

V203

Verdampfungswärme

David Venker
david.venker@udo.edu

Nico Guth
nico.guth@udo.edu

Durchführung: 7.01.20

Abgabe: 14.01.20

+ Formeln überarbeiten

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme	3
2.2 Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	4
3 Durchführung	5
3.1 Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve im Niederdruckbereich	5
3.2 Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve im Hochdruckbereich	6
4 Auswertung	7
4.1 Messung im Druckbereich unterhalb 1 bar	7
4.2 Messung im Druckbereich oberhalb 1 bar	10
5 Diskussion	13
Literatur	14

1 Zielsetzung

Ziel dieses Experimentes ist die ~~Untersuchung der beiden Aggregatzustände flüssig und gasförmig, genauer gesagt die Umwandlung beider Zustände ineinander.~~ Außerdem wird eine Dampfdruck-Kurve erstellt und es wird die Verdampfungswärme L bestimmt.

Das Ziel ist nicht die Untersuchung!

2 Theorie

2.1 Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme

Es gibt insgesamt drei Aggregatzustände, flüssig, fest und gasförmig. Diese werden als sogenannte Phasen angesehen, da sie in einem räumlich abgegrenzten Bereich einen physikalisch homogenen Zustand einnehmen. Diese Phasen sind deutlich in einem Zustandsdiagramm erkennbar. Darin wird die Temperatur T gegen den Druck p aufgetragen. In Abbildung 1 ist ein solches Diagramm dargestellt.

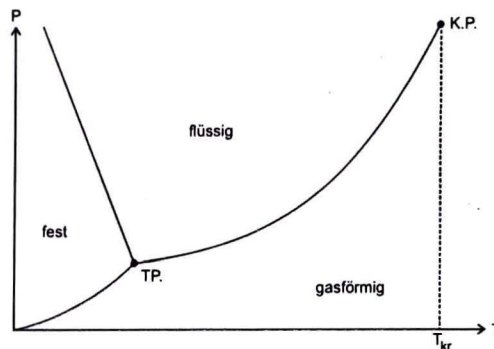


Abbildung 1: Quantitative Darstellung eines Zustandsdiagramms von Wasser [1]

Innerhalb der Bereiche, die durch die Kurven abgegrenzt werden, sind T und p frei wählbar. In diesem Experiment ist der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig, sowie umgekehrt, im Fokus. Die Kurve, die durch den Tripelpunkt TP und den Kurvenpunkt begrenzt ist, wird Dampfdruckkurve genannt und wird in diesem Experiment genauer untersucht. Auf der Dampfdruckkurve befinden sich beide Zustände in einem Gleichgewicht, sie koexistieren. Der wesentliche Parameter dieser Kurve wird Verdampfungswärme L genannt, dieser soll im Verlauf der Auswertung bestimmt werden. Auf die ganze Dampfdruckkurve bezogen ist L nicht konstant, aber in dem Bereich nahe des Tripelpunktes, der hier betrachtet wird, kann L als konstant angenommen werden. Im Folgenden wird erklärt, wie die Dampfdruckkurve zustande kommt.

Sollte eine Flüssigkeit in einem ~~evakuiertes~~ ^{abgeschlossenes} Gefäß beginnen zu verdampfen, erhöht sich gleichzeitig auch der Druck, ~~Das Volumen bleibt konstant, aber der Gasanteil steigt,~~ also muss der Druck ansteigen. Damit die Moleküle die Flüssigkeit verlassen können,

Kritischen Punkt K.P.

da das Volumen konstant bleibt

Volle ... muss

benötigen sie eine hohe Energie, diese ~~muss~~ zugefügt werden. Die Verdampfungswärme L ist ein Maß für die benötigte Energie. Sie ist definiert als die Energie, die benötigt wird, ein Mol Flüssigkeit in die gasförmige Phase umzuwandeln. Wenn die Bedingungen, unter denen das Experiment stattfindet, konstant bleiben, stellt sich ein Druck ein, der sich nicht mehr ändert. Dieser Druck wird Sättigungsdampfdruck genannt und beschreibt den Druck, bei denen flüssige und gasförmige Phase unveränderlich nebeneinander existieren. Wird die Temperatur erhöht, verlassen noch mehr Moleküle die Flüssigkeit und der Sättigungsdampfdruck steigt ebenfalls an. Für diese gesättigten Gase gilt die allgemeine Gasgleichung allerdings nicht mehr.

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

2.2 Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Um eine Gasgleichung für dieses System zu gewinnen muss der ganze Kreisprozess, wie in Abbildung 2 *durchgerechnet* werden.

betrachtet

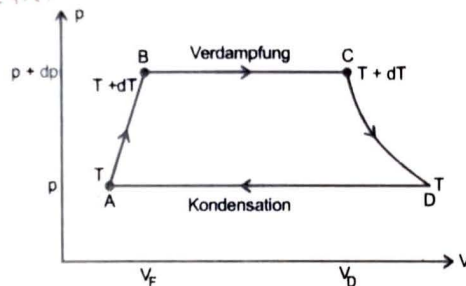


Abbildung 2: Darstellung einer Verdampfung und Kondensation eines Stoffes [1]

Der Prozess beginnt im Punkt A. Dort wird eine Wärmemenge dQ_{AB} zugefügt, sodass Temperatur, Druck und Volumen ansteigen. Danach wird die Verdampfungswärme L verwendet, um die Flüssigkeit, unter isobaren und isothermen Umständen, zu verdampfen. Schließlich wird eine Wärmemenge dQ_{CD} entfernt, Der Stoff besitzt wieder die ursprüngliche Temperatur, der Druck sinkt und das Volumen steigt. Damit der Stoff sein ursprüngliches Volumen einnimmt, kondensiert er unter Zuführung von Mechanischer Energie. Wird die gesamte zugeführte Wärmemenge summiert, ergibt sich

$$dQ_{ges} = C_F dT - C_D dT + dL. \quad (2)$$

Dabei ist C_F die Molwärme der Flüssigkeit und C_D die Molwärme des Dampfes. Die Wärmewenge wird nun mit der geleisteten Arbeit

$$A = dp (V_D - V_F) \quad (3)$$

gleichgesetzt und nach einer längeren Herleitung ergibt sich

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

Diese Differenzialgleichung wird Clausius-Clapeyronsche Gleichung genannt und beschreibt die Druckkurve dieses Prozesses. Es ist ziemlich umständlich diese Gleichung zu lösen, daher wird sie in den nächsten Schritten vereinfacht. ~~Unter gewissen Umständen, wie die während dieses Experiments, kann die Gleichung auf eine einfachere Form gebracht werden.~~ Nach einigen Annahmen, wie z.B. $V_F \ll V_D$, kann die Clausius-Clapeyronsche Gleichung auf

$$\ln p = \frac{-L}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (5)$$

vereinfacht werden.

3 Durchführung

3.1 Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve im Niederdruckbereich

Zur Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve im angegebenen Druckbereich wird eine Apperatur, wie in Abbildung 3 verwendet.

Zunächst wird die ganze Apperatur evakuiert, dafür wird die Belüftung der Woulffschen Flasche geschlossen, um den Luftstrom zu unterbrechen. Das Drosselventil, der Zugang zum Rest der Apperatur, wird geöffnet. Der Absperrhahn, wird ebenfalls geöffnet, damit die Wasserstrahlpumpe das Gefäß evakuieren kann. Ein angeschlossenes Manometer misst den Druck innerhalb der Apperatur, irgendwann wird dieser Druck nicht weiter fallen. Dies sollte etwa im Bereich 30 bis 70 mbar geschehen, dann werden Absperrhahn und Drosselventil geschlossen und danach die Wasserstrahlpumpe abgeschaltet. Das eigentliche Experiment beginnt mit dem Einschalten der Heizhaube, das Wasser in der Mehrhalshaube wird sich ~~jetz~~ langsam erhitzen. Gleichzeitig wird auch die Kühlwasserzufuhr eingeschaltet. Das Wasser beginnt zu siedern, ein Teil des Wassers verdampft. Das Thermometer, welches den Dampfbereich des Kolbens misst, wird als Temperaturmessung genutzt. Immer wenn dort die Temperatur T um 1°C ansteigt, wird sie zusammen mit dem am Manometer abgelesenen Druck p notiert. Dabei wird die Kühlwasserzufuhr mit der Zeit immer weiter reduziert. Dieser Prozess wird solange fortgeführt, bis der Druck auf 1000 mbar angestiegen ist.

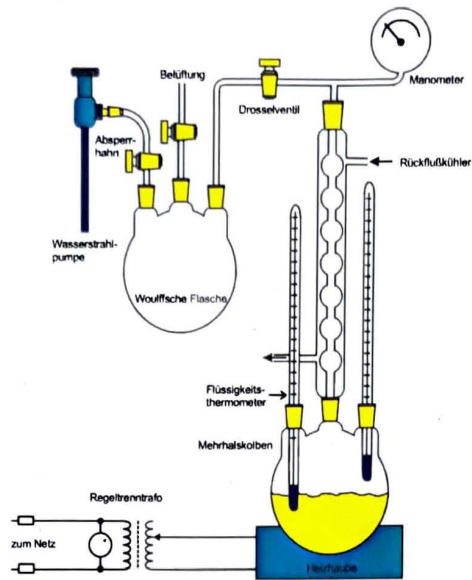


Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve für 30 bis 70 mbar [1]

3.2 Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve im Hochdruckbereich

Damit der Druckbereich oberhalb von 1 bar untersucht werden kann, wird eine andere Apparatur verwendet, da der Druck ansonsten zu hoch werden würde. Eine mögliche Apparatur ist in Abbildung 4 dargestellt.

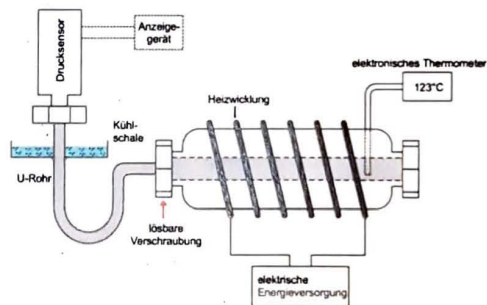


Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve für $p > 1$ bar [1]

Bei dem durchgeführten Experiment, wurde keine Heizwicklung verwendet, sondern einige Heizstäbe unterhalb des Stahlzylinders, was aber zum gleichen Ergebnis führt. Die Hitzezufuhr wird eingeschaltet, das Innere erhitzt sich also immer weiter. An dem Thermometer kann die Innentemperatur abgelesen werden und an dem Manometer der

entsprechende Druck. Ab grob 100 °C beginnt der Druck zu steigen, wenn das passiert beginnt die eigentliche Messung. Immer wenn der Druck um 0,5 bar ansteigt, wird der Druck p und die Temperatur T notiert. Wenn ein Druck von 15 bar erreicht wurde, wird die Messung gestoppt und die Hitzequelle abgestellt.

4 Auswertung

Aus den gemessenen Werten in Tabelle 1 und Tabelle 2 wird nun die Verdampfungswärme von Wasser abgeschätzt.

Zur Fehlerfortpflanzung wird

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\delta f(x_1, \dots, x_n)}{\delta x_i} \right| \Delta x_i \quad (6)$$

bzw. die Python Bibliothek Uncertainties verwendet.[2]

4.1 Messung im Druckbereich unterhalb 1 bar

(Die Durchführung wie in Unterabschnitt 3.1 beschrieben ergab die Messwerte in Tabelle 1.)

Mithilfe dieser Messwerte wird nun ein Plot angefertigt, in dem, auf Grundlage von Gleichung 5, $\ln(p)$ gegen $1/T$ aufgetragen wird. Dieser Plot ist in Abbildung 5 zu sehen.

Dann wird mit der Gleichung

$$\ln(p) = \frac{a}{T} + b \quad (7)$$

und der Funktion `curve_fit` aus der Python Bibliothek SciPy eine Ausgleichsgerade für die Parameter a und b erstellt.[3] Hierdurch ergeben sich die Parameter

$$a = (-3859 \pm 23) \text{ K}$$

$$b = 21,57 \pm 0,07.$$

Nach Gleichung (5) wird nun die Verdampfungswärme L über

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

berechnet und ergibt

$$L = (32083 \pm 192) \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

wobei $R = 8,314 \text{ J/molK}$ die allgemeine Gaskonstante ist.[4]

$T / ^\circ\text{C}$	p / mbar	$T / ^\circ\text{C}$	p / mbar	$T / ^\circ\text{C}$	p / mbar
29	68	57	195	87	539
30	72	58	204	88	552
31	75	59	212	89	565
32	77	60	221	90	580
33	79	61	229	91	595
34	80	62	238	92	611
35	83	63	249	93	623
36	86	64	258	94	643
37	88	65	269	95	651
38	91	66	276	96	665
39	94	67	289	97	681
40	97	68	299	98	690
41	101	69	304	99	702
42	111	70	315	100	720
43	113	71	330	101	733
44	115	72	342	102	749
45	119	73	355	103	770
46	124	74	366	104	786
47	129	75	379	105	809
48	133	76	394	106	831
49	140	77	405	107	857
50	147	78	419	108	874
51	152	79	430	109	910
52	159	80	447	110	940
53	166	82	477	111	970
54	172	84	502	112	996
55	180	85	516		
56	188	86	527		

Tabelle 1: Messwerte im Druckbereich unterhalb 1 bar

Es ist nicht nötig, eine Tabelle zu erstellen, da ihr die Messergebnisse
 eh in einem Diagramm habt.

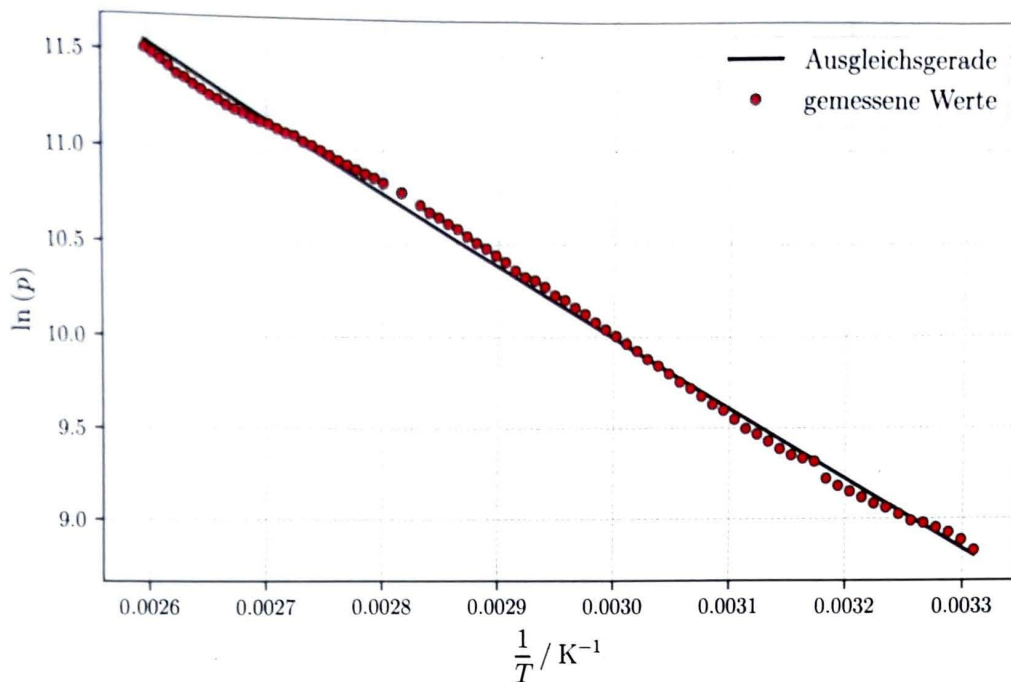


Abbildung 5: Plot des Messergebnisses im Niederdruckbereich mit dem Druck p und der Temperatur T

Um nun die innere Verdampfungswärme L_i , also die benötigte Arbeit um bei der Verdampfung die Anziehungskräfte der Teilchen zu überwinden, bei einer Temperatur $T = 373 \text{ K}$ abschätzen zu können wird

$$L_i = L - L_a \quad (9)$$

verwendet. Hier ist L_a die äußere Verdampfungswärme, also die Arbeit, die benötigt wird um das Volumen im flüssigen Zustand auf das Volumen im gasförmigen Zustand auszudehnen.[1]

Diese Arbeit entspricht pV und ergibt über die Allgemeine Gasgleichung

$$L_a = R \cdot T = 3101,122 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Hieraus ergibt sich die innere Verdampfungswärme

$$L_i = (28\,982 \pm 192) \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Um diese Größe besser darstellen zu können wird sie pro Molekül und in Elektronenvolt angegeben. Diese Umrechnung geschieht mit der Avogadrokonstante $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ und dem Elektronenvolt $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und ergibt

nicht korrekt
+ halbes Geraden (1,)
oder 151

$$L_i = (0,300 \pm 0,002) \text{ eV}. [4]$$

4.2 Messung im Druckbereich oberhalb 1 bar

Die Messung im Hochdruckbereich, wie in Unterabschnitt 3.2 beschrieben, ergab die Messergebnisse in Tabelle 2. Aus diesen Werten wird nun eine Abhängigkeit der Verdampfungswärme zur Temperatur bestimmt.

$T / ^\circ\text{C}$	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	p / bar
103	0,5	172	8,0
118	1,0	174	8,5
125	1,5	176	9,0
130	2,0	178	9,5
136	2,5	180	10,0
141	3,0	182	10,5
145	3,5	184	11,0
149	4,0	186	11,5
153	4,5	188	12,0
156	5,0	189	12,5
159	5,5	190	13,0
162	6,0	192	13,5
164	6,5	193	14,0
167	7,0	195	14,5
170	7,5	197	15,0

Tabelle 2: Messergebnisse im Hochdruckbereich

Wie zuvor.

Dafür wird zunächst aus den Messwerten ein Plot angefertigt und mit

$$p = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \quad (10)$$

und der Funktion `curve_fit` aus der Python Bibliothek `ScyPi` eine Ausgleichskurve erstellt.[3] Der Plot ist in Abbildung 6 zu sehen. Hier ergeben sich die Parameter

$$\begin{aligned} a &= (0,8 \pm 0,1) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} \\ b &= (-863 \pm 130) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2} \\ c &= (3,1 \pm 0,6) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \\ d &= (-3,7 \pm 0,8) \cdot 10^7 \text{Pa}. \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme zur Temperatur ergibt sich über Gleichung (4) zu

$$L = (V_D - V_F) \cdot T \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (11)$$

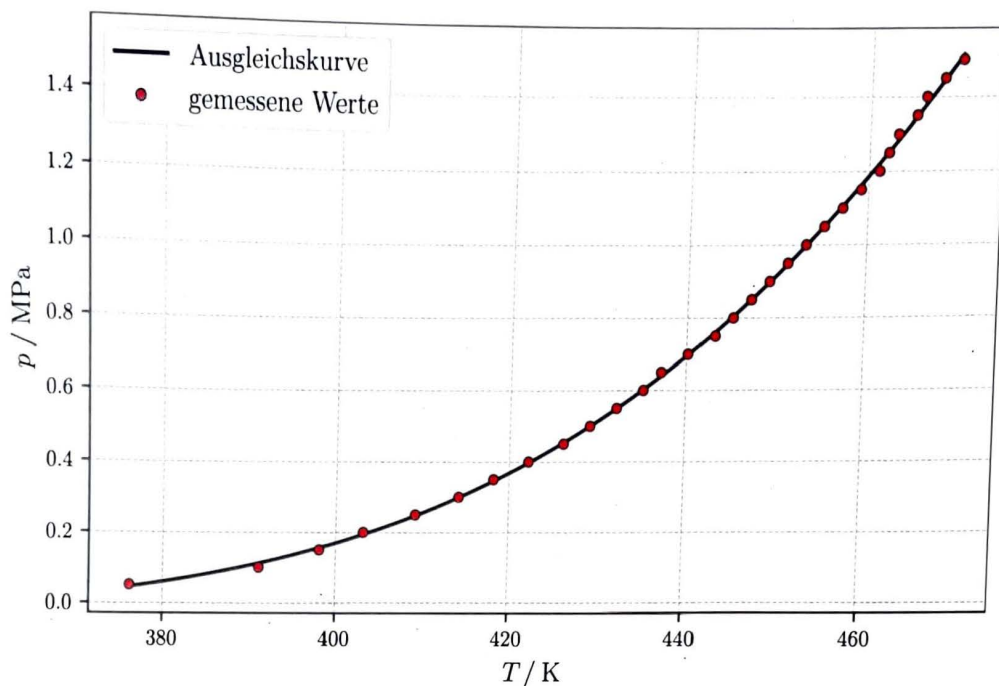


Abbildung 6: Plot des Messergebnisses im Hochdruckbereich mit dem Druck p und der Temperatur T

Hierbei ergibt sich dp/dT aus Gleichung 10 zu

$$\frac{dp}{dT} = 3 \cdot a \cdot T^2 + 2 \cdot b \cdot T + c. \quad (12)$$

Wie auch in der Theorie beschrieben kann V_F vernachlässigt werden. Nun muss allerdings V_D über eine Erweiterung der idealen Gasgleichung

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right) \cdot V = R \cdot T \quad (13)$$

mit $A = 0,9 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$ bestimmt werden und ergibt die zwei Lösungen

$$V_{D,\pm} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot p} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4 \cdot p^2} - \frac{A}{p}} \quad (14)$$

wobei für p Gleichung (10) verwendet wird. [1]

ref eq: 103

Abbildung 7 und Abbildung 8 stellen Gleichung (11) eingesetzt mit allen benannten Werten und Gleichungen dar.

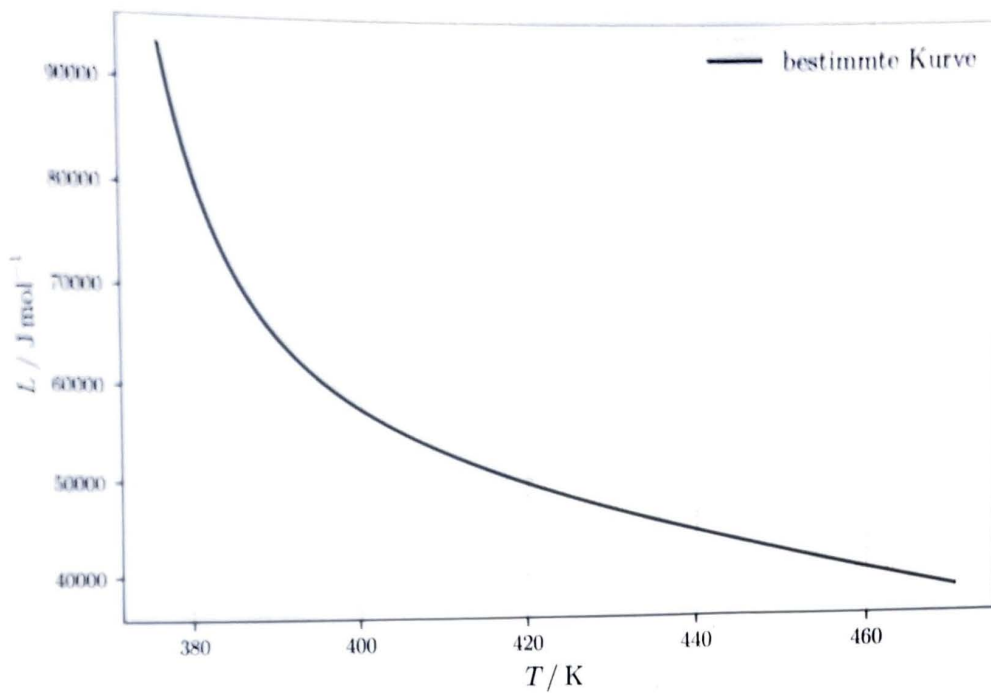


Abbildung 7: Plot der Temperaturabhängigkeit im Falle von $V_{D,+}$

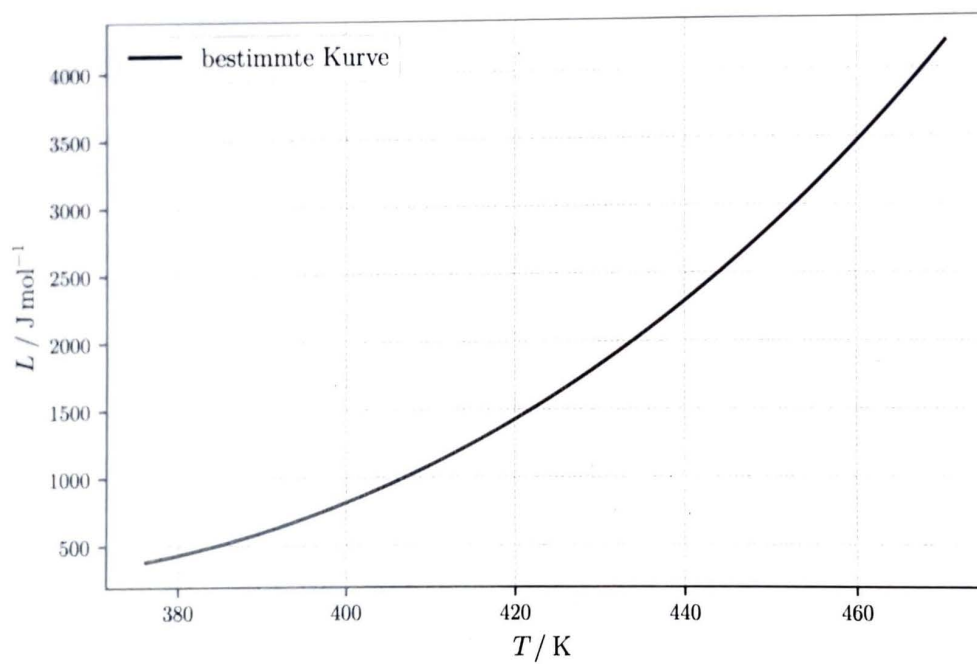


Abbildung 8: Plot der Temperaturabhängigkeit im Falle von $V_{D,-}$

5 Diskussion

Die durchgeführten Messungen ergeben die innere und gesamte Verdampfungswärme

$$L_i = (0,300 \pm 0,002) \text{ eV}$$

$$L = (32\,083 \pm 192) \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Ein Referenzwert für die Verdampfungswärme von Wasser bei $T = 100^\circ\text{C}$ stellt

$$L_{\text{Referenz}} = 40\,650 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

dar. [5] Also ergibt sich eine Abweichung von

$$\Delta L = 21,1 \%. \quad (15)$$

Diese Abweichung lässt sich durch eine (ungenauere Messapertur) und (äußere Einflüsse) auf den Versuch erklären. Außerdem wurden bei der Herleitung der Gleichungen Annahmen getroffen, welche eventuell nicht ganz der Realität entsprechen. *Nähe...*

Zu L_i lässt sich leider kein Vergleichswert finden und kann daher auch nicht näher untersucht werden.

Bei der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme lässt sich mit Vergleich zu Abbildung 9 feststellen, dass die Lösung mit $V_{D,+}$ sinnvoller ist, da so, wie in Abbildung 7 gezeigt, die Kurve fällt und nicht steigt. Eine genauere Diskussion dieser Kurve ist allerdings nicht möglich, da hierfür der Referenzplot eine zu große Skala aufweist.

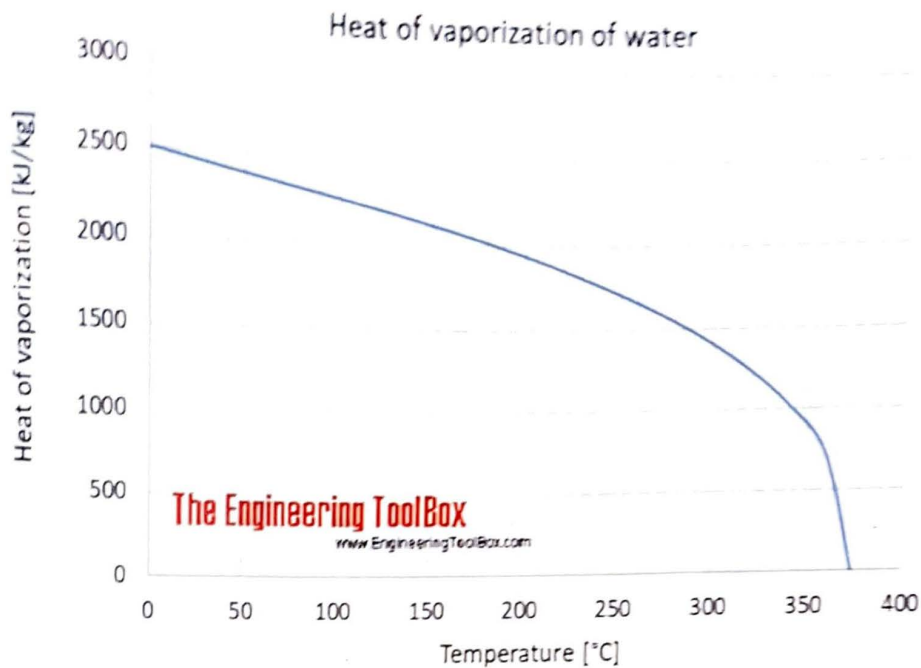


Abbildung 9: Referenzplot der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme. [5]

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch Nr. 203 Verdampfungswärme*. 2019.
- [2] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [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] NIST Standard Reference Database. *CODATA Internationally recommended 2018 values of the Fundamental Physical Constants*. URL: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/> (besucht am 09.12.2019).
- [5] Engineering ToolBox. *Water - Heat of Vaporization*. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1573.html (besucht am 13.01.2020).