

V203

Verdampfungswärme

David Venker
david.venker@udo.edu

Nico Guth
nico.guth@udo.edu

Durchführung: 7.01.20

Abgabe: 14.01.20

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	8
5 Diskussion	11
Literatur	12

1 Zielsetzung

Ziel dieses Experimentes ist die Erstellung einer Dampfdruck-Kurve und die Bestimmung der Verdampfungswärme L .

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.

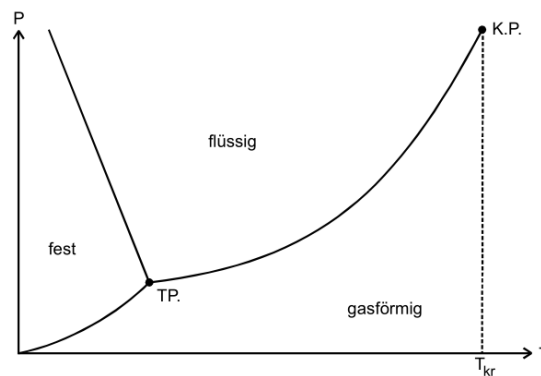


Abbildung 1: Qualitative Darstellung eines Zustandsdiagramms von Wasser [1]

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 kritischen Punkt KP begrenzt ist, wird Dampfdruckkurve genannt und wird in diesem Experiment genauer untersucht. Der Tripelpunkt ist dabei der Punkt, an dem alle drei Aggregatzustände gleichzeitig existieren und der kritische Punkt markiert den letzten Punkt, an dem Wasser gasförmig und flüssig koexistieren können. 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 abgeschlossenen Gefäß beginnen zu verdampfen, erhöht sich gleichzeitig auch der Druck, da das Volumen konstant bleibt. Damit die Moleküle die Flüssigkeit verlassen können, benötigen sie eine hohe Energie, welche zugefügt werden muss. 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 betrachtet werden.

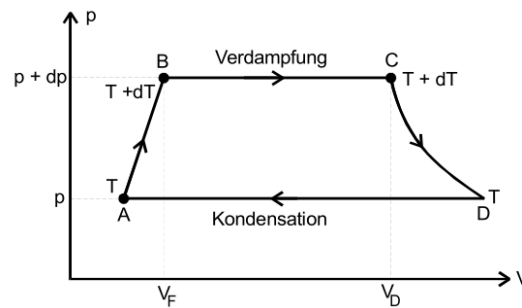


Abbildung 2: Darstellung einer Verdampfung und Kondensation eines Stoffes [1]

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

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

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. 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 langsam erhitzen. Gleichzeitig wird auch die Kühlwasserzufuhr eingeschaltet. Das Wasser beginnt zu kochen, ein Teil des Wassers verdampft. Das Thermometer, welches den Dampfdruck 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.

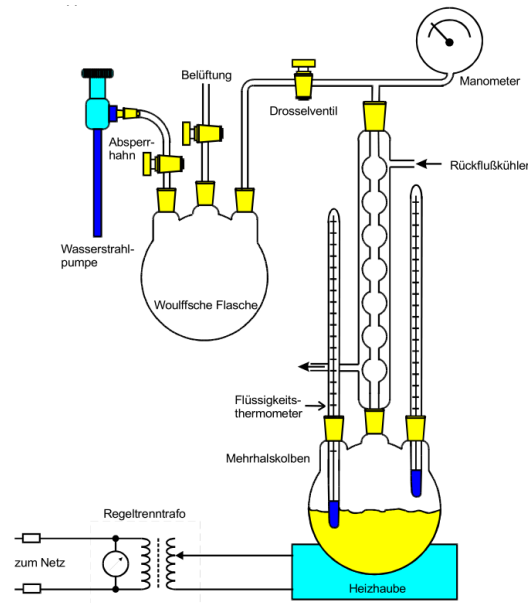


Abbildung 3: Versuchsaufbau zur Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve für 30 bis 70 mbar [1]

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.

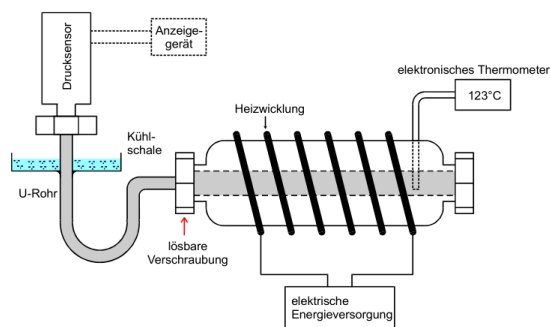


Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Bestimmung einer Dampfdruck-Kurve für $p > 1$ bar [1]

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 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 in Abbildung 5 dargestellten Messwerte.

Mithilfe der Messwerte wird ein Plot angefertigt, in dem, auf Grundlage von (5), $\ln(p)$ gegen $1/T$ aufgetragen wird.

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 (5) wird nun die Verdampfungswärme L über

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

berechnet und ergibt

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

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

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

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

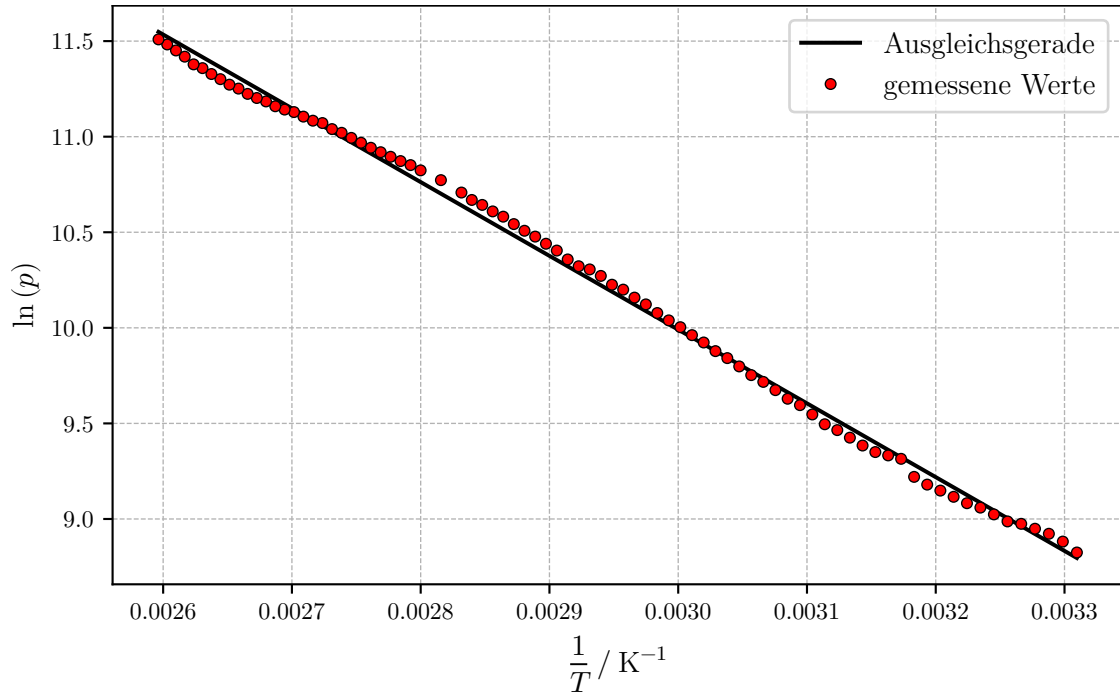


Abbildung 5: Plot des Messergebnisses im Niederdruckbereich mit dem Druck p und der Temperatur T

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

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

4.2 Messung im Druckbereich oberhalb 1 bar

Die Messung im Hochdruckbereich, wie in Unterabschnitt 3.2 beschrieben, ergab die in Abbildung 6 dargestellten Messergebnisse. Aus diesen Werten wird nun eine Abhängigkeit

der Verdampfungswärme zur Temperatur bestimmt.

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

$$a = (0,8 \pm 0,1) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}$$

$$b = (-863 \pm 130) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}$$

$$c = (3,1 \pm 0,6) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

$$d = (-3,7 \pm 0,8) \cdot 10^7 \text{ Pa.}$$

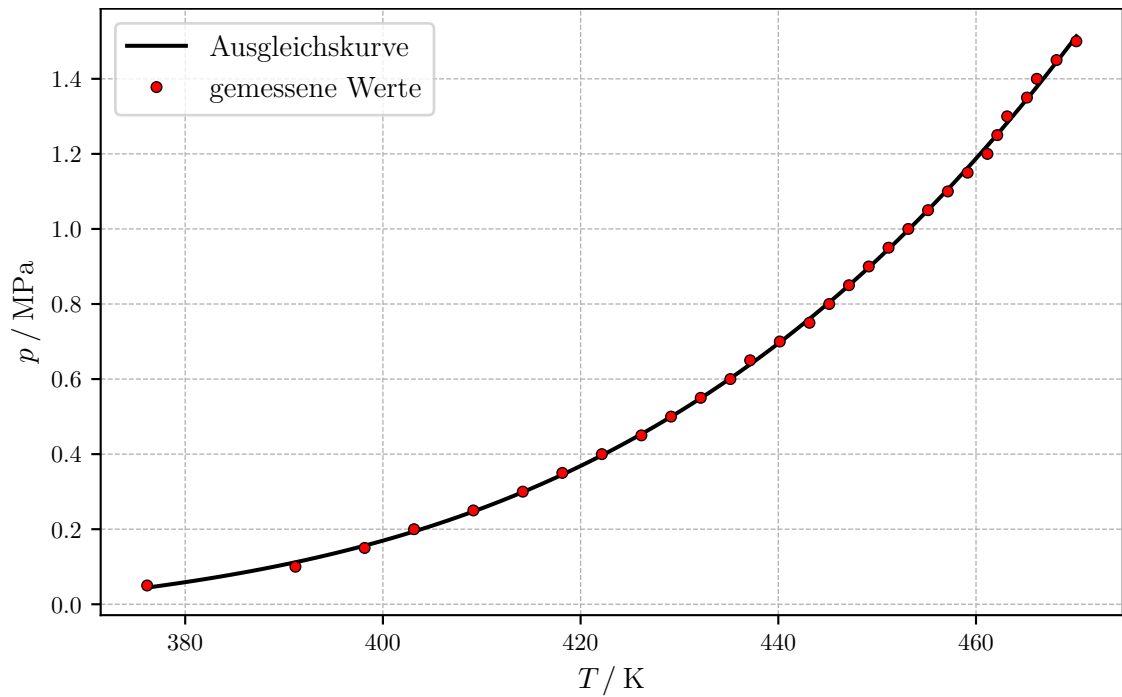


Abbildung 6: Plot des Messergebnisses im Hochdruckbereich mit dem Druck p und der Temperatur T

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

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

Hierbei ergibt sich dp/dT aus (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 (10) verwendet wird.[1]

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

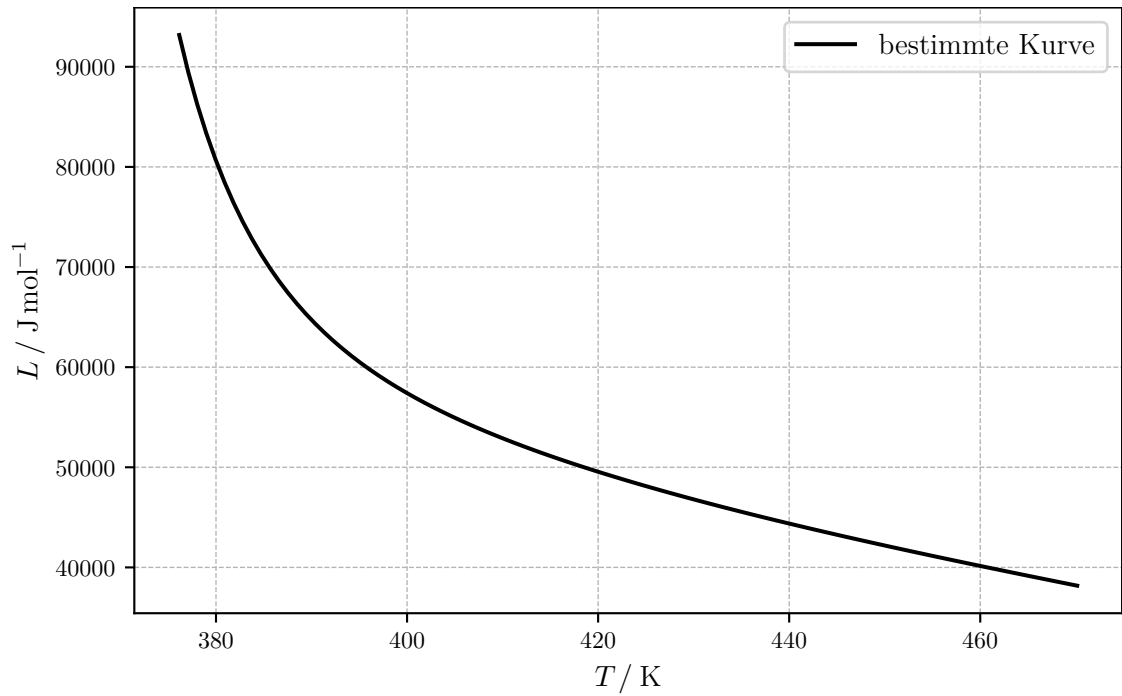


Abbildung 7: Plot der Temperaturabhängigkeit im Falle von $V_{D,+}$

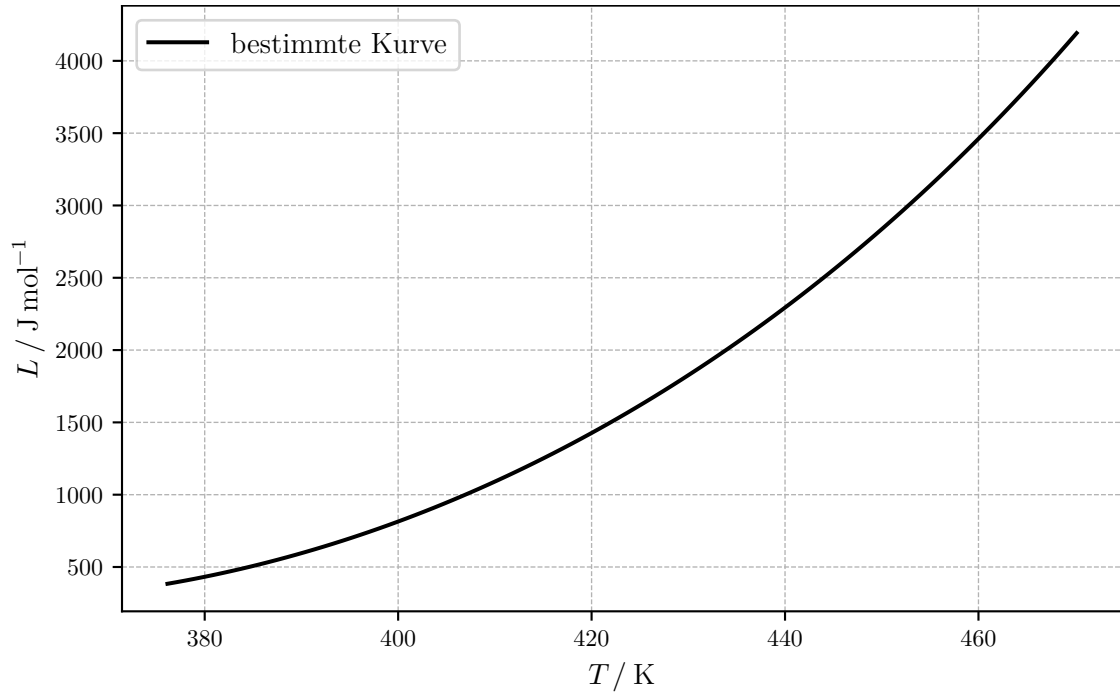


Abbildung 8: Plot der Temperaturabhängigkeit im Falle von $V_{D,-}$

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 einen systematischen Fehler während der Durchführung erklären. In einem der Schläuche hat sich nämlich Wasser angesammelt. Allerdings war vorgesehen, dass in diesem Schlauch nur Gas ist. Eine Lösung dieses Problems war leider nicht möglich. Außerdem wurden bei der Herleitung der Gleichungen Annahmen getroffen, welche eventuell nicht ganz der Realität entsprechen. Ob noch weitere Faktoren zu dieser großen Abweichung beigetragen haben, lässt sich leider nicht feststellen.

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

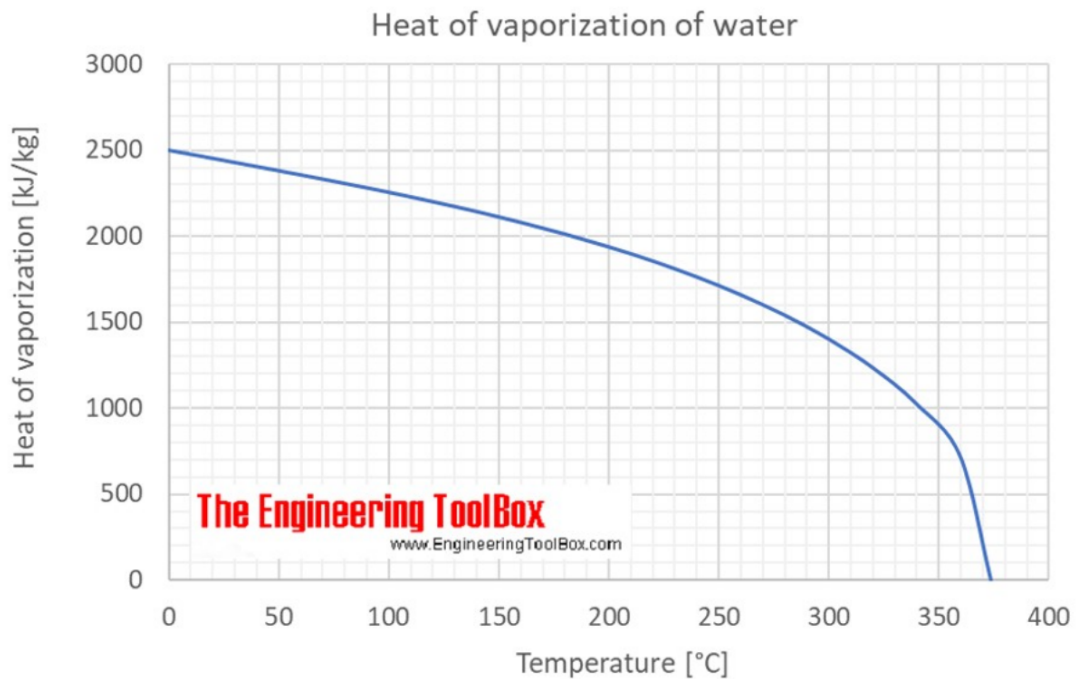


Abbildung 9: Referenzplot der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme. [5]

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.

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).