

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>3</b>
<b>3 Fehlerrechnung</b>	<b>5</b>
<b>4 Durchführung</b>	<b>5</b>
4.1 Messung bis 1 bar . . . . .	5
4.2 Messung von 1 bis 15 bar . . . . .	7
<b>5 Auswertung</b>	<b>7</b>
5.1 Messung bis 1 bar . . . . .	7
5.2 Messung von 1 bis 15 bar . . . . .	11
<b>6 Diskussion</b>	<b>15</b>
<b>Literatur</b>	<b>16</b>

# 1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Verdampfungswärme von Wasser bestimmt werden. Zusätzlich soll die Dampfdruckkurve erstellt werden und die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme überprüft werden.

## 2 Theorie

Stoffe liegen im Allgemeinen in einer der drei Phasen fest, flüssig oder gasförmig vor. In so genannten Phasendiagrammen ist zu sehen, dass ein System in einem abgeschlossenen Bereich zwei Freiheitsgrade hat. Dies bedeutet, dass sowohl die Temperatur  $T$  als auch der Druck  $p$  ohne Phasenänderung geändert werden können, solange keine Grenzlinie überschritten wird.

Im folgenden Versuch soll der Übergang von flüssig zu gasförmig von Wasser betrachtet werden. Die dafür zu betrachtende Grenzlinie zwischen den beiden Phasen und zwischen dem Tripelpunkt (TP.) und dem kritischen Punkt (K.P.) heißt Dampfdruckkurve. Der Tripelpunkt ist der Punkt, an dem alle drei Phasen vorliegen. An dem kritischen Punkt koexistieren die flüssige und gasförmige Phase. Die Form der Kurve ist dabei durch die Größe der Verdampfungswärme  $L$  gegeben. Diese ist Temperaturabhängig, allerdings gibt es auch einen Bereich, in dem sie als konstant betrachtet werden kann. In diesem Bereich wird der Teil der späteren Messung durchgeführt, in dem die Verdampfungswärme von Wasser bestimmt werden soll.

Die molare Verdampfungswärme  $L$  ist eine stoffspezifische Größe, die angibt, wie viel Wärmeenergie nötig ist, um ein Mol einer Flüssigkeit isotherm und isobar zu verdampfen. Alle sich im System befindenden Teilchen haben dabei eine nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung vorgegebene Geschwindigkeit. Diejenigen mit einer ausreichend hohen Geschwindigkeit können dann die flüssige Phase verlassen und in die gasförmige übergehen. Um dies zu ermöglichen, muss das Teilchen die molekularen Bindungskräfte überwinden. Die dazu nötige Energie muss entweder von außen hinzugefügt werden oder dem Wasser entzogen werden, wodurch dieses abkühlt. Da die Teilchen in der gasförmigen Phase ebenfalls nach Maxwell verteilte Geschwindigkeiten haben, erfolgt dieser Prozess auch umgekehrt. Die Verdampfungswärme wird also bei der Kondensation wieder freigesetzt. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation ein. Der Druck, der dann herrscht, nennt sich Sättigungsdampfdruck.

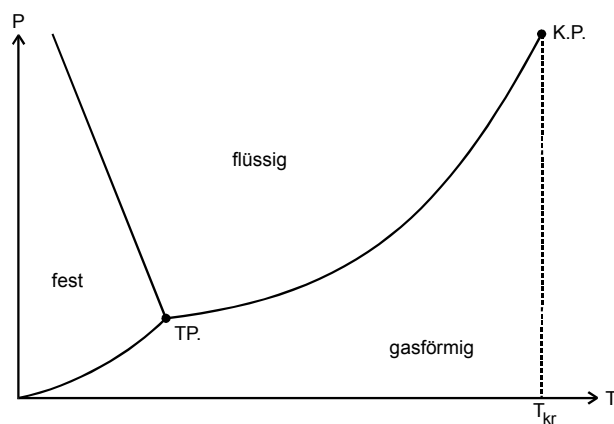


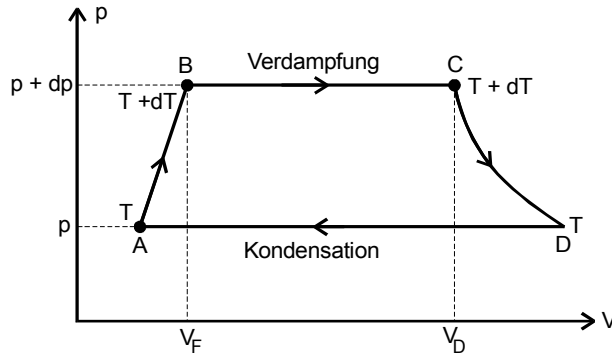
Abbildung 1: qualitatives Phasendiagramm des Wassers[1, S. 176].

Dieser Druck hängt nicht vom Volumen des Gasraumes ab, weshalb nicht mit der idealen Gasgleichung

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

gerechnet werden kann.

Um die Dampfdruckkurve zu berechnen, wird der Kreisprozess der Verdampfung und Kondensation von Wasser betrachtet.



**Abbildung 2:** Kreisprozess von Wasser im p-V-Diagramm[1, S. 178].

In Abbildung 2 ist zu sehen, wie ein Mol einer Flüssigkeit zuerst um eine Temperatur  $dT$  erhitzt wird. Dabei erhöht sich auch der Druck um  $dp$  und das Volumen auf  $V_F$  ( $A \rightarrow B$ ). Nach Zufuhr der Verdampfungswärme geht die Flüssigkeit isobar und isotherm in ein Gas über. Das Volumen dehnt sich dabei von  $V_F$  auf  $V_D$  aus ( $B \rightarrow C$ ). Anschließend kühlt sich der Dampf wieder auf die Ursprungstemperatur  $T$  ab und hat dann auch wieder den Ursprungsdruck  $p$  ( $C \rightarrow D$ ).

Bei der nun isobar und isotherm erfolgenden Kondensation wird die Verdampfungswärme wieder freigesetzt ( $D \rightarrow A$ ). Werden alle Wärmeenergien der vier Vorgänge aufaddiert und mit der insgesamt verrichteten Arbeit gleichgesetzt, so ergibt sich die Gleichung

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

Dabei sind  $C_F$  und  $C_D$  die Molwärmen im flüssigen beziehungsweise gasförmigen Zustand.  $dL$  beschreibt den Unterschied der nötigen Verdampfungswärmen, da diese bei höheren Temperaturen kleiner sind. Mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik

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

und weiteren Vereinfachungen ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

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

Diese Gleichung genügt prinzipiell zur Berechnung der Dampfdruckkurve, allerdings ist die Lösung im Allgemeinen nur mit weiteren Vereinfachungen möglich. Diese sind:

- $V_F$  wird gegenüber  $V_D$  vernachlässigt,
- $V_D$  lässt sich mit der idealen Gasgleichung (1) berechnen,

- $L$  ist nicht von der Temperatur und dem Druck abhängig.

Daraus ergibt sich die Formel

$$p = \exp(C) \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad \ln(p) = -\frac{L}{RT} + C, \quad (5)$$

mit der Konstanten  $C = \ln(p_0)$ .

### 3 Fehlerrechnung

Im Folgenden werden alle Mittelwerte mit folgender Formel bestimmt:

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

Der zugehörige Fehler des Mittelwertes berechnet sich mit

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

Werden fehlerbehaftete Größen in einer späteren Formel benutzt, so wird der neue Fehler mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung angegeben:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2}. \quad (8)$$

Eventuelle Ausgleichsgeraden berechnen sich über

$$y = a \cdot x + b \quad (9a)$$

$$a = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad (9b)$$

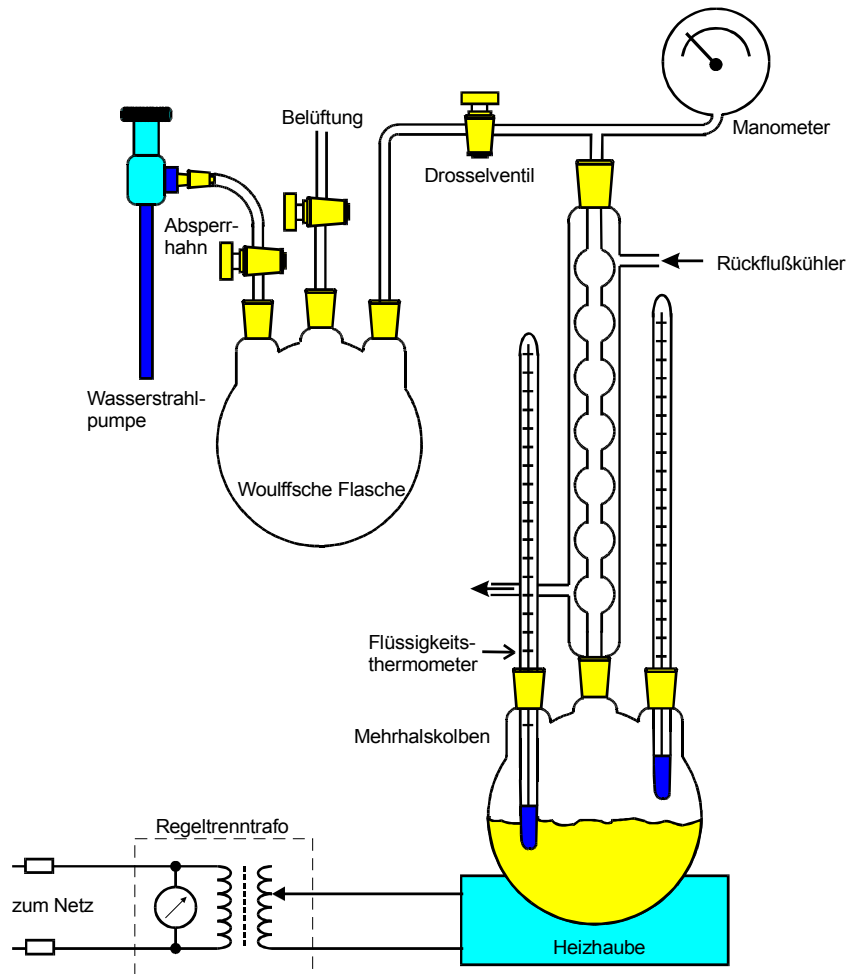
$$b = \frac{\overline{x^2\bar{y}} - \bar{x}\bar{xy}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}. \quad (9c)$$

Die Regression sowohl von Ausgleichsgeraden als auch von anderen Polynomen, sowie die Bestimmung der zugehörigen Fehler, wird mit iPython 2.1.0 durchgeführt.

## 4 Durchführung

### 4.1 Messung bis 1 bar

Die Apparatur wird wie in Abbildung 3 zu sehen aufgebaut. Bevor man diese evakuiert, wird der Umgebungsdruck gemessen. Um diese zu evakuieren, werden der Absperrhahn



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau der Niederdruckmessapparatur[1, S. 181].

und das Drosselventil geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen. Die Wasserstrahlpumpe wird angestellt, bis sich ein konstanter Druck einstellt. Sobald sich der Druck eingestellt hat, werden der Absperrhahn und das Drosselventil geschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgestellt. Anschließend wird die Wasserkühlung angestellt, um aufsteigenden Dampf wieder zu kondensieren. Die Heizhaube wird angestellt, um die Flüssigkeit im Mehrhalskolben zu erhitzen. Während des Erhitzungsvorgangs wird die Kühlung immer wieder verringert. Die Temperatur und der zugehörige Druck werden konstant am Thermometer im Gasraum beziehungsweise am Manometer abgelesen. Die Datenpaare werden bei allen ganzzahligen Temperaturen notiert. Diese Messung wird durchgeführt, bis der Umgebungsdruck von 1 bar erreicht ist.

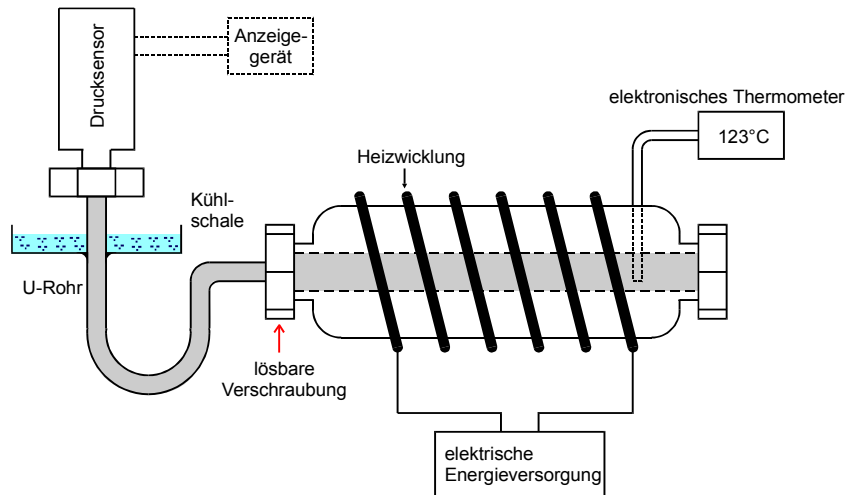


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Hochdruckmessapparatur[1, S. 183].

## 4.2 Messung von 1 bis 15 bar

Die in Abbildung 4 zu sehende Apparatur ist vor dem Beginn des Versuches bereits mit Wasser gefüllt. Es wird kontrolliert, ob in der Wasserschale noch ausreichend Kühlflüssigkeit vorhanden ist und gegebenenfalls nachgefüllt. Die Heizung wird angestellt und es werden die Datenpaare von Druck und Temperatur pro halben bar notiert. Der Versuch wird durchgeführt, bis 15 bar erreicht sind.

# 5 Auswertung

## 5.1 Messung bis 1 bar

Zur Berechnung der Verdampfungswärme  $L$  wird die bereits in der Theorie hergeleitete Formel

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

verwendet. Der anfangs gemessene Umgebungsdruck beträgt

$$p_0 = 995 \cdot 10^2 \text{ Pa.}$$

Aus den gemessenen Datenpaaren von Temperatur und Druck wird eine Ausgleichsgerade erstellt, in der der Logarithmus des Verhältnis vom Druck zum Umgebungsdruck  $\left(\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)$  gegen den Kehrwert der Temperatur  $\left(\frac{1}{T}\right)$  abgetragen wird.

Tabelle 1: Druckbereich bis 1 bar

$p$ in $10^2 \text{ Pa}$	$T$ in K	$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$	$\frac{1}{T}$ in $10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$
184	295,15	-1,69	3,39

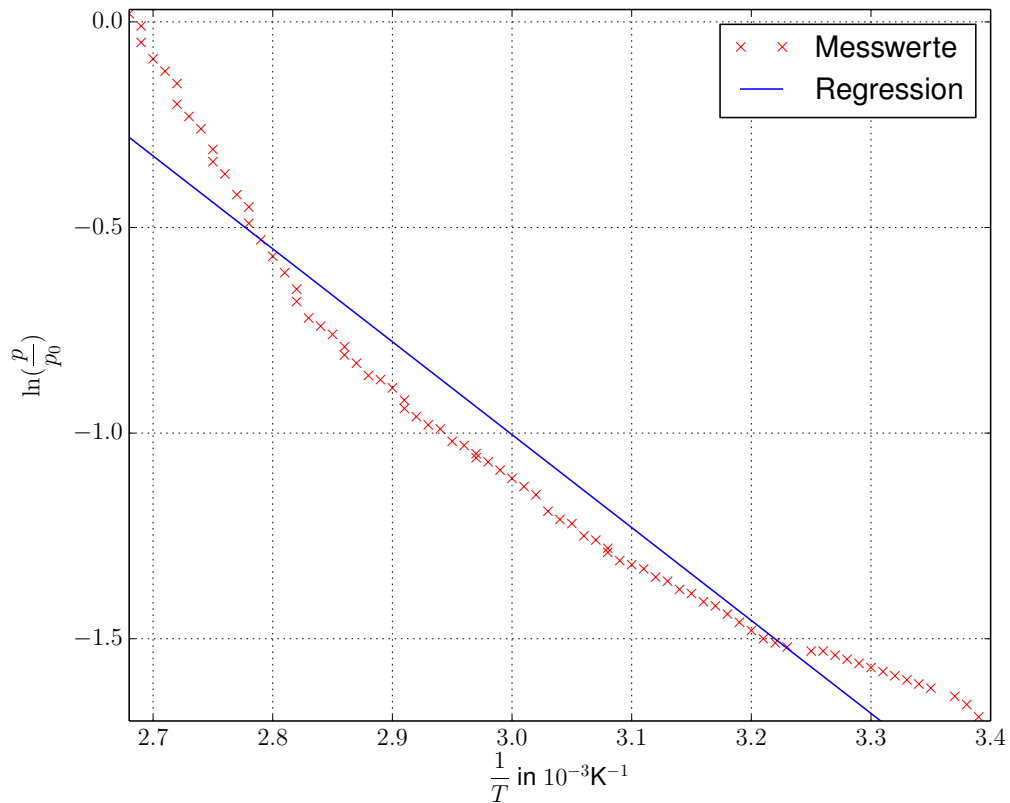
**Tabelle 1:** Druckbereich bis 1 bar

$p$ in $10^2$ Pa	$T$ in K	$\ln(\frac{p}{p_0})$	$\frac{1}{T}$ in $10^{-3} \frac{1}{K}$
190	296,15	-1,66	3,38
193	297,15	-1,64	3,37
197	298,15	-1,62	3,35
199	299,15	-1,61	3,34
201	300,15	-1,60	3,33
203	301,15	-1,59	3,32
205	302,15	-1,58	3,31
208	303,15	-1,57	3,30
209	304,15	-1,56	3,29
211	305,15	-1,55	3,28
213	306,15	-1,54	3,27
215	307,15	-1,53	3,26
216	308,15	-1,53	3,25
218	309,15	-1,52	3,23
220	310,15	-1,51	3,22
223	311,15	-1,50	3,21
226	312,15	-1,48	3,20
230	313,15	-1,46	3,19
236	314,15	-1,44	3,18
240	315,15	-1,42	3,17
244	316,15	-1,41	3,16
247	317,15	-1,39	3,15
251	318,15	-1,38	3,14
255	319,15	-1,36	3,13
258	320,15	-1,35	3,12
262	321,15	-1,33	3,11
266	322,15	-1,32	3,10
269	323,15	-1,31	3,09
273	324,15	-1,29	3,08
277	325,15	-1,28	3,08
281	326,15	-1,26	3,07
286	327,15	-1,25	3,06
293	328,15	-1,22	3,05
297	329,15	-1,21	3,04
303	330,15	-1,19	3,03
314	331,15	-1,15	3,02
320	332,15	-1,13	3,01
327	333,15	-1,11	3,00
333	334,15	-1,09	2,99
340	335,15	-1,07	2,98
345	336,15	-1,06	2,97

**Tabelle 1:** Druckbereich bis 1 bar

$p$ in $10^2$ Pa	$T$ in K	$\ln(\frac{p}{p_0})$	$\frac{1}{T}$ in $10^{-3} \frac{1}{K}$
349	337,15	-1,05	2,97
355	338,15	-1,03	2,96
360	339,19	-1,02	2,95
369	340,15	-0,99	2,94
375	341,15	-0,98	2,93
380	342,15	-0,96	2,92
387	343,15	-0,94	2,91
395	344,15	-0,92	2,91
407	345,15	-0,89	2,90
415	346,15	-0,87	2,89
421	347,15	-0,86	2,88
434	348,15	-0,83	2,87
441	349,15	-0,81	2,86
452	350,15	-0,79	2,86
465	351,15	-0,76	2,85
473	352,15	-0,74	2,84
485	353,15	-0,72	2,83
502	354,15	-0,68	2,82
520	355,15	-0,65	2,82
542	356,15	-0,61	2,81
565	357,15	-0,57	2,80
587	358,15	-0,53	2,79
610	359,15	-0,49	2,78
636	360,15	-0,45	2,78
657	361,15	-0,42	2,77
684	362,15	-0,37	2,76
707	363,15	-0,34	2,75
733	364,15	-0,31	2,75
764	365,15	-0,26	2,74
790	366,15	-0,23	2,73
817	367,15	-0,20	2,72
853	368,15	-0,15	2,72
886	369,15	-0,12	2,71
911	370,15	-0,09	2,70
944	371,15	-0,05	2,69
981	372,15	-0,01	2,69
1011	373,15	0,02	2,68





**Abbildung 5:** Ausgleichsgerade im Niederdruckbereich.

Die Parameter der Ausgleichsgeraden wurden nach (9) bestimmt und lauten:

$$a = (-2,26 \pm 0,07) \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$b = 5,8 \pm 0,2.$$

Nach Vergleich von Gleichungen 5 und 9a lässt sich  $L$  damit durch

$$a = -\frac{L}{R} \Rightarrow L = -a \cdot R \quad (10)$$

ausdrücken. Der zugehörige Fehler wird mit (8) bestimmt:

$$L = (18,8 \pm 0,6) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Die äußere Verdampfungswärme  $L_a$  ist dabei die benötigte Energie, um das Volumen eines Mols der Flüssigkeit auf das Volumen eines Mols des Gases zu vergrößern. Dabei

muss die Volumenarbeit  $W = pV$  geleistet werden. Dieses wird mit der idealen Gasgleichung (1) gleichgesetzt und es ergibt sich für eine Temperatur von  $T = 373 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned} L_a &= W = pV = RT \\ &= 3,101 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Die benötigte innere Energie  $L_i$  um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden ist damit

$$\begin{aligned} L_i &= L - L_a \\ &= (15,7 \pm 0,6) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \end{aligned} \quad (12)$$

da sich die Verdampfungswärme  $L$  nur aus diesen beiden Energien zusammensetzt. Um die innere Energie pro Molekül zu erhalten, wird dieses Ergebnis durch die Avogadrokonstante  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  dividiert. Zur besseren Anschaulichkeit wird das Ergebnis in Elektronenvolt ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) angegeben. Der neue Fehler ergibt sich durch (8):

$$L_i = (0,163 \pm 0,006) \text{ eV}.$$

## 5.2 Messung von 1 bis 15 bar

In diesem Teil der Auswertung soll die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme  $L$  bestimmt werden. Dafür wird Gleichung 4 nach der Verdampfungswärme umgestellt:

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

Dabei kann  $V_F$  weiterhin vernachlässigt werden,  $V_D$  kann in diesem Druckbereich allerdings nicht mehr über die ideale Gasgleichung (1) ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{A}{V_D^2}\right) V_D &= RT \quad \text{mit} \quad A = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \\ V_D &= \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}}. \end{aligned} \quad (14)$$

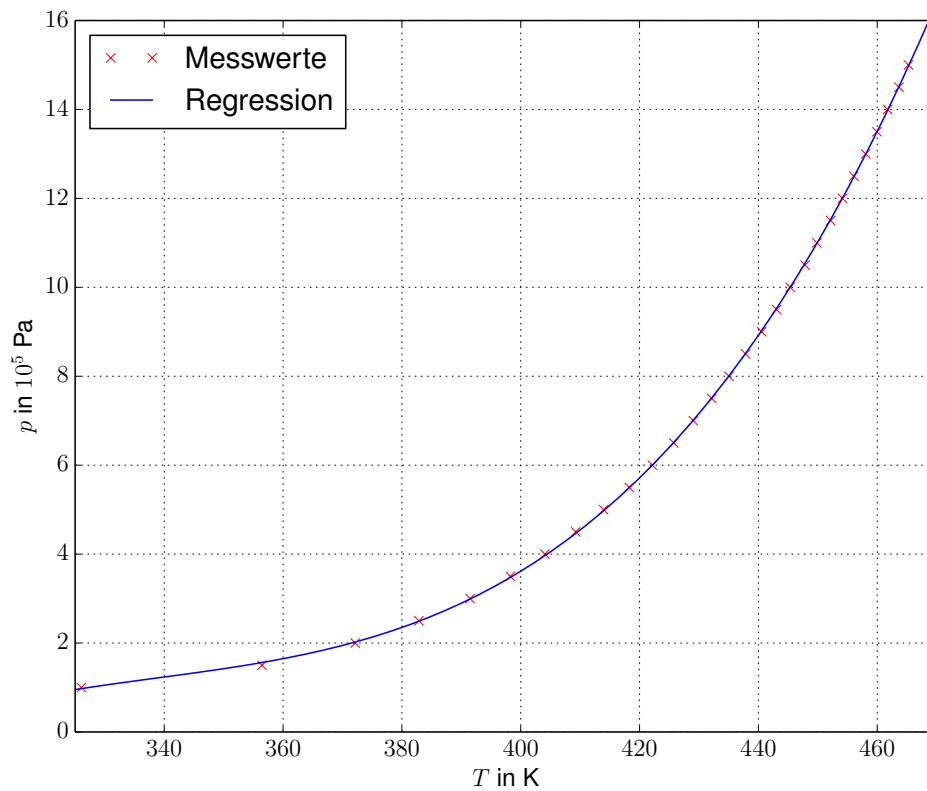
Damit ergibt sich für (13):

$$\begin{aligned} L &= T \left[ \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right] \frac{dp}{dT} \\ &= \frac{T}{p} \left[ \frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - Ap} \right] \frac{dp}{dT}. \end{aligned} \quad (15)$$

Um  $\frac{dp}{dT}$  zu bestimmen, wird aus den gemessenen Wertepaaren für Temperatur  $T$  und Druck  $p$  ein Ausgleichspolynom 3. Grades erstellt.

**Tabelle 2:** Druckbereich von 1 bis 15 bar

$p$ in $10^5$ Pa	$T$ in K
1,0	326,05
1,5	356,45
2,0	372,15
2,5	382,85
3,0	391,45
3,5	398,25
4,0	404,05
4,5	409,25
5,0	413,95
5,5	418,25
6,0	422,15
6,5	425,75
7,0	429,05
7,5	432,15
8,0	435,05
8,5	437,85
9,0	440,55
9,5	443,05
10,0	445,35
10,5	447,85
11,0	449,85
11,5	452,15
12,0	454,15
12,5	456,05
13,0	458,05
13,5	459,95
14,0	461,75
14,5	463,65
15,0	465,25



**Abbildung 6:** Ausgleichspolynom 3. Grades im Hochdruckbereich.

Das Polynom hat die Form:

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

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

$$a = (0,567 \pm 0,009) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}$$

$$b = (-5,8 \pm 0,1) \cdot 10^2 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}$$

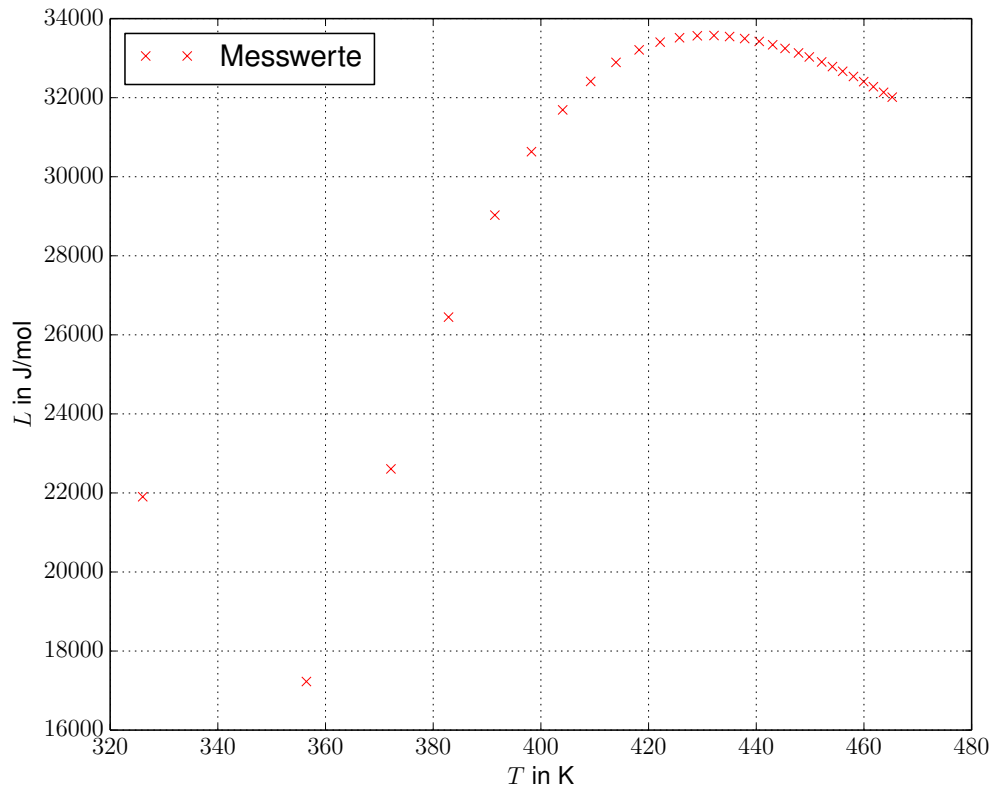
$$c = (1,97 \pm 0,04) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

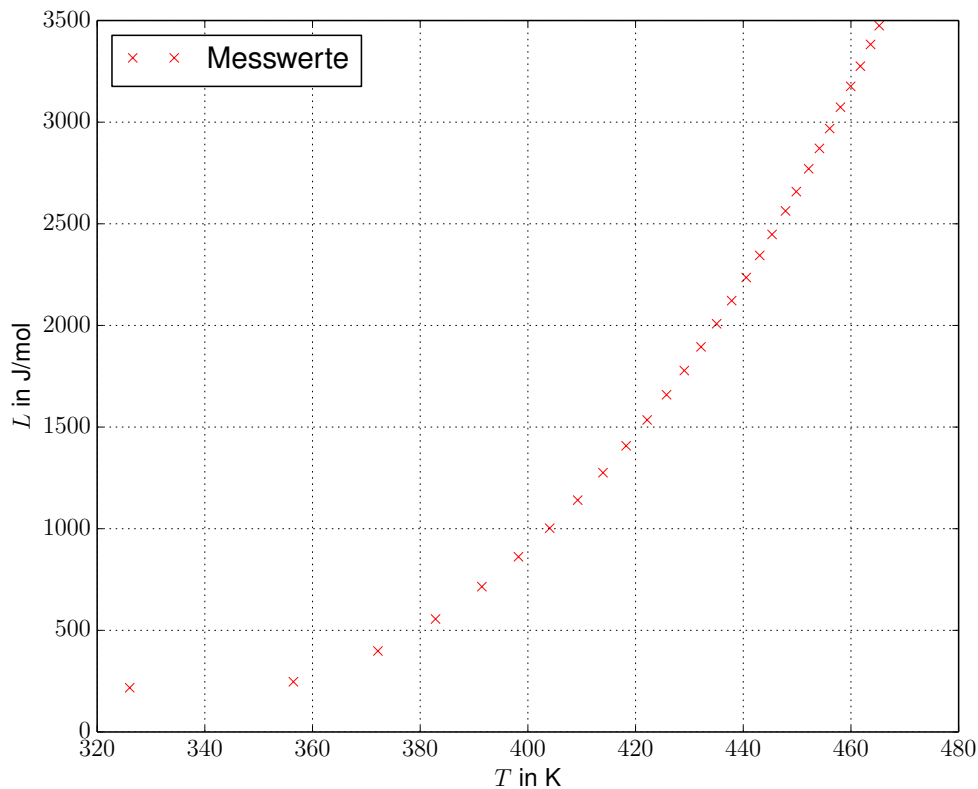
$$d = (-2,25 \pm 0,05) \cdot 10^7 \text{ Pa.}$$

$p(T)$  und  $\frac{dp}{dT}$  werden in (15) eingesetzt und  $L$  gegen  $T$  abgetragen:

$$L(T) = \frac{T}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \left[ \frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A \cdot (aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] (3aT^2 + 2bT + c)$$

$$= \left[ \frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A(aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] \cdot \frac{3aT^3 + 2bT^2 + cT}{aT^3 + bT^2 + cT + d}. \quad (16)$$





**Abbildung 8:** Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme; 2. Fall: Wurzel subtrahieren.

## 6 Diskussion

Auffällig ist zunächst, dass der berechnete Wert für die Verdampfungswärme  $L$  nur circa halb so groß ist wie der Literaturwert[2]. Dies liegt unter anderem daran, dass die Verdampfungswärme als konstant angenommen wurde. Um dem entgegen zu wirken, wurde die Kühlung immer weiter verringert. Da dies allerdings manuell geschah, kann nicht sichergestellt werden, dass die Kühlung in einer passenden Rate herunter gedreht wurde. Des Weiteren war die Wasserstrahlpumpe nicht stark genug, um die Apparatur gut genug zu evakuieren. Ein Druckanstieg von circa  $15 \cdot 10^2$  Pa unmittelbar nach dem Schließen des Absperrhahns lässt darauf schließen, dass die Messapparatur an mindestens einer Stelle undicht war. Zuletzt ist es wichtig zu sagen, dass die Apparatur vermutlich zu schnell erhitzt wurde, sodass das Messgerät sich nicht schnell genug einstellen konnte und auch Ablesefehler nicht auszuschließen sind.

Bei der Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme ist vorerst festzustellen, dass nur der erste Fall, in Diagramm 7 dargestellt, physikalisch sinnvoll ist.

Dies ist so, weil die Verdampfungswärme bei steigender Temperatur nicht größer werden darf, da sie am kritischen Punkt null sein muss, um zu ermöglichen, dass die gasförmige und flüssige Phase koexistieren können. Trotzdem sollte allerdings auch die Verdampfungswärme im ersten Diagramm keinen anfänglichen Anstieg haben. Eine Fehlerquelle könnte auch hierbei sein, dass die Apparatur zu schnell erhitzt wurde. Dies könnte dafür gesorgt haben, dass sich der Gleichgewichtszustand anfangs noch nicht eingestellt hatte. Ab circa 430 K stimmt der Trend der Kurve und die Größenordnung im Rahmen der Messungenauigkeiten mit den Literaturdaten überein[2].

## Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuch 203, Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve*. 2014.
- [2] Meipa Databank Systems. *Stoffdatenblatt, Sattedampfwerte*. 9. Nov. 2014. eprint: [http://flowservice.de/flowlex/10\\_technik/01\\_stoffwerte/04\\_wasserdampf/sattedampf.htm](http://flowservice.de/flowlex/10_technik/01_stoffwerte/04_wasserdampf/sattedampf.htm).