V203

Verdampfungswärme

Yanick Sebastian Kind Till Willershausen yanick.kind@udo.edu till.willershausen@udo.edu

Durchführung: 22.06.2021 Abgabe: 28.06.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

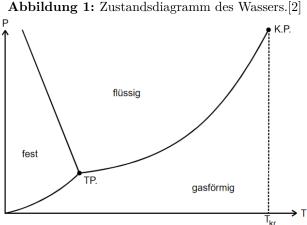
Lit	iteratur		
5	Diskussion	12	
4	4.1 Berechnung der gemittelten Verdampfungswärme von Wasser	7 7 8	
3	Durchführung	5	
2	Theorie	3	
1	Ziel	3	

1 Ziel

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

2 Theorie

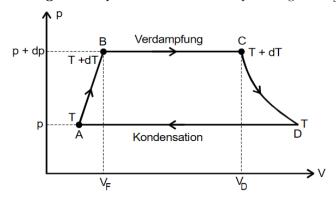
Im Allgemeinen liegen Stoffe in einer der drei Phasen fest, flüssig oder gasförmig vor. Ein Zustandsdiagramm kann die Phasen eines Stoffs darstellen. Dabei ist der Druck ρ gegen die Temperatur Taufgetragen. Innerhalb eines abgeschlossenen Bereichs hat das System zwei Freiheitsgrade. Das bedeutet, dass sich die Temperatur als auch der Druck ohne Phasenänderung ändern können. Wird jedoch eine Grenzlinie überschritten, kommt es zu einer Phasenänderung. In diesem Versuch wird die Phasenänderung von flüssig auf gasförmig des Wassers untersucht. Das Zustandsdiagramm von Wasser ist in Abbildung



1 zu sehen. Die Dampfdruckkurve ist hierbei die Grenzlinie zwischen der festen und der gasförmigen Phase und befindet sich zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt. An dem Tripelpunkt liegen alle drei Phasen vor, während am kritischen Punkt die gasförmige und flüssige Phase koexistieren. Der Verlauf der Kurve wird durch die Verdampfungswärme L festgelegt, welche eine charakteristische Größe für jeden Stoff darstellt. Sie ist temperaturabhängig und verschwindet in der Nähe der Temperatur die zum Kurvenpunkt K.P. gehört. Es existiert jedoch ein weiterer Temperaturbereich in $\operatorname{dem} L$ nahezu konstant ist. Dort werden die Aufnahmen der Dampfdruckkurve und die Bestimmung der Verdampfungswärme in diesem Versuch durchgeführt.

Die molare Verdampfungswärme L gibt an wie viel Wärmeenergie nötig ist um ein Mol einer Flüssigkeit isotherm und isobar zu verdampfen. Die Verdampfung besteht darin, dass diejenigen Moleküle, die gemäß der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung maximale kinetische Energie haben, die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Um in die gasförmige Phase zu gelangen, müssen die Teilchen die molekulare Bindungskraft überwinden. Die dazu nötige Energie muss entweder von außen hinzugefügt werden oder dem Wasser entzogen werden, wodurch dieses abkühlt. Auch im gasförmigen Zustand sind die Geschwindigkeiten Maxwell verteilt, weshalb der Prozess auch umgekehrt abläuft. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei der dann herrschende Druck Sättigungsdampfdruck genannt wird. Da dieser Druck nicht vom Volumen des Gasraums abhängt, kann nicht mit der idealen Gasgleichung gerechnet werden. Die Dampfdruckkurve kann mit Hilfe der Berechnung eines reversiblen Kreisprozess für ein Mol eines Stoffs hergeleitet werden. Dieser Kreisprozess ist in Abbildung 2 zu sehen. Dabei wird der Stoff zunächst isotherm

Abbildung 2: Kreisprozess von Wasser im p-V-Diagramm.[2]



und isobar verdampft und anschließend wieder kondensiert. Das Mol der Flüssigkeit wird aus dem Ausgangszustand A um eine Temperatur dT erhitzt, wobei sich auch der Druck um dp erhöht. Nun wird die Flüssigkeit durch Zufuhr der Verdampfungswärme isotherm und isobar verdampft. Durch das Verdampfen dehnt sich das Volumen von V_F bis zu V_D aus. Durch Wärmeentzug wird der Dampf auf die Temperatur T abgekühlt, wobei sich der Druck auch auf den Ursprungswert p reduziert. Die Verdampfungswärme wird bei der isobar und isotherm erfolgenden Kondensation wieder freigesetzt. Bei der Aufsummierung aller Wärmeenergien der vier Vorgänge und Gleichsetzung mit der insgesamt verrichteten Arbeit, folgt die Gleichung

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. (1)$$

Dabei sind C_F und C_D die Molwärmen der Flüssigkeit beziehungsweise des Dampfes. dL gibt den Unterschied der nötigen Verdampfungswärmen an, da diese bei höheren Temperaturen kleiner sind. Da ein reversibler Kreisprozess vorliegt, gilt nach dem zweitem Hauptsatz der Thermodynamik

$$\sum_{i} \frac{Q_i}{T_i} = 0, \qquad (2)$$

woraus sich mit weiteren Vereinfachungen die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT \tag{3}$$

ergibt. Die Integration dieser Gleichung ist im allgemeinen Falle schwierig, da $V_D,\,V_F$ und L komplizierte Funktionen der Temperatur sein können. Allerdings können bei Temperaturen weit unter der kritischen Temperatur T_{kr} , die in Abbildung 2 eingeführt wurde und das obere Ende der Dampfdruckkurve beschreibt folgende Näherungsannahmen genutzt werden. Diese lauten

- V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar.
- V_D lässt sich mir der idealen Gasgleichung

$$V_D(p,T) = R\frac{T}{p} \tag{4}$$

beschreiben.

 \bullet L ist druck- und Temperaturunabhängig.

und daraus folgt durch Integration die Formel

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

oder

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{R}\frac{1}{T}\right) \tag{6}$$

mit der Konstanten $C = \ln p_0$.

3 Durchführung

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve im Druckbereich $p \leq 1$ bar kann die Apperatur wie in Abbildung 3 aufgebaut werden. Die Evakuierung erfolgt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe, wobei der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet werden, während das Belüftungsventil geschlossen wird. Bis sich ein konstanter Druck einstellt, welcher von der Leitungswassertemperatur abhängt, wird die Wasserstrahlpumpe angestellt. Das Drosselventil und der Absperrhahn werden geschlossen. Anschließend wird die Wasserkühlung eingestellt, um die aufsteigenden Dämpfe zu kondensieren. Die Flüssigkeit im Mehrhalskolben wird mit Hilfe der Heizhaube erhitzt. Sobald sich die Temperatur im Wasser um 5 °C erhöht hat, wird die Temperatur und der zugehörige Druck am Thermometer im Gasraum beziehungsweise am Manometer abgelesen. Die Messung wird bis die Wassertemperatur etwa 90 °C beträgt durchgeführt. Für die Hochdruckmessung im Bereich 1 bar bis 15 bar wird die Apperatur verwendet, welche in Abbildung 4 zu sehen ist. Diese ist bereits vor dem Versuch vorbereitet. Es kann sofort die Heizung angestellt werden. Die Datenpaare von Druck und Temperatur werden pro bar notiert. Der Versuch wird durchgeführt bis 15 bar erreicht sind.

Abbildung 3: Skizze der Messapperatur im Druckbereich $p \leq 1$ bar.[2]

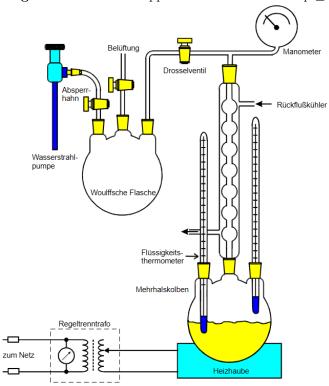
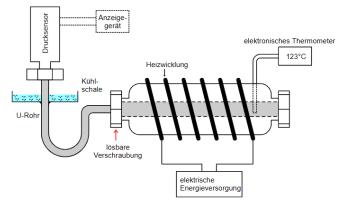


Abbildung 4: Skizze der Messapperatur im Druckbereich $p \geq 1$ bar.[2]



4 Auswertung

Jegliche Fehlerrechnung wurde mit der python-Bibliothek uncertainties [5] absolviert. Allgemeine Rechnungen wurden mit der python-Bibliothek numpy [6] automatisiert. Die graphischen Unterstützungen wurden mit Hilfe der python-Bibliothek matplotlib [4] erstellt.

4.1 Berechnung der gemittelten Verdampfungswärme von Wasser

In der Tabelle 1 sind die gemessenen Temperaturen $T_{\rm g}$ und $T_{\rm f}$ mit dem dazugehörigen Druck p aufgetragen. Dabei stehen die Indizes für den gasförmigen bzw. flüssigen Zustand. Dazu ist der durch den Normaldruck $p_0\approx 1$ bar geteilte Druck p logarithmisch gegen die

Tabelle 1: Gemessener Druck p bei den Temperaturen $T_{\rm f}$ und $T_{\rm g}$ für $p < 1\,{\rm bar}.$

$T_f / ^{\circ}C$	$T_g / ^{\circ}C$	p / mbar
30	25	74
35	36	86
40	38	96
45	40	110
50	49	127
55	54	160
60	59,5	200
65	64	247
70	70	307
75	71	372
80	82	460
85	99	550
90	106,5	648

reziproke Absoluttemperatur $T_{\rm g}$ in der Abbildung 5 graphisch dargestellt. Die Beziehung (5) lässt sich in eine Regressionsgerade der Form

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

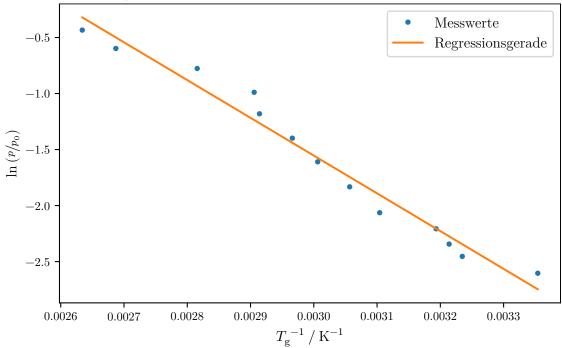
umschreiben, wobei m = -L/R gilt. Dabei ergeben sich die Parameter zu

$$\begin{split} m &= (-3369, 90 \pm 174, 63) \: \mathrm{K} \\ b &= (0, 65 \pm 0, 53) \: \: . \end{split}$$

Die universelle Gaskonstante hat den Wert $R=8,314\,462\,618\,153\,24\,\mathrm{kg\,m^2/(s^2\,mol\,K)}[3],$ womit sich eine Verdampfungswärme von

$$L = (2.80 \pm 0.15) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Abbildung 5: Der gemessene Druck gegen die reziproke absolute Gastemperatur für p < 1 bar.



errechnen lässt. Somit lässt sich die Arbeit $L_{\rm i}$, welche zur Überwindung der molekularen Anziehungskräfte erforderlich ist, berechnen. Zuerst wird mittles der idealen Gasgleichung (4) die Verdampfungswärme $L_{\rm a}=RT$ mit $T=373\,{\rm K}$ berechnet. Somit ergibt sich

$$L_{\rm i} = L - L_{\rm a} = (2.80 \pm 0.15) \cdot 10^4 \frac{\rm J}{\rm mol} - RT = (2.49 \pm 0.15) \cdot 10^4 \frac{\rm J}{\rm mol}$$
.

Um nun $L_{\rm i}$ pro Molekül zu erhalten, wird durch die Avogadro-Konstante $N_{\rm A}=6,022\,140\,76\cdot10^{23}/{\rm mol}[1]$ geteilt, woraus sich

$$L_{\rm i-Molekiil} = (0.258 \pm 0.015) \, {\rm eV}$$

ergibt.

4.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme

In der Tabelle 2 sind der gemessene Druck und die Temperatur für den Bereich p>1 bar aufgeführt. Die Messwerte sind dazu in der Abbildung 6 graphisch dargestellt. Die Regressionskurve wird durch ein Polynom dritten Grads der Form

$$p(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d$$

Tabelle 2: Gemessener Druck p bei der Temperatur T für p > 1 bar.

<i>T</i> / °C	p / bar
120	1
132	2
141	3
150	4
156	5
161	6
167	7
172	8
177	9
180	10
184	11
187	12
191	13
192	14
195	15

errechnet, wobei sich die Parameter zu

$$\begin{split} a &= (1{,}93 \pm 0{,}50) \, \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}^3} \\ b &= (-2299{,}79 \pm 649{,}99) \, \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}^2} \\ c &= (923\,918{,}92 \pm 280\,134{,}45) \, \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}} \\ d &= (-124\,836\,792{,}62 \pm 40\,180\,671{,}92) \, \frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{K}} \; . \end{split}$$

ergeben. Diese Regressionskurve wird nach T abgeleitet und in die nach L umgestellte Clausius-Clapeyronsche Gleichung (3) eingesetzt. Jedoch kann $V_{\rm D}$ nicht mehr mittels der allgemeinen Gasgleichung bestimmt werden sondern muss mittels der Näherung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT$$

bestimmt werden. Das Volumen in dem flüssigen Zustand kann erneut vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für die Verdampfungswärme die Temperaturabhängigkeit

$$L_{\pm} = \left(\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2T^2}{4p^2} + \frac{a}{p}}\right) \left(3aT^3 + 2bT^2 + cT\right) \; , \label{eq:Lpsi}$$

wobei $a=0.9\,\mathrm{J\,m^3/mol^2}$ gilt. In der Abbildung 7 ist dieser errechnete Zusammenhang zwischen Temperatur und Verdampfungswärme graphisch dargestellt, wobei zwischen der Addition und Subtraktion der Wurzel mit L_+ und L_- unterschieden wird.

Abbildung 6: Gegen die Temperatur aufgetragener Druck für $p>1\,\mathrm{bar}.$

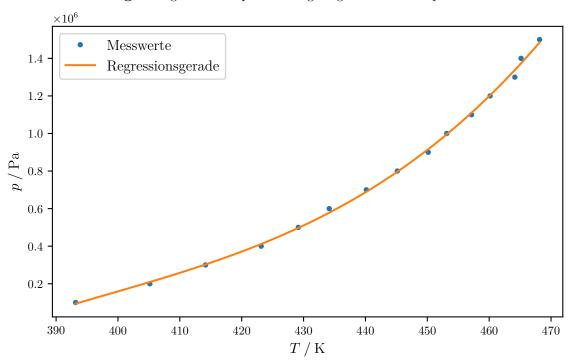
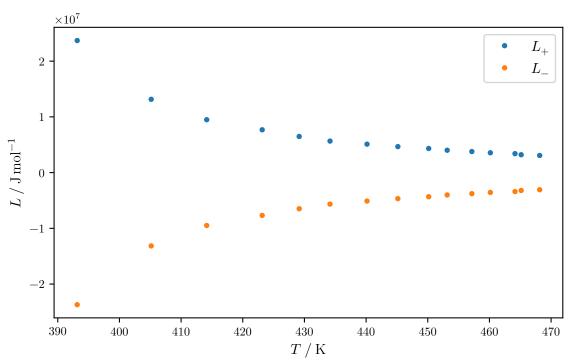


Abbildung 7: Die Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Temperatur für $p>1\,\mathrm{bar}.$



5 Diskussion

In der Abbildung 5 wird ersichtlich, dass die Messwerte eine relativ hohe Abweichung aufweisen. Diese Beobachtung wird durch die hohen Unsicherheiten der Regressionsparameter gestärkt. Gründe hierfür könnte die gleichzeitige Messung von drei Messwerten sein, welche der Druck, die Temperatur des flüssigen Zustands und die Temperatur des Gases waren. Da diese nicht gleichzeitig abgelesen und notiert wurden, sondern nur nacheinander abgelesen wurden, konnte eine der Größen, während eine andere Größe gemessen wurde, weiter steigen. Ein weiterer Faktor könnten die Theromstate sein, da die Ableseganaugkeit relativ gering ist, da dort per Augenmaß erfasst werden muss, welche Temperatur angezeigt wird. Ebenfalls bieten die Theromstate kein allzu hohes Auflösungsvermögen, was weniger Präzision bietet. Die errechnete Verdampfungswärme weicht von dem Literaturwert[7] bei 100 °C um

$$\frac{L_{\rm i,\; lit} - L_{\rm i}}{L_{\rm i,\; lit}} = \frac{4.07 \cdot 10^4 \, \rm J/mol - 2.49 \cdot 10^4 \, \rm J/mol}{4.07 \cdot 10^4 \, \rm J/mol} = 38.82 \, \%$$

ab. Die experimentell errechnete Verdampfungswärme wurde über mehrere Temperaturen gemittelt, wohingegen der Literaturwert sich nur auf 100 °C bezieht, wodurch die relativ hohen Abweichungen zu Stande gekommen sein könnten. Zu der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme kann gesagt werden, dass dort mit einer hohen Präzision gemessen wurde, da die Regressionsparameter kleine Unsicherheiten aufweisen. Ebenfalls liegen die Messwerte sehr nah an der Regressionskurve, was die hohe Genauigkeit bestätigt.

Literatur

- [1] Avogadro-Konstante. 2021. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Avogadro-Konstante (besucht am 28.06.2021).
- [2] TU Dortmund. V203, Verdampfungswärme.
- [3] Gaskonstante. 2021. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Gaskonstante (besucht am 25.06.2021).
- [4] 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/.
- [5] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties.* Version 2.4.6.1. URL: http://pythonhosted.org/uncertainties/.
- [6] 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/.
- [7] Verdampfungswärme und Kondensationswärme. 2021. URL: https://www.energie-lexikon.info/verdampfungswaerme_und_kondensationswaerme.html (besucht am 02.07.2021).