

V203

# **Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve**

Philip Jaletzky  
philip.jaletzky@udo.edu

Matthias Maile  
matthias.maile@udo.edu

Durchführung: 28.05.2021

Abgabe: 01.06.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
1.1	Die mikroskopischen Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation .	4
1.2	Ableitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve . . . . .	4
1.3	Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter vereinfachenden Annahmen . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>8</b>
3.1	Messung bis 1 Bar . . . . .	8
3.2	Messung 1 bis 15 Bar . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>13</b>
	<b>Literatur</b>	<b>14</b>

## Zielsetzung

In diesem Versuch soll der Übergang zwischen den Phasen flüssig und gasförmig quantitativ untersucht werden. Ziel ist es, dabei die Dampfdruckkurve von Wasser im Bereich von 30 mbar bis 15 bar zu bestimmen.

## 1 Theorie

Der anfangs verwendete Begriff der “Phase“ beschreibt hierbei einen räumlich abgegrenzten Bereich, in dem sich ein Stoff in einem physikalisch homogenen Zustand befindet. Anschauliche Beispiele sind die Aggregatzustände.

Die Unterteilung dieser Phasen kann im Zustandsdiagramm stattfinden, wo der Druck  $p$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen wird. Für Wasser lassen sich dann mit drei Kurven die drei Aggregatzustände abgrenzen:

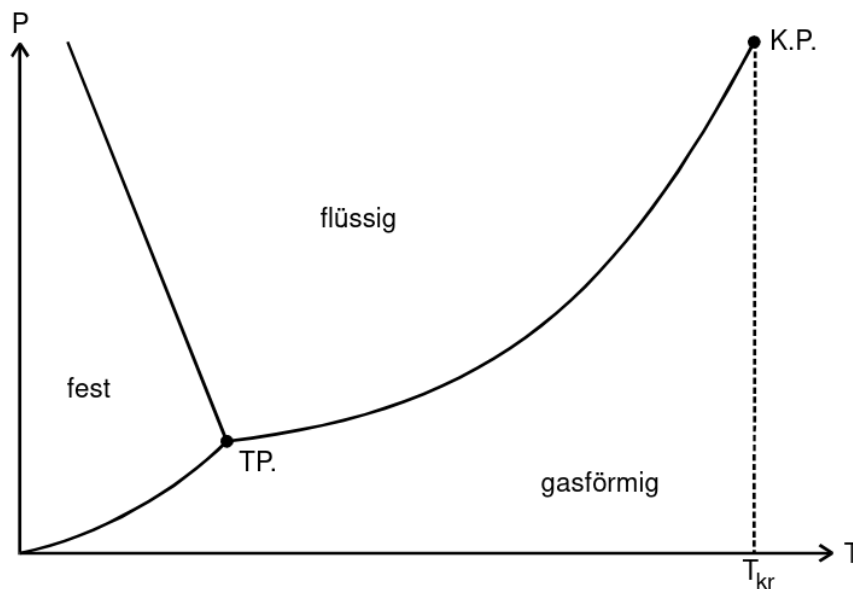


Abbildung 1: Zustandsdiagramm des Wassers (nur qualitativ) [1]

Offensichtlich kann innerhalb eines Aggregatzustandes  $p$  und  $T$  frei gewählt werden (solange die Kombination noch im entsprechenden Zustand liegt), das System hat also zwei Freiheitsgrade. Sind Druck und Temperatur jedoch so, dass der Zustand nahe an einer der Kurven ist, ändert sich das. Dort existieren zwei Phasen nebeneinander. Für die sog. **Dampfdruckkurve**, die zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt verläuft und die Aggregatzustände flüssig und gasförmig trennt, hat das System dann auch nur noch einen Freiheitsgrad.

Der Verlauf folgt hauptsächlich aus der **Verdampfungswärme**  $L$ , welche eine charakteristische Eigenschaft für einen Stoff ist. Problematisch ist, dass  $L$  nicht konstant ist,

sondern selbst auch temperaturabhängig ist. Es existiert jedoch ein beschränkter Bereich, wo  $L$  nahezu konstant ist. Dieser Bereich ist in diesem Versuch von Interesse; dort soll die Dampfdruckkurve aufgenommen und  $L$  bestimmt werden.

## 1.1 Die mikroskopischen Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation

Wird ein Gefäß mit Flüssigkeit evakuiert, so wird kurz nach der Evakuierung der Druck wieder ansteigen. Das lässt sich dadurch erklären, dass ein Teil der Flüssigkeit in die gasförmige Phase übergegangen ist. Dafür muss eine Arbeit gegen die Molekularkräfte aufgebracht werden, welche aus dem Wärmeverrat der Flüssigkeit entnommen wird. Die für die Umwandlung von einem Mol Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur wird als molare Verdampfungswärme  $L$  bezeichnet. Die gasförmig frei beweglichen Moleküle können aber auch wieder auf die Flüssigkeit treffen und dann teilweise kondensieren. Dabei geben sie ihre Verdampfungswärme auch wieder ab. Beide Prozesse sind zufallsverteilt; nach längerer Zeit kann sich jedoch ein Gleichgewicht einstellen, wo dann die Verdampfungsrates genau so hoch ist wie die Kondensationsrate. Im Gleichgewichtszustand ist der Druck konstant, welcher dann als **Sättigungsdampfdruck** bezeichnet wird. Da bei höheren Temperaturen die Geschwindigkeitskurve der Moleküle in der Flüssigkeit auch ins schnellere verschoben wird, benötigen diese nicht mehr so viel Energie um auszutreten. Daher steigt der Sättigungsdruck mit der Temperatur an.

Der Sättigungsdampfdruck ist allerdings nicht volumenabhängig. Wird das Gasvolumen vergrößert, so verdunstet auch mehr Flüssigkeit und es wird der gleiche Druck im Gleichgewichtszustand erreicht.

## 1.2 Ableitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve

Der Kreisprozess, bestehend aus isothermer und isobarer Verdampfung und Kondensation, ist in Abbildung 2 dargestellt. Der Kreisprozess startet am Punkt A, wo nur Flüssigkeit bei Temperatur  $T$  und Druck  $p$  vorhanden ist. Wird eine Wärmemenge  $dQ_{AB}$  hinzugefügt, so gilt mit der Molwärme der Flüssigkeit  $C_F$

$$dQ_{AB} = C_F dT. \quad (1)$$

Im zweiten Schritt wird unter Zufuhr der Verdampfungswärme

$$L(T + dT) = L(T) + dL \quad (2)$$

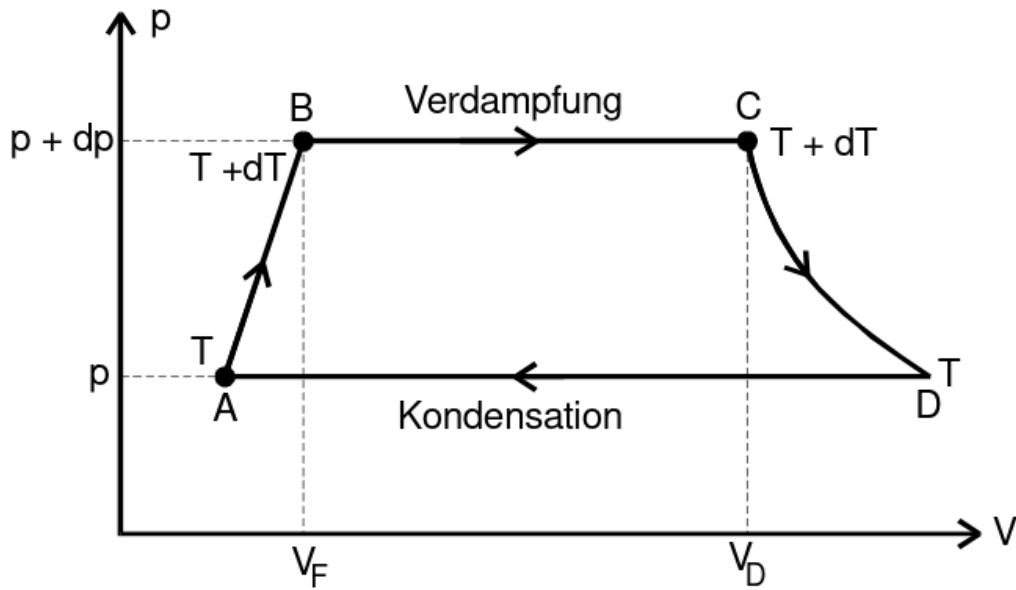
die Flüssigkeit verdampft. Das Volumen steigt dabei auf  $V_D$ , die Substanz hat dazu die Arbeit

$$-A_{BC} = (p + dp)(V_D + V_F) \quad (3)$$

Im Kühler wird der Dampf wieder auf  $T$  abgekühlt, dabei wird analog zu Gleichung 1 die Wärmeenergie

$$-dQ_{CD} = C_D dT \quad (4)$$

abgegeben. Weil die Probe hier nun Gasförmig ist, muss die Molwärme des Dampfes  $C_D$  verwendet werden.



**Abbildung 2:** Darstellung eines Kreisprozesses im pV-Diagramm, bei dem ein Stoff verdampft und wieder kondensiert. [1]

Zuletzt kondensiert der Dampf am Punkt D unter Zufuhr mechanischer Energie. Im Schritt  $D \rightarrow A$  wird dann die Wärmemenge  $L(T)$  abgegeben, es wird allerdings die externe Arbeit

$$-A_{DA} = p(V_D - V_F) \quad (5)$$

benötigt.

Werden die  $dQ_{ij}$  aufsummiert so liefert das die Gleichung

$$dQ_{\text{ges}} = C_F dT - C_D dT + L(T) + dL - L(T). \quad (6)$$

Dieser Ausdruck soll nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gleich der insgesamt geleisteten Arbeit sein. Aus Gleichung 3 Gleichung 5 folgt diese mit

$$dp(V_D - V_F).$$

Daraus folgt dann

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. \quad (7)$$

Bei einem reversiblen Kreisprozess, wie er hier vorliegt, muss nach dem zweiten Hauptsatz die Summe der reduzierten Wärmemengen verschwinden. Für diesen Prozess folgt damit

$$\frac{C_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0. \quad (8)$$

Differentialausdrücke 2. Ordnung sollen vernachlässigt werden. Dann gilt hier

$$(C_F - C_D)dT + dL - \frac{LdT}{T} = 0. \quad (9)$$

Durch Vergleich mit Gleichung 7 folgt dann die **Clausius-Clapeyronsche Gleichung**

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (10)$$

Im Allgemeinen ist die Integration sehr schwierig, weil die Koeffizienten selbst komplizierte Funktionen von  $T$  sein können. In diesem Experiment können allerdings Näherungen getroffen werden, die eine Integration erlauben.

### 1.3 Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter vereinfachenden Annahmen

In diesem Experiment gilt  $T \ll T_{Kr}$ , damit gilt näherungsweise

1.  $V_F \ll V_D$ ,
2. Für  $V_D$  kann die ideale Gasgleichung verwendet werden

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

3.  $L = \text{const.}$

Damit vereinfacht sich Gleichung 10 zu

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

Diese ist einfach integrierbar, es folgt eine Exponentialfunktion für  $p$  mit

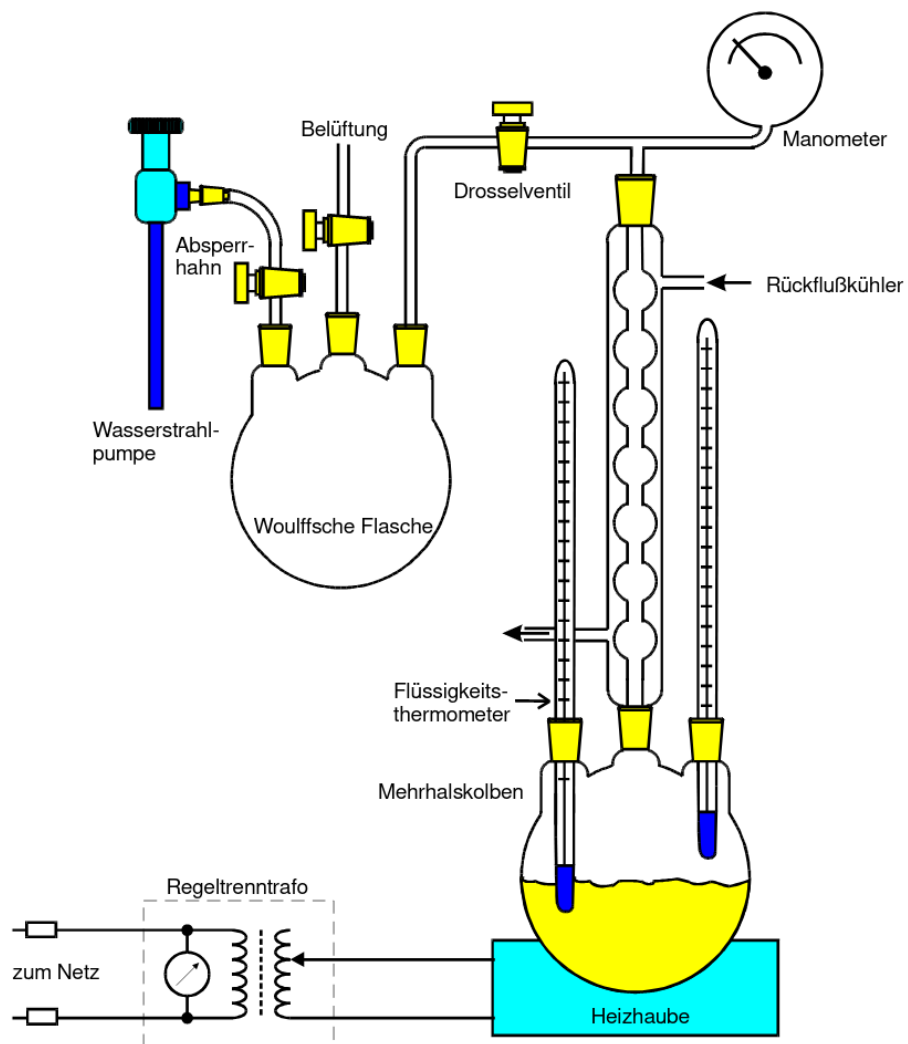
$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right).$$

## 2 Durchführung

Für die Durchführung werden zwei verschiedene Apparaturen verwendet, jeweils für Drücke über bzw. unter 1 bar.

Für den Druckbereich  $p \leq 1$  bar kann eine Messapparatur wie in Abbildung 3 dargestellt verwendet werden. Zu Beginn muss diese mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert werden, dabei müssen Absperrhahn und Drosselventil offen und das Belüftungsventil geschlossen sein. Danach kann mit der Heizhaube das Wasser im Mehrhalskolben erhitzt werden, wobei zeitgleich das Kühlwasser angeschaltet werden sollte. Das verhindert, dass Dampf in das Manometer gelangt. Nach Einschalten der Heizung fängt das Wasser an zu sieden und der Druck in der Apparatur steigt an. Hier sollen die Wasser- und Dampftemperatur sowie der Druck für alle 5 bar am Flüssigkeitsthermometer notiert werden.

Für den Druckbereich  $p > 1$  bar wird die in Abbildung 4 skizzierte Apparatur verwendet. Die Probe befindet sich nun in einem Stahlhohlbolzen. Über ein U-Rohr ist dieser mit einem Drucksensor verbunden. Vor der Messung wird der Metallkolben mit Wasser gefüllt und gut verschlossen. Danach wird mit einer Heizwicklung der Bolzen erwärmt und am Drucksensor der Druck abgelesen. Für die Druckwerte 1, 2, ..., 15 bar werden Druck und Temperatur notiert.



**Abbildung 3:** Skizze der für den Druckbereich  $p \leq 1$  bar verwendeten Messapparatur [1]

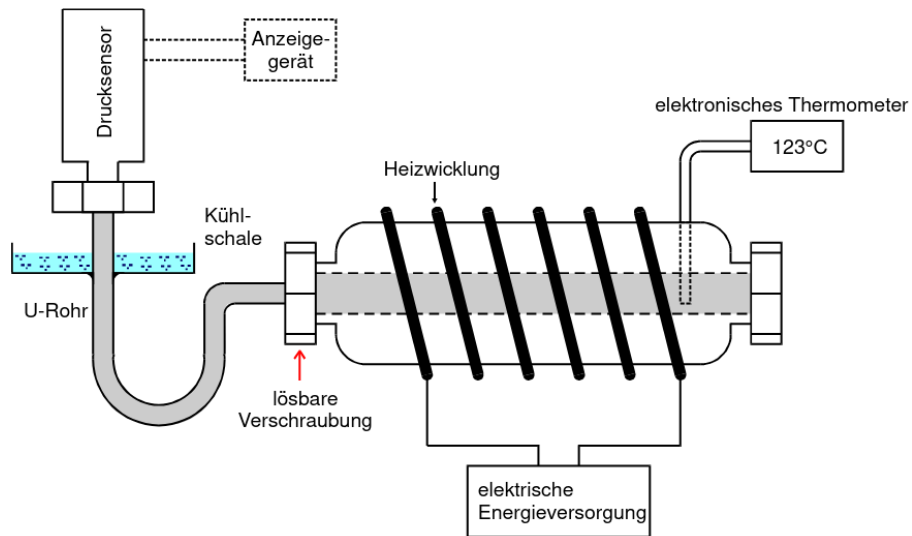


Abbildung 4: Skizze der für den Druckbereich  $p > 1$  bar verwendeten Messapparatur  
[1]

### 3 Auswertung

#### 3.1 Messung bis 1 Bar

In Tabelle 1 sind die ermittelten Messwerte für den Messbereich bis 1 Bar aufgelistet.



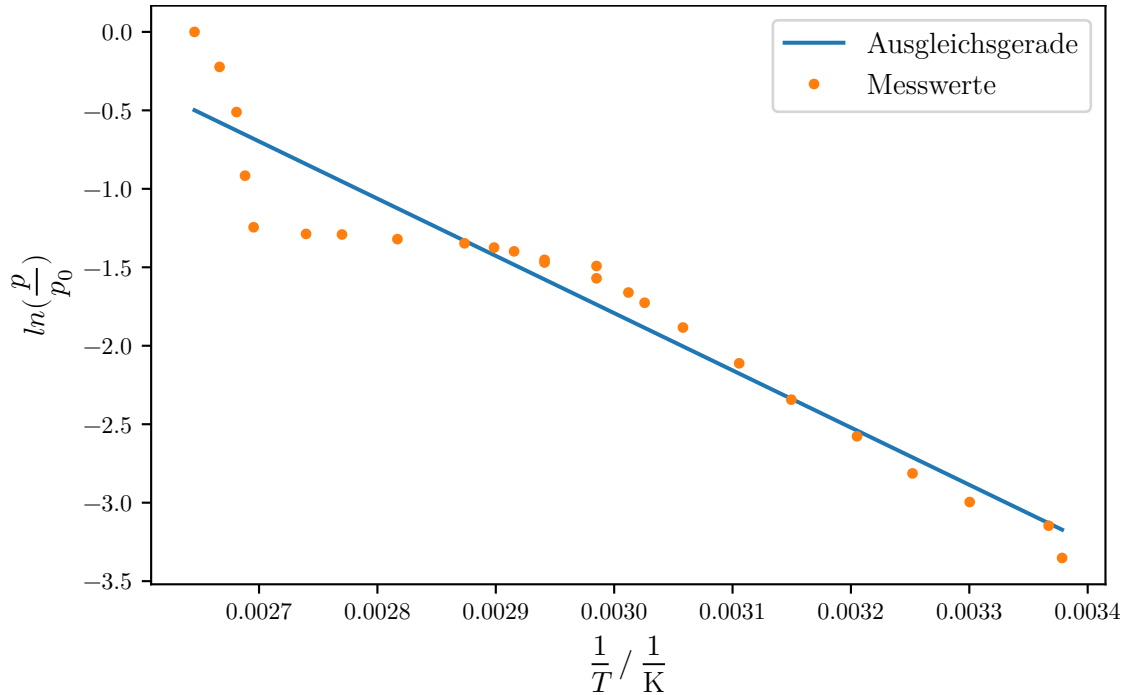
**Tabelle 1:** Messwerte bis 1 bar

$T_{Wasser} / ^\circ\text{C}$	$p / \text{mbar}$	$T_{Dampf} / ^\circ\text{C}$
21	35	23
26	43	24
30	50	30
35	60	34.5
40	76	39
45	96	44.5
50	121	49
55	152	54
60	178	57.5
65	190	59
70	208	62
75	225	62
80	230	67
85	234	67
90	247	70
95	253	72
100	260	75
105	267	82
120	275	88
130	276	92
145	288	98
150	400	99
152	600	100
154	800	102
155	1000	105

Die Formel für den Zusammenhang des Logarithmus des Dampfdruckes und der reziproken absoluten Temperatur ist:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (11)$$

Bezogen auf diese Gleichung kann nun mit einem linearen Fit der Messwerte die Verdampfungswärme ermittelt werden. In Abbildung 5 sind Messwerte und die entsprechende Ausgleichsgerade abgebildet.



**Abbildung 5:** Messwerte für den Messbereich bis 1bar mit Ausgleichsgerade

Die Ausgleichsrechnung ergibt für die Gerade

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -m\frac{1}{T} + b \quad (12)$$

$$m = (3647.434 \pm 223.452)\text{K} \quad (13)$$

$$b = 223.452 \pm 0.664. \quad (14)$$

Mit der Gaskonstanten  $R$  lässt sich nun aus der Steigung ein Wert für  $L$  bestimmen:

$$L = mR \quad (15)$$

$$\leftrightarrow L = (30,326 \pm 1,858) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (16)$$

Um die innere Verdampfungswärme  $L_i$ , pro Molekül zu bestimmen, wird die äußere Verdampfungswärme  $L_a$  berechnet, um  $L_i$  aus der Formel  $L = L_i + L_a$  zu bestimmen. Für die äußere Verdampfungswärme wird  $T = 373\text{K}$ , also  $T \approx 100^\circ\text{C}$ , angenommen, sodass sich  $L_a$  über die Allgemeine Gasgleichung bestimmen lässt:

$$L_a = pV = R \cdot T = 3101,2946 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (17)$$

Daraus folgt :

$$L_i = L - L_a \quad (18)$$

$$L_i = (27,225 \pm 1,858) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (19)$$

Für die Berechnung pro Molekül in eV wird  $L_i$  noch durch die Avogadro-Konstante  $N_A$  und die Elementarladung dividiert:

$$L_i = (0,2822 \pm 0,0193) \text{ eV} \quad (20)$$

### 3.2 Messung 1 bis 15 Bar

Die gemessenen Werte für den Messbereich von 1 Bar bis 15 Bar sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2:** Messwerte bis 15 Hz

$p / \text{bar}$	$T / ^\circ\text{C}$
1	117
2	130
3	140
4	149
5	156
6	161
7	167
8	171
9	176
10	180
11	184
12	188
13	191
14	194.5
15	197

In diesem Teil wird zuerst die Clausius-Clapeyronsche Gleichung nach der Verdampfungswärme  $L$  umgestellt:

$$L = T \cdot (V_D - V_F) \frac{dp}{dT} \quad (21)$$

Da der Sättigungsdampfdruck hier nicht mehr vom Volumen abhängig ist, lässt sich  $V_D$  nicht über die Allgemeine Gasgleichung bestimmen. Stattdessen wird folgende Näherung genutzt:

$$R \cdot T = \left( p + \frac{A}{V_D^2} \right) \cdot V_D \quad \text{mit} \quad A = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \quad (22)$$

$$\Rightarrow V_D = \frac{R \cdot T}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \quad (23)$$

Da  $V_F$  vernachlässigbar ist, kann  $L$  wie folgend berechnet werden:

$$\begin{aligned}
L &= T \left( \frac{dp}{dt} \frac{R \cdot T}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right) \frac{dp}{dt} \\
L &= \frac{T}{p} \left( \frac{R \cdot T}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4} - Ap} \right) \frac{dp}{dt}
\end{aligned} \tag{24}$$

Um  $\frac{dp}{dt}$  zu nähern, wird eine Fit-Funktion 3.Grades für die Temperatur  $T$  und den Druck  $p$  bestimmt. Diese wird anschließend differenziert.

Der Fit auf  $p$  und seine dazugehörige Ableitung sind:

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

Eine Ausgleichsrechnung in python mit der Funktion `numpy.polyfit` ergibt für die Parameter der Ausgleichskurve:

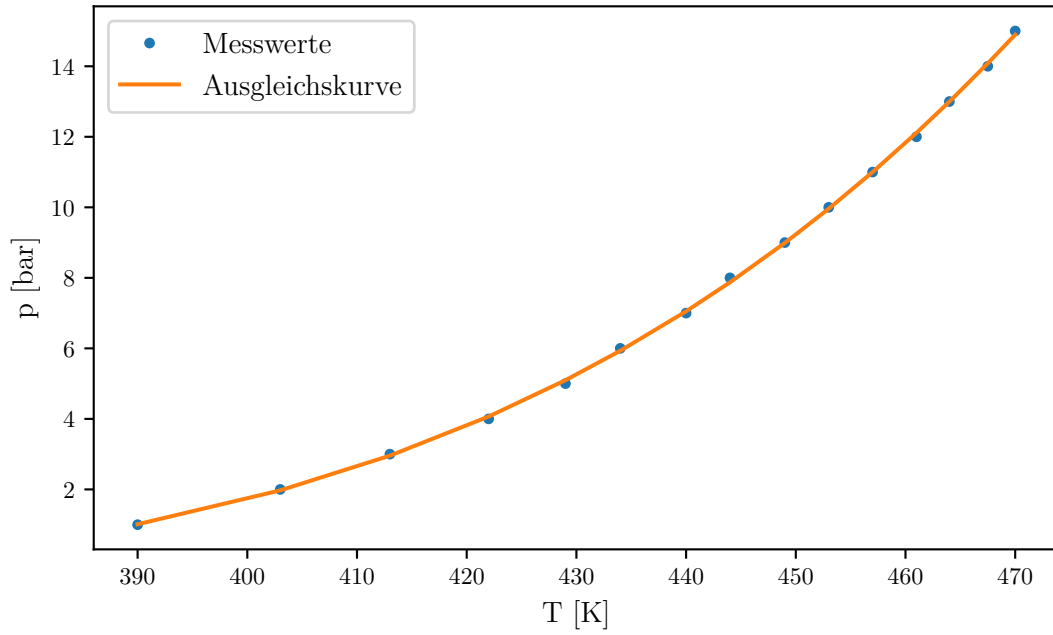
$$a = (0.000007337 \pm 0.000001827) \quad \frac{\text{bar}}{\text{K}^3} \tag{25}$$

$$b = (-0.007780 \pm 0.002363) \quad \frac{\text{bar}}{\text{K}^2} \tag{26}$$

$$c = (2.782 \pm 1.017) \quad \frac{\text{bar}}{\text{K}} \tag{27}$$

$$d = (-336.017 \pm 145.664) \quad \text{bar} \tag{28}$$

In Abbildung 6 sind die ermittelte Ausgleichskurve und die entsprechenden Messwerte dargestellt.



**Abbildung 6:** Messwerte für den Messbereich bis 15bar mit Ausgleichskurve

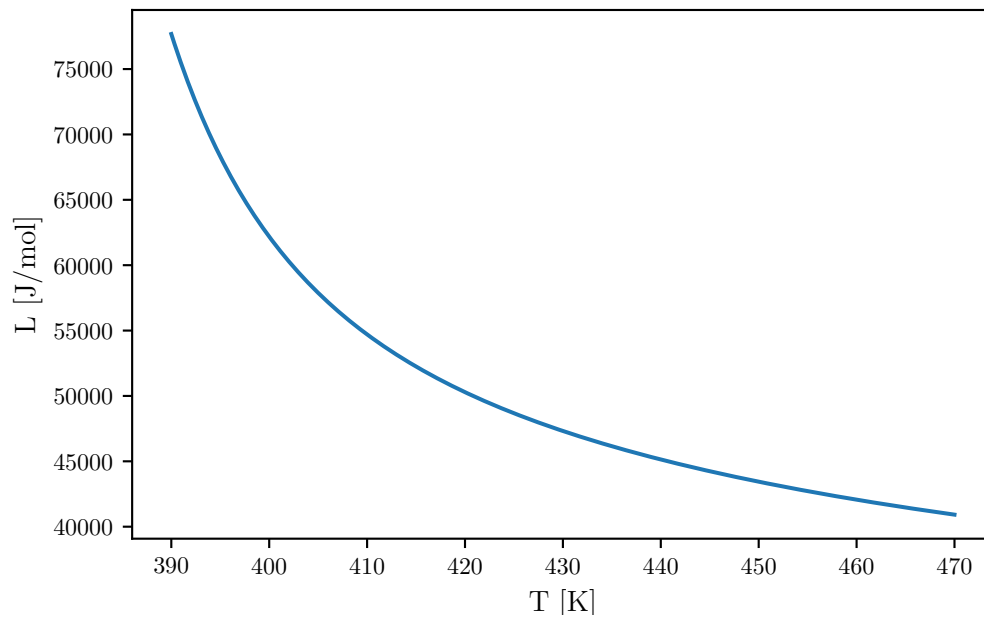
Einsetzen der Fit-Funktionen in Gleichung 24 führt zu:

$$L(T) = \left( \frac{R \cdot T}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 \cdot T^2}{4} - Ap} \right) \frac{3a \cdot T^3 + 2b \cdot T^2 + c \cdot T}{a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d} \quad (29)$$

## 4 Diskussion

Im ersten Teil der Auswertung wurden die Messwerte in einem Druckbereich bis 1 bar betrachtet. Als Wert für die Verdampfungswärme von Wasser wurde  $L = (30,326 \pm 1,858) \text{ kJ/mol}$  ermittelt. Im Vergleich mit dem Literaturwert  $L_{Lit} = 40,7 \text{ kJ/mol}$  [2] ist zu sehen dass der experimentell ermittelte Wert zwar in der richtigen Größenordnung liegt aber noch signifikant abweicht. Die Abweichung beträgt  $\Delta L = 10,374 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $\Delta L = 25.5\%$ . Dies kann daran liegen, dass die Evakuierung der Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe nicht optimal war. Außerdem sind Ungenauigkeiten beim Ablesen der Messwerte nicht auszuschließen.

Im Weiteren wurde aus den ermittelten Messwerten im Bereich von 1 bis 15 bar eine Funktion für die Verdampfungswärme genähert. Diese Funktion ist in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7:** Genäherte Funktion für die Verdampfungswärme  $L$

Aufgrund dieses Kurvenverlaufs kann man davon ausgehen, dass der Zusammenhang zwischen Verdampfungswärme  $L$  und Temperatur  $T$  hyperbolisch ist. Auffallend ist auch, dass der Zusammenhang für hohe Temperaturen nahezu in einen linearen Zusammenhang übergeht.

## Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zu Versuch 203: Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*.
- [2] Dr. Rüdiger Paschotta. *Verdampfungswärme und Kondensationswärme*. Online; zuletzt besucht am 01. Juni 2021. 2021. URL: [https://www.energie-lexikon.info/verdampfungswaerme\\_und\\_kondensationswaerme.html](https://www.energie-lexikon.info/verdampfungswaerme_und_kondensationswaerme.html).