literatur	19

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll durch Beobachtung des Phasenübergangs die Verdampfungswärme von Wasser bestimmt werden. Dafür wird die Dampfdruckkurve zu Hilfe genommen. Außerdem soll dabei die Temperaturabhängigkeit nicht vernachlässigt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Die „Phase“ eines Stoffes beschreibt in diesem Fall den Aggregatzustand. Wir unterscheiden dabei zwischen fest, flüssig und gasförmig. Zur Veranschaulichung wird hier ein Phasendiagramm von Wasser genutzt in dem die Temperatur gegen den Druck aufgetragen ist und die 3 „Phasen“ durch 3 Kurven voneinander abgegrenzt sind.

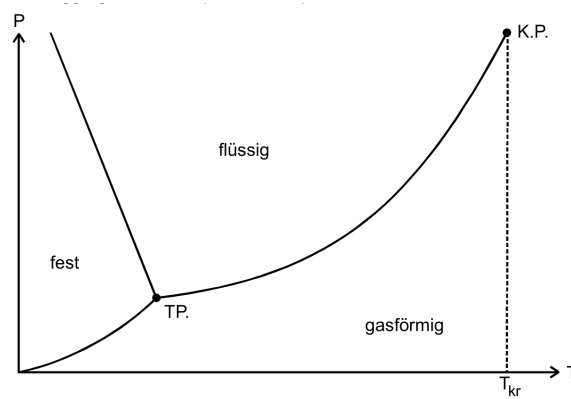


Abbildung 1: Zustandsdiagramm des Wassers (qualitativ) [8].

Die beiden wichtigen Punkte in dem Diagramm sind der Tripelpunkt (TP.), indem die 3 Aggregatzustände koexistieren und der kritische Punkt (K.P.) in dem der flüssige und gasförmige Zustand in einem thermodynamischem Gleichgewicht stehen.

In diesem Experiment untersuchen wir jedoch nur den Übergang: flüssig \Leftrightarrow gasförmig. Dieser Übergang wird von der Gasdruckkurve beschrieben bzw. von der Siedepunktskurve zwischen dem Triplepunkt und dem kritischen Punkt. Diese Kurve wird charakterisiert durch die temperaturabhängige Verdampfungswärme L .

Innerhalb jedes Stoffes werden die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung vorgegeben. Sobald die Geschwindigkeit eines Teilchen einen gewissen Grenzwert überschreitet, kann es aus der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen. Bei diesem Übergang müssen molekulare Bindungskräfte überwunden werden. Dies ist die Verdampfungswärme L . Diese Energie wird beim Umkehrprozess, der Kondensation, wieder frei.

Zwischen Kondensation und Verdampfung entsteht nach einiger Zeit ein Gleichgewicht mit einem konstantem Sättigungsdruck. L ist eine temperaturabhängige Größe. Allerdings gibt es einen Temperaturbereich in dem die Verdampfungswärme näherungsweise

konstant ist. Diesen Bereich nutzen wir in diesem Experiment um L zu bestimmen.

⇒ Somit beschreibt die molare Verdampfungswärme L eine stoffspezifische Größe, die angibt, wie viel Energie nötig ist, um ein Mol einer Flüssigkeit isotherm und isobar zu verdampfen.

Der Sättigungsdruck lässt sich nicht durch die allgemeine Gasgleichung:

$$pV = RV, \text{ mit } R = \text{allgemeine Gaskonstante} = 8,314 \frac{\text{J K}}{\text{mol}} \quad (1)$$

beschreiben, da der Sättigungsdruck nicht von dem Volumen des Gases, lediglich von der Temperaturen der Flüssigkeit und des Gases abhängen.

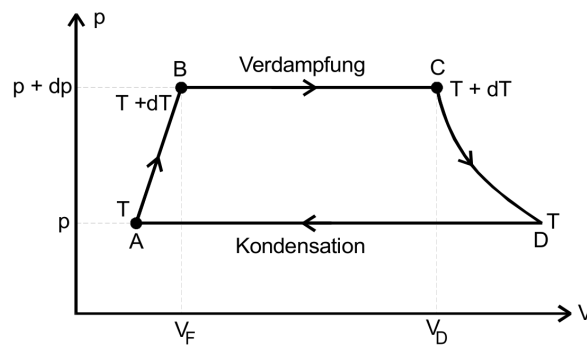


Abbildung 2: Darstellung eines Kreisprozesses im pV-Diagramm [8].

Um nun auf eine Dampfdruckkurve zu kommen, schauen wir uns reversiblen Kreisprozess an. Hier findet in einem fortlaufendem Kreislauf eine isotherme und isobare Verdampfung gefolgt von einer isothermen und isobaren Kondensation statt. Beim Ausgangspunkt A wird die Wärmemenge dQ_{AB} hinzugeführt, so dass der Druck und die Temperatur um dp und dT ansteigen. Diese Wärmemenge berechnet sich mittels der spezifischen Wärmekapazität der Flüssigkeit.

$$dQ_{AB} = C_F \cdot dT$$

→ Zustand B

Die Flüssigkeit aus Zustand B verdampft isobar und isotherm unter Aufnahme der Verdampfungswärme dL

$$L(T + dT) = L(T) + dL$$

Für diesen Prozess muss die Flüssigkeit eine gewisse Arbeit A_{BC} verrichten. Diese Arbeit bestimmt sich mit:

$$-A_{BC} = (p + dp)(V_D - V_F)$$

→ Zustand C

Der Dampf wird jetzt wieder auf die Temperatur T abgekühlt. Bei diesem Schritt wird wieder eine gewisse Wärmemenge dQ_{CD} frei:

$$-dQ_{CD} = C_D \cdot dT \quad C_D = \text{Molarwärme des Dampfes}$$

→ Zustand D

Im letzten Schritt kondensiert man den Dampf unter Zufuhr einer gewissen mechanischen Arbeit A_{Da} . Hierbei wird wiederum die Verdampfungswärme $L(T)$ frei.

$$-A_{DA} = p \cdot (V_D - V_F)$$

→ Zustand A

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik dürfen wir nun die Summe der insgesamt hinzugefügt Wärme mit der insgesamt verrichteten Arbeit gleichstellen. Dies ergibt dann:

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

Weiterhin ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Summe der reduzierten Wärmemenge gleich 0.

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Außerdem dürfen wir die Differentialausdrücke 2. Ordnung vernachlässigen und erhalten dadurch:

$$(C_F - C_D)dT + dL - \frac{LdT}{T} = 0 \quad (3)$$

Das Gleichstellen der Formel (2) mit der Formel (3) ergibt dann:

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

Die erhaltene Formel (4) wird in der Literatur als Clausius-Clapeyronische Gleichung bezeichnet. Mit ihrer Hilfe lässt sich die Dampfdruckkurve eines Stoffes berechnen. Da sich die Integration sehr schwierig gestalten kann, müssen zum Lösen zunächst einige Näherungen gemacht werden. Diese lassen sich machen, wenn man sich nur besondere Temperaturbereiche anschaut.

Für den Temperaturbereich weit unter der kritischen Temperatur T_{kr} (siehe Abbildung 1) dürfen wir einige Näherungen machen.

1. V_F ist im Verhältnis zu V_D vernachlässigbar.

2. V_D lässt sich durch die ideale Gasgleichung beschreiben (1)

$$\Rightarrow V_D(p, T) = R \cdot \frac{T}{p}$$

3. Die Verdampfungswärme L ist Druck- und temperaturunabhängig.

Unter diesen Näherungen können wir die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (4) deutlich Vereinfachen:

$$\frac{R}{p} dp = \frac{L}{T^2} dT$$

$$p = \exp(C) \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

$$\ln(p) = -\frac{L}{RT} + C$$

mit $C = \ln(p_0)$

3 Durchführung

3.1 kleiner 1 bar

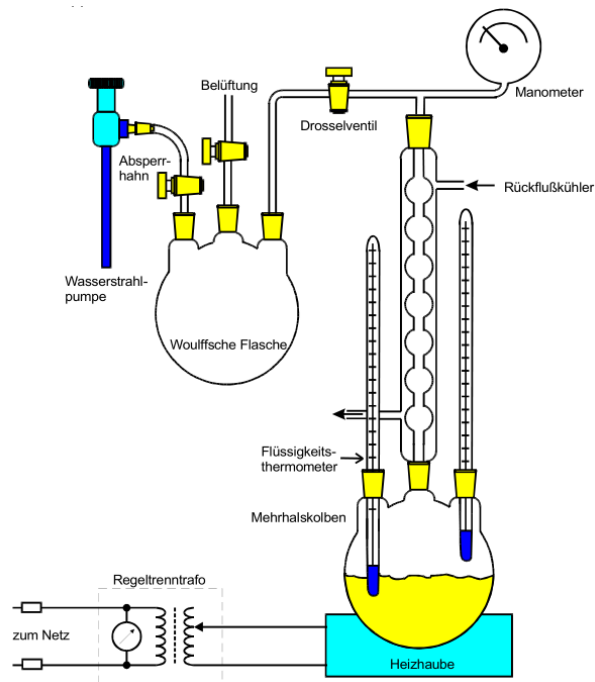


Abbildung 3: Der Versuchsaufbau für Drücke kleiner als 1 Bar [8].

Für die Messung der Dampfdruckkurve wird die Apparatur aus der Abbildung 3 verwendet. Den realen Aufbau findet man hier 9

Um ein Vakuum für die Versuchsdurchführung zu erzeugen wird zunächst der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen. Die Wasserstrahlpumpe wird nun solange angestellt, bis sich ein konstanter Druck einstellt. Dieser Druck ist dabei, unter anderem, abhängig von der Wassertemperatur.

Bevor nun die Wasserstrahlpumpe abgeschaltet wird müssen der Absperrhahn und das Drosselventil geschlossen werden. Als nächstes wird nun die Heizhaube eingeschaltet und gleichzeitig dafür gesorgt, dass Kühlflüssigkeit durch den Rückflusskühler fließt. Falls die Substanz nach ein wenig Zeit nicht anfängt zu sieden, kann man noch einmal das Drosselventil öffnen um den Druck innerhalb des Gefäßes weiter zu senken.

Anschließend wird bei laufender Heizung regelmäßig die Siedetemperatur und der Dampfdruck abgelesen. Damit höhere Temperaturen erreicht werden können muss nach einer Weile der Durchfluß der Kühlflüssigkeit reduziert werden, bis die Kühlflüssigkeit nur noch tropft.

3.2 1 bis 15 bar

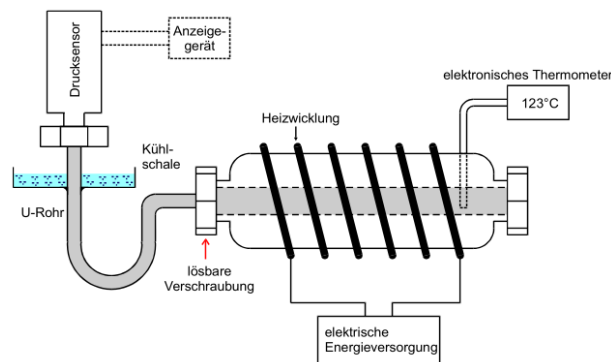


Abbildung 4: Der Versuchsaufbau für den Messbereich von 1 bis 15 Bar [8].

Die Dampfdruckkurve für Drücke von mehr als einem Bar, wird mit Hilfe der Apparatur in 4 bestimmt. Ihr reales Äquivalent findet man hier 9.

Um den Versuch zu starten muss zunächst der Hohlraum vollständig mit destilliertem und entgastem Wasser befüllt werden. Während das Wasser nun langsam erhitzt wird, liest man die Siedetemperatur und den Sättigungsdampfdruck ab. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass der Vollausschlag des Manometers nicht überschritten wird. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass das Manometer durch ein mit kaltem Wasser gefülltes Kühlbecken vor Erhitzung geschützt.

4 Auswertung

4.1 Messungen bis 1 Bar

4.1.1 Plot der Messwerte und Funktionen

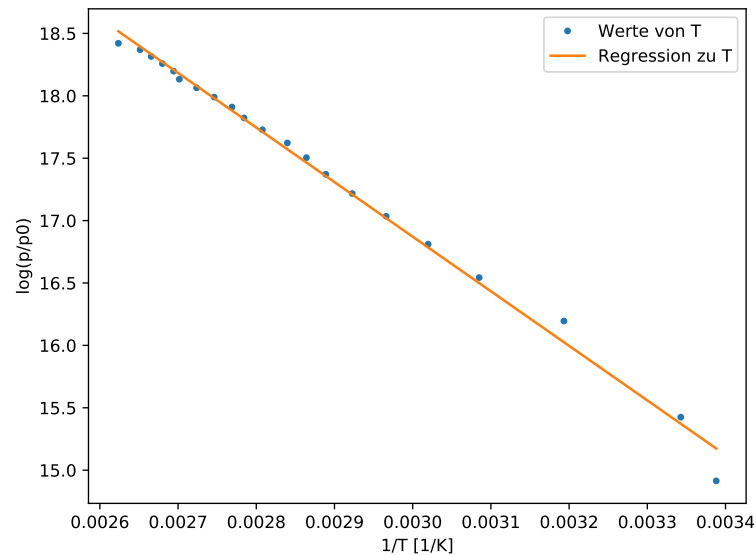


Abbildung 5: Ein Plot der Messwerte inklusive der gefitteten Funktionen.

4.1.2 Berechnung von L

Die gefittete Funktion auf die Messwerte 1 wurde mithilfe einer linearen Regression berechnet. Die Rechnung führt zu der Formel:

$$y = m \cdot x + n$$
$$\Rightarrow y = -4372.84836719 \cdot x + 29.98959435$$

Mit Hilfe der Gaskonstante R [5] und der Steigung der Ausgleichsgerade lässt sich nun eine gute Näherung für L , für Werte kleiner als 1 bar berechnen. Die -1 rührt dabei daher, dass L aus einer negativen Steigung hergeleitet wird, aber nur ihr Betrag relevant ist.

$$L = (-1) \cdot m \cdot R$$
$$\Rightarrow L \approx (36,357\,884\,3 \pm 0,666\,773\,7) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Anschließend soll die innere Verdampfungswärme L_i , pro Molekül, bestimmt werden. Dies geschieht über das berechnen der äußeren Verdampfungswärme L_a , um L_i aus der

Formel $L = L_i + L_a$ zu bestimmen.

Die äußere Verdampfungswärme ist dabei die Energie, die nötig ist um das Volumen eines Stoffes von V_F auf V_D auszudehnen, also die Volumenarbeit $W = pV$.

Wenn man nun als äußere Verdampfungswärme $T = 373\text{K}$ also $T \approx 100^\circ\text{C}$ annimmt lässt sich über die Allgemeine Gasgleichung L_i bestimmen.

$$L_a = pV = R \cdot T = 3101,2946 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Daraus folgt dann:

$$L_i = L - L_a$$

$$L_i = (33,256\,589\,7 \pm 0,666\,773\,7) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Um dies dann pro Molekül zu betrachten wird der Wert durch die Avogadro-Konstante N_A [4] geteilt und zusätzlich, für bessere Anschaulichkeit, noch in eV umgerechnet.

$$L_i = (34,47 \pm 0,69) \cdot 10^{-2} \text{eV}$$

4.1.3 Die Messwerte bis 1 Bar

P / mbar	$T / ^\circ\text{C}$
30	22
50	26
108	40
153	51
200	58
250	64
300	69
350	73
400	76
450	79
500	83
550	86
600	88
650	91
700	94
750	97
800	98
850	100
900	102
950	104
1000	108

Tabelle 1: Eine Tabelle der Messwerte bis 1000 mbar.

4.2 Messung bis 15 Bar

4.2.1 Bestimmung einer Funktion $L(T)$

Um eine Funktion $L(T)$ zu bestimmen benötigen wir erst einen Fit $p(T)$ auf die Messreihe 3, um später p und $\frac{dp}{dT}$, in , approximieren zu können.

Zunächst nehmen wir aber die Clausius-Clapeyronsche Gleichung 4 und stellen sie nach der Verdampfungswärme L um.

$$L = T \cdot (V_D - V_F) \frac{dp}{dT} \quad (5)$$

Da bei diesem Experiment ein Sättigungsdampfdruck erreicht wird, welcher nicht vom Volumen abhängig ist lässt sich V_D nicht mehr über die Allgemeine Gasgleichung bestimmen.

Stattdessen nutzen wir die Näherung :

$$\begin{aligned} R \cdot T &= \left(p + \frac{A}{V_D^2} \right) \cdot V_D & \text{mit} & \quad A = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \\ \Rightarrow V_D &= \frac{R \cdot T}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \end{aligned}$$

Da man V_F vernachlässigen kann gilt für die Gleichung 5 ($V_D - V_F$) $\approx V_D$. Einsetzen führt dann zu:

$$\begin{aligned} L &= T \left(\frac{dp}{dt} \frac{R \cdot T}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right) \frac{dp}{dt} \\ L &= \frac{T}{p} \left(\frac{R \cdot T}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4} - Ap} \right) \frac{dp}{dt} \end{aligned} \quad (6)$$

Um $\frac{dp}{dt}$ in 6 zu approximieren bestimmen wir, wie zuvor erläutert, eine Fit-Funktion 3.Grades für die Temperatur T und den Druck p und differenzieren sie anschließend.

Der Fit auf p und seine dazugehörige Ableitung sind:

$$\begin{aligned} p(T) &= a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \\ \frac{dp}{dt} &= 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c \end{aligned}$$

Mit den Werten

Parameter	Bestimmte Werte			
a	0,9293	±	0,197 12	Pa/K ³
b	−1028,736 15	±	255,753 08	Pa/K ²
c	384 662,956 44	±	110 409,313 69	Pa/K
d	−48 574 494,469 44	±	15 858 875,973 27	Pa

Tabelle 2: Berechnete Werte für die Polynome der Fit-Funktion gerundet auf die fünfte Nachkommastelle.

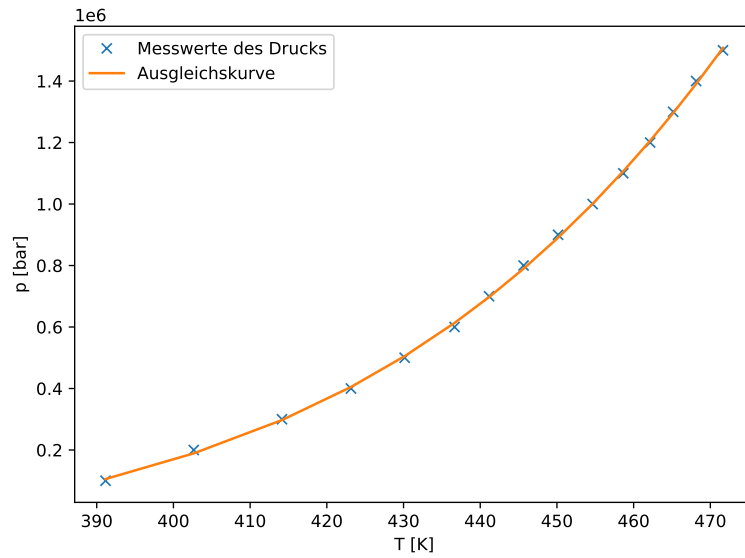


Abbildung 6: Die Messwerte inklusive der Fit-Funktion.

Einsetzen der Fit-Funktionen in 6 führt zu:

$$L(T) = \left(\frac{R \cdot T}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4} - Ap} \right) \frac{3a \cdot T^3 + 2b \cdot T^2 + c \cdot T}{a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d} \quad (7)$$

Durch das \pm erhalte ich zwei Funktionen für die Verdampfungswärme. Durch einsetzen von beliebigen Zahlen sieht man, dass die Funktion für das Minus 8 eine positive Steigung liefert und sehr kleine Werte. Deswegen bietet sie keine vernünftige Lösung.

Die Funktion 7 für das Plus hingegen, liefert jedoch eine streng monoton fallende Funktion für L . Dies ergibt auch Sinn, da die Verdampfungswärme immer weiter abnehmen sollte, je näher man der kritischen Temperatur kommt, bei der $L = 0$ gilt.

4.2.2 Plots der Funktionen der Verdampfungswärme

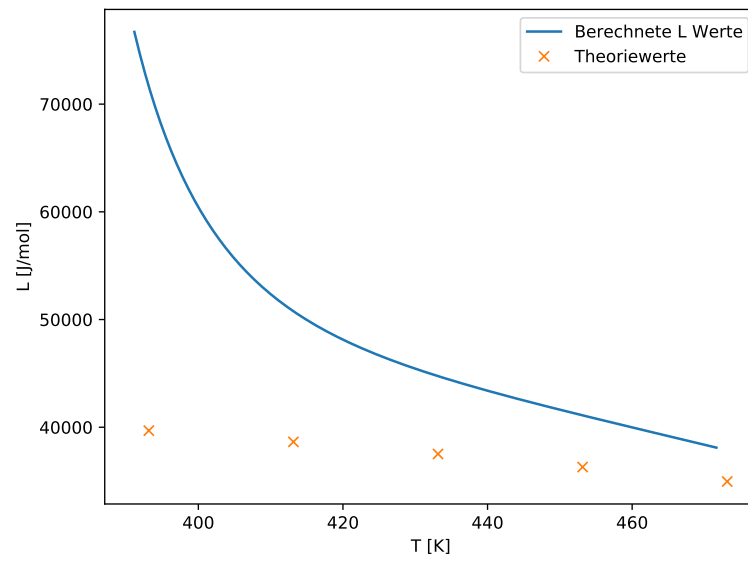


Abbildung 7: Ein Plot der Funktion $L_+(T)$ und der Theoriewerte [6].

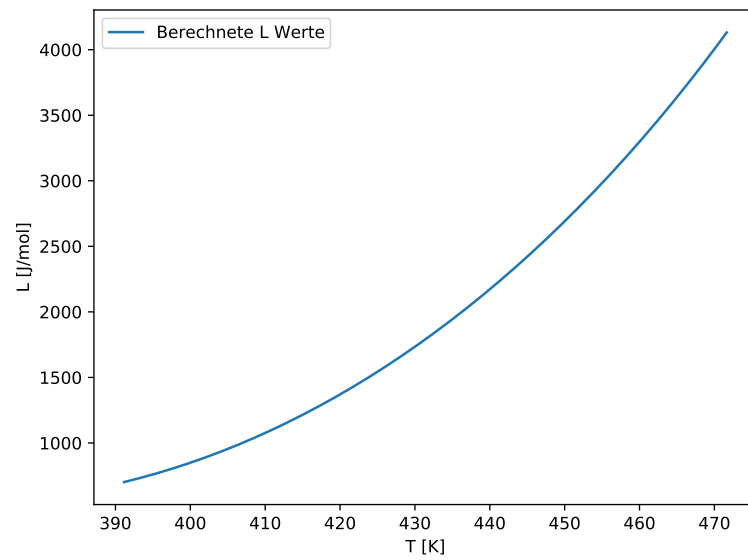


Abbildung 8: Ein Plot der Funktion $L_-(T)$.

4.2.3 Die Messwerte bis 15 Bar

P / bar	$T / ^\circ\text{C}$
1	118,0
2	129,5
3	141,0
4	150,0
5	157,0
6	163,5
7	168,0
8	172,5
9	177,0
10	181,5
11	185,5
12	189,0
13	192,0
14	195,0
15	198,5

Tabelle 3: Eine Tabelle der Messwerte bis 15 bar.

5 Diskussion

5.1 Messungen bis 1 Bar

Für diesen Teil des Versuches gab es bei der Durchführung keine größeren Probleme. Der Startdruck fiel am Anfang auf einen zufriedenstellenden Wert und bis auf minimale Druckschwankungen beim Erhitzen gab es keine Besonderheiten. Nur bei den ersten 3 Messpaaren hatte das Wasser noch nicht gesiedet, domit ist nicht Sicher ob der Sättigungsdampfdruckbereits vollständig erreicht war, und müssen mit Vorsicht betrachtet werden. Jedoch scheinen auch die ersten 3 Messwerte gut in die Reihe der anderen Messwerte zu passen. Der aus der Messreihe bestimmte, gemittelte Wert von L ist zufriedenstellend. Er ist zwar kleiner als die Theoriewerte[6] für diesen Temperaturbereich, allerdings wurde er auch mithilfe von Näherungen bestimmt und er ist nur auch nur ein gemittelter Wert.

Trotzdem ist der Wert zu klein.

5.2 Messungen zwischen 1 und 15 Bar

Die Durchführung des Versuches lief ohne irgendwelche direkt erkennbaren Probleme ab. Bei der Auswertung wurde die in 7 zusehende Funktion der in 8 vorgezogen. Dies liegt, wie zuvor schon erläutert, daran, dass die geuchte Funktion eine negative Steigung besitzen sollte und Werte in der Größenordnung der Theoriewerte besitzen sollte.

Beides trifft auf die Erste zu, aber nicht auf die Zweite. Allerdings gibt es, wie man in 7 sieht, für die ersten Messwerte der gewählten Funktion eine recht hohe Diskrepanz zwischen den Theoriewerten und unserer Funktion für L . Wir vermuten das dies eventuell daran liegen könnte, dass sich der Gleichgewichtszustand, welcher für den Sättigungsdampfdruck benötigt wird, sich erst später einstellt. Es also ein Problem bei der Durchführung gab, das nicht direkt ersichtlich war.

alternativ könnte für die starke Abweichung auch der große Fehler unserer Fit-Funktion mit verantwortlich sein, obwohl sie eigentlich sehr gut auf die Messwerte passt. Eine zusätzlicher Faktor wären auch noch die vielen Näherungen die getroffen werden mussten um die Clausius-Clapeyronsche Gleichung lösen zu können und um die Funktionen für L bilden zu können.

Allerdings nähert sich die Funktion für die späteren Messwerte gegen die Theoriewerte an, was ein Indikator dafür sein kann, dass kein grundlegender Fehler vorliegt.

6 Anhang

6.1 Versuchsaufbauten

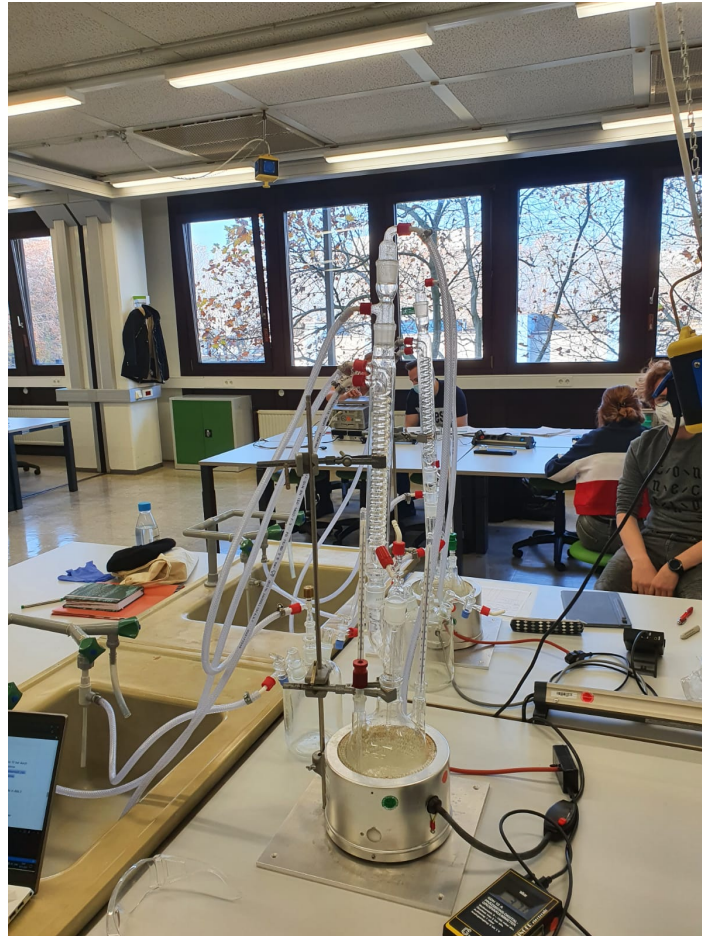


Abbildung 9: Ein Foto der Apparatur für Messwerte kleiner als 1 Bar.

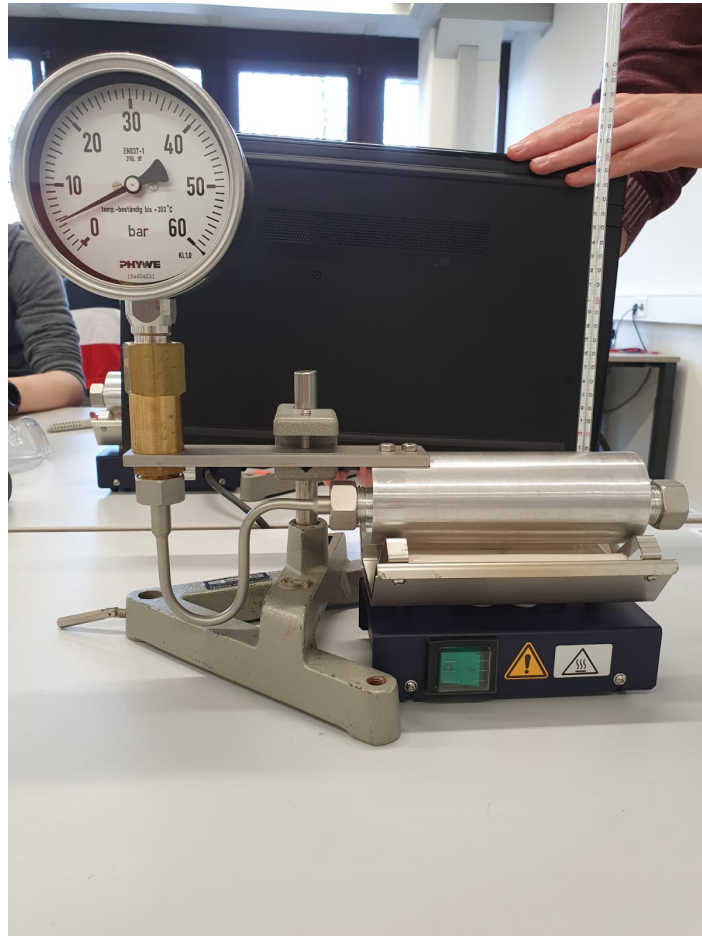


Abbildung 10: Ein Foto der Apparatur für Messwerte zwischen 1 und 15 Bar.

6.2 Messwerte

Versuch 203 Wasser 30mbar-1bar

Druck in mBar	Temperatur in °C
30	22
25	24
20	26
15	27
10	28
5	29
0	30
0	31
0	32
0	33
0	34
0	35
0	36
0	37
0	38
0	39
0	40
0	41
0	42
0	43
0	44
0	45
0	46
0	47
0	48
0	49
0	50
0	51
0	52
0	53
0	54
0	55
0	56
0	57
0	58
0	59
0	60
0	61
0	62
0	63
0	64
0	65
0	66
0	67
0	68
0	69
0	70
0	71
0	72
0	73
0	74
0	75
0	76
0	77
0	78
0	79
0	80
0	81
0	82
0	83
0	84
0	85
0	86
0	87
0	88
0	89
0	90
0	91
0	92
0	93
0	94
0	95
0	96
0	97
0	98
0	99
0	100

28.10.2010

Abbildung 11: Ein Foto der Messwerte aus dem Messheft, für Werte kleiner als 1 Bar.

Versuch 203	
Druck 1-15 bar	
Druck / bar	Temperatur / °C
1	118
2	129,5
3	141
4	150
5	157
6	163,5
7	168
8	172,5
9	177
10	181,5
11	185,5
12	189
13	192
14	195
15	198,5

10.11.2020

Abbildung 12: Ein Foto der Messwerte aus dem Messheft, für Werte zwischen 1 und 15 Bar.

Literatur

- [1] 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/>.
- [2] 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/>.
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [4] *Literaturwert für die Avogadro-Konstante*. 2020. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Avogadro-Konstante.html> (besucht am 15.11.2020).

- [5] *Literaturwert für die Gaskonstante R* . 2020. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Universelle_Gaskonstante.html (besucht am 30.11.2020).
- [6] *Literaturwerte für spezifische Wärmekapazität von Wasser*. 2020. URL: <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Verdampfungsw%C3%A4rme> (besucht am 16.11.2020).
- [7] 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/>.
- [8] *Versuchsanleitung zu Versuch V203 "Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve"*. Fakultät Phyik, TU Dortmund. 2020.