

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Sophia Brechmann

sophia.brechmann@tu-dortmund.de

Simon Kugler

simon.kugler@tu-dortmund.de

Durchführung: 14.11.2023

Abgabe: 21.11.2023

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
3.1 Druckbereich von 30 bis 1000 mbar	5
3.2 Druckbereich von 1 bis 15 bar	6
4 Auswertung	7
4.1 Druck unter einem Bar	7
4.2 Druck über einem Bar	9
5 Diskussion	11
6 Anhang	12
Literatur	15

1 Ziel

In diesem Versuch soll die Verdampfungswärme L , ihre Temperaturabhängigkeit sowie die Dampfdruckkurve von Wasser ebenso wie von einer anderen Substanz bestimmt werden.

2 Theorie

[2] Einem Stoff kann in nahezu jeder Kombinationen aus Druck p und Temperatur T eine eindeutig definierte Phase zugeordnet werden. Im Allgemeinen wird zwischen den Phasen fest, flüssig und gasförmig unterschieden. Zwischen diesen Zuständen verlaufen jeweils sogenannte Dampfdruckkurven. An jedem Punkt, welcher auf der Kurve liegt, koexistieren die zwei Zustände, welche sich jeweils neben der Kurve befinden. Visualisiert wird das ganze in einem Zustandsdiagramm [1]. Ebenso sind die Punkte "TP" sowie "KP" wichtig zu erläutern. Der Tripelpunkt(TP) beschreibt die Kombination aus p und T , an der alle drei Phasen koexistieren. Von hier aus startet die zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase verlaufenden Dampfdruckkurve und endet am kritischen Punkt(KP). Entlang dieser Kurve hat das System nur noch den Freiheitsgrad T , da zu jeder Temperatur ein Druck festgelegt ist. Eine weitere wichtig einzuführende Größe ist die molare

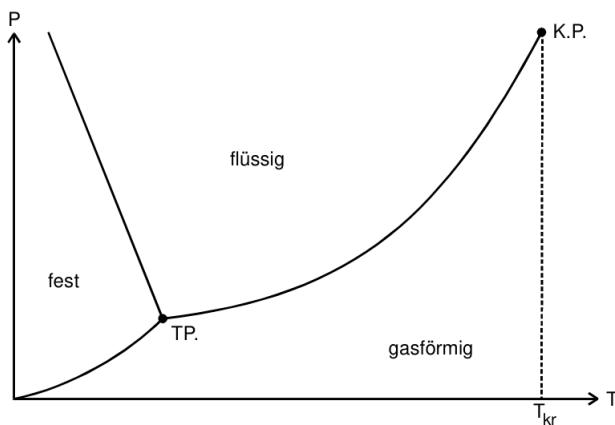


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm des Wassers. Der Druck p ist gegen die Temperatur T aufgetragen.

Verdampfungswärme L . Durch diese wird die Menge an Energie beschrieben, die benötigt wird, den Phasenübergang eines Teilchens von flüssig zu gasförmig zu bewirken. Daher ist sie maßgebend für den Verlauf der Dampfdruckkurve. In dem Messbereich unter einem Bar wird L als Konstante angenommen.

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass die Temperatur eines Stoffes über die gemittelte Stoßzeit eines Teilchens definiert ist. Die Teilchen mit der kürzesten mittleren Stoßzeit, sind auch jene mit der größten kinetischen Energie. Soll ein Stoff also zum dampfen gebracht werden, muss ihm Energie zugeführt werden. Hat ein Teilchen genug kinetische Energie, erfährt es einen Phasenübergang - der Stoff verdampft. Für dieses Phänomen

wird genau die Energiemenge L benötigt. Der Phasenübergang bewirkt ebenfalls einen Anstieg des Drucks im Gas oberhalb der Flüssigkeit.

Nach langer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen verdampfenden und kondensierenden Teilchen ein. Der so erreichte Druck im Dampf wird als Sättigungsdampfdruck definiert. Dieser ist nicht abhängig vom Volumen, welches von dem Dampf ausfüllt wird. Ändert sich dieses Volumen, wird nicht der Druck, sondern das Gleichgewicht verändert. Daher gilt die ideale Gasgleichung $pV=RT$ nicht.

Im Folgenden soll eine Differentialgleichung bestimmt werden, welche zur Bestimmung der Dampfdruckkurve geeignet ist. Dazu muss folgender Kreisprozess für ein Mol mathematisch näher betrachtet werden.

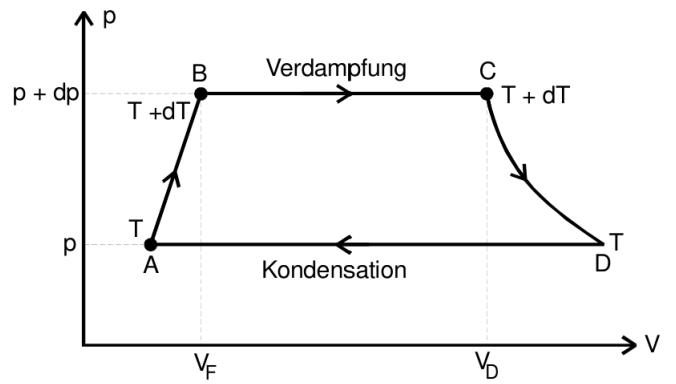


Abbildung 2: Kreisprozess für Verdampfung und Kondensation eines Stoffes. Der Druck p ist gegen das Volumen V dargestellt.

Durch Überlegungen am Kreisprozess ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (1)$$

Es sind zwei Ausdrücke für die gesamt geleistete Arbeit miteinander gleichgesetzt, die sich auf der einen Seite aus der Volumendifferenz von Punkt B zu Punkt C sowie einer infinitesimalen Druckänderung ergibt. Rechts beschreibt der Quotient der Verdampfungswärme mit der Temperatur um eine infinitesimal kleine Temperaturänderung die Gesamtarbeit. Unter der Bedingung, dass V_D , V_F und L konstant seien, ist diese Gleichung direkt lösbar. Dies ist im Allgemeinen jedoch nur in wenigen Temperaturbereichen möglich. Hier wird der Fall behandelt, dass T deutlich kleiner als die kritische Temperatur T_{Kr} ist.

Somit sind folgende Annahmen zu treffen:

1. $V_F \ll V_D$. Daher darf V_F vernachlässigt werden.
2. Für V_D gilt die ideale Gasgleichung: $V_D(p, T) = \frac{T}{p}$
3. L darf keine Abhängigkeit von Druck p oder Temperatur T haben. Damit ergibt sich als Lösung der DGL: $p = p_0 \cdot \exp(-\frac{1}{T} \cdot \frac{L}{R})$

Es existiert also eine Proportionalität zwischen der Teilchenanzahl in der Dampfphase sowie des Drucks oberhalb der Flüssigkeit. Wie bereits diskutiert, braucht ein Teilchen jedoch eine bestimmte kinetische Energie zum Phasenübergang, was durch die Boltzmann-Statistik beschrieben wird. Über die Gesamtenergie W ergibt sich für den Anteil der Moleküle, die in die Dampfphase übergehen können:

$$\exp(-W/kT) \Rightarrow p \propto \exp(-W/kT).$$

3 Durchführung

Der Versuch besteht aus zwei Teilen, welche aus einer Niedrig- und einer Hochdruck-Messreihe bestehen.

3.1 Druckbereich von 30 bis 1000 mbar

In diesem Teil des Versuchs wird die Dampfdruckkurve von Wasser zwischen 30 bis 1000 mbar bestimmt. Eine Wasserstrahlpumpe ist über die Woulffsche Flasche mit dem Rest der Apparatur verbunden. Diese Flasche lässt sich durch einen Absperrhahn und ein Drosselventil abriegeln.

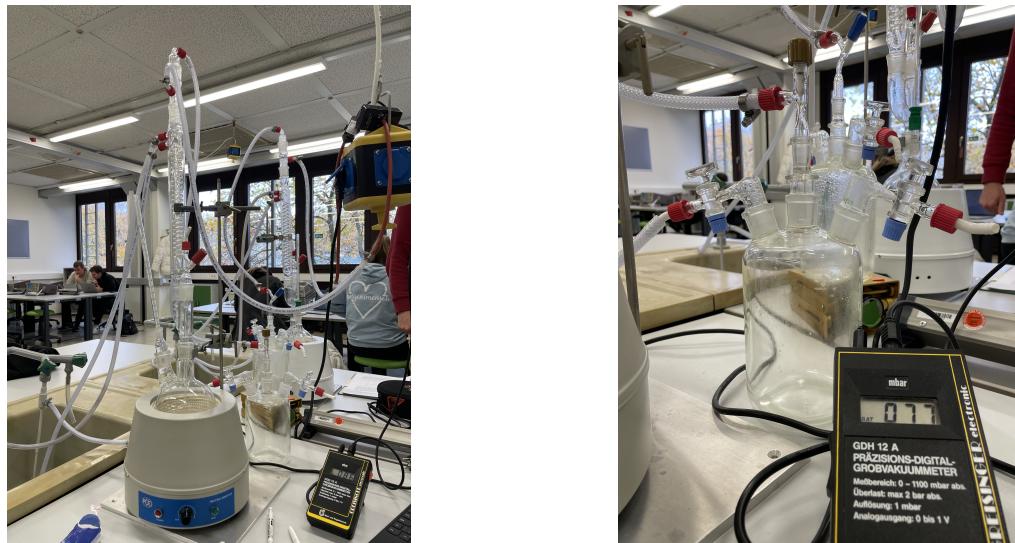


Abbildung 3: Die Messapparatur für den Tiefdruck-Messbereich.

Ein Manometer ist ebenfalls mit dem Mehrhalskolben verbunden, um kontinuierlich den Dampfdruck im Inneren messen zu können. Der Mehrhalskolben wird von einer Heizhaube, auf der er steht, erhitzt. In diesem Kolben befindet sich das zu erhitzende Wasser. Außerdem befindet sich im Kolben ein Thermometer, so kann die Temperatur zu jeder Zeit abgelesen werden. Ein Rückflusskühler macht die Messapparatur komplett. Er lässt die aufsteigenden Dämpfe kondensieren, damit sich nicht in das Manometer gelangen. Zunächst wird die ganze Apparatur mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert, bis der Druck auf 30 mbar abgesunken ist. Anschließend wird das Drosselventil geschlossen. Dann wird der Absperrhahn verschlossen. So wird die Apparatur nicht weiter evakuiert und die Messung kann beginnen. Hierfür wird die Heizhaube eingeschaltet und der Druck in Abhängigkeit der Zeit gemessen bis der maximale Messwert des Mometers erreicht ist. Für dieses Manometer liegt der Wert bei 1100 mbar. Bis dahin wird in Schritten von 1 K aufgenommen.

3.2 Druckbereich von 1 bis 15 bar

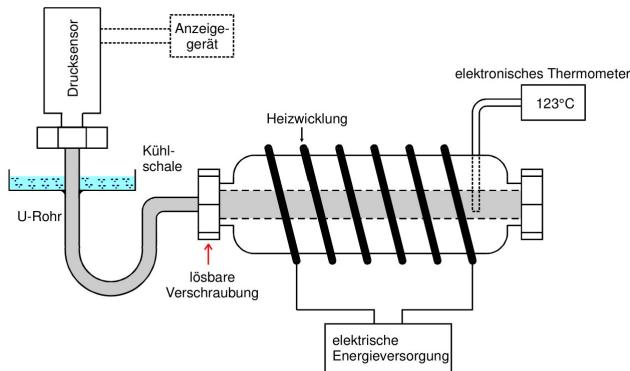


Abbildung 4: Der Versuchsaufbau der zweiten Versuchsreihe als Skizze.

Im zweiten Teil des Versuchs wird eine vergleichbare Messung für den Druckbereich von 1 bis 15 mbar durchgeführt. Hierfür muss jedoch eine andere Messapparatur verwendet werden, da die zuerst verwendete Glasapparatur dem Druck nicht stand halten würde. Diese Apparatur besteht aus einem hohlen Stahlbolzen, welcher sich über einer Heizapparatur befindet. In dem Hohlraum befindet sich das Wasser. Die Temperatur des Wassers wird über ein Thermometer angegeben, welches ins Innere des Stahlbolzen ragt. Anders als in der Anleitung beschrieben wurde hier ein analoges Thermometer genutzt. Der Druck im Stahlbolzen wird über einen Drucksensor, welcher mit dem Hohlraum verbunden ist, gemessen. Nachdem die Heizung eingeschaltet ist und der Druck durch die Erwärmung des Wassers auf 1 bar angestiegen ist, beginnt die Messung. Die Temperatur wird mit steigendem Druck gemessen in Abständen von einem bar, bis ein Druck von 15 bar erreicht ist.

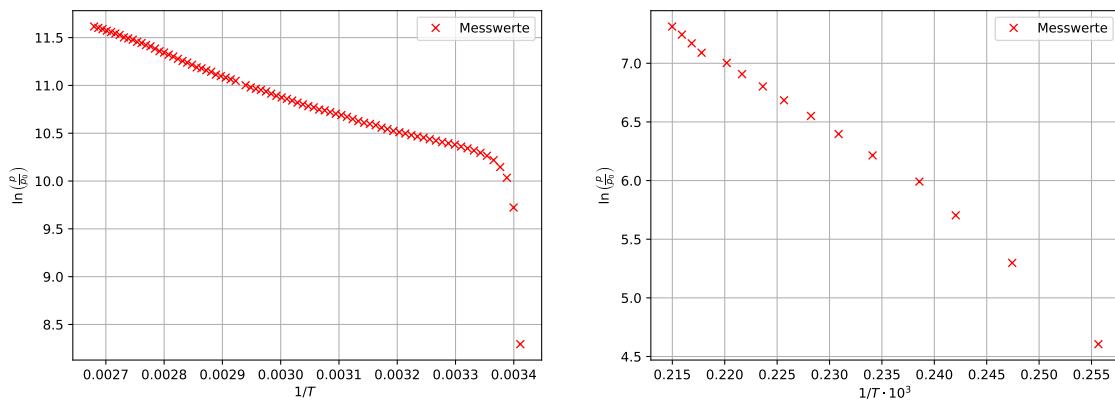
4 Auswertung

Die Fehler werden mittels Python und der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{df}{dy_i} \right)^2 (\Delta y_i)^2} \quad (2)$$

4.1 Druck unter einem Bar

Mit den im Anhang zu findenden Messwerten lassen sich folgende Grafiken erstellen:



(a) Bereich von 30 bis 1000 mbar. $p_0 = 1$ mbar.

(b) Bereich von 1 bis 15 bar. $p_0 = 1$ bar

Abbildung 5: Die Messwerte der ersten Messreihe aufgetragen als der Logarithmus des Drucks p gegen die reziproke absolute Temperatur T .

Um daraus die zu berechnende Verdampfungswärme des Wassers zu bestimmen, wird eine Gerade durch die Messwerte gelegt. Diese wird mittels Python für den Bereich von 30 bis 1000 mbar erstellt.

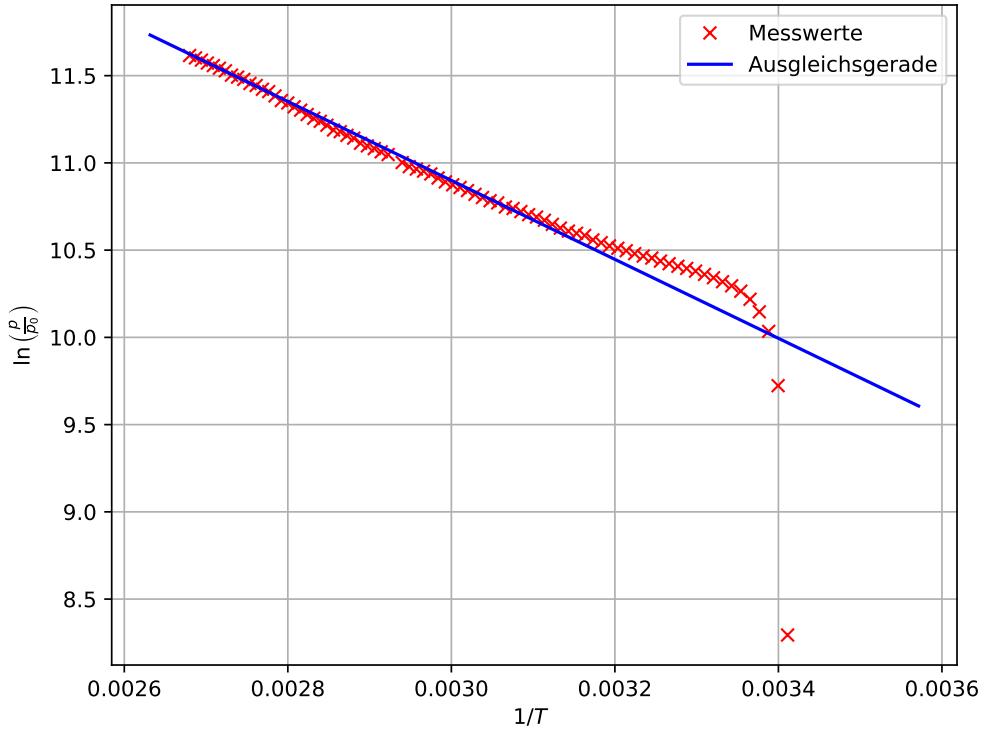


Abbildung 6: Die Messwerte der zweiten Messreihe aufgetragen als der Logarithmus des Drucks p gegen die reziproke absolute Temperatur T mit der Ausgleichsgerade. $p_0 = 1 \text{ mbar}$.

Die Gleichung zur Bestimmung von L und dem damit einhergehenden Fit ist wie folgt:

$$\ln(p) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} \Rightarrow y = a \cdot x + b = -2262 \cdot x + 17.69 \quad (3)$$

Mit numeric Python ergeben sich folgende Messunsicherheiten: $a = (-2262 \pm 106) \frac{1}{\text{K}}$ und $b = (17,69 \pm 0,32) \frac{1}{\text{K}}$. Die Verdampfungswärme wird mit folgendem Wert berechnet:

$$L = -a \cdot R \Rightarrow L = (1,88 \pm 0,09) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

L ist die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 6 multipliziert mit der Universellen Gaskonstante R . Jetzt soll die äußere Verdampfungswärme L_a bestimmt werden. Diese beschreibt die benötigte Arbeit, um bei konstantem Druck das Volumen eines Stoffs zu verändern. Hierfür wird die ideale Gasgleichung verwendet, die für ideale Gase genau diese Arbeit angibt.

$$P \cdot V = R \cdot T = L_a \quad (4)$$

Also ergibt sich $L_a = 3101,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$. Um die erforderliche Arbeit zur Überwindung der molekularen Anziehungskraft bei Verdampfung L_i zu bestimmen, wird zunächst die

Differenz zwischen L und L_a gebildet.

$$L_i = L - L_a \Rightarrow L_i = (15\,698,7 \pm 881,3) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (5)$$

Um hier raus jetzt die Kraft für ein Molekül auszurechnen, muss die Definition für ein Mol eingesetzt werden. Also muss L_i durch die Avogadro-Konstante $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ [1] geteilt werden. Zuletzt muss noch die Einheit in eV umgerechnet werden.

$$L_i = (0,162\,722 \pm 0,009\,134) \text{ eV}$$

4.2 Druck über einem Bar

Auflösen der Clausius-Clapeyronschen Gleichung nach L zur Bestimmung der Wärmeabhängigkeit ergibt.

$$\begin{aligned} (V_D - V_F)dp &= \frac{L}{T}dT \\ \Leftrightarrow L &= (V_D - V_F) \frac{dp}{dT} T \end{aligned} \quad (6)$$

Mittels Python und scipy wird polynomialer Fit dritten Grades errechnet. Die zum Polynom $p(T) = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d$ gehörenden Vorfaktoren sind:

$$\begin{aligned} a &= (2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \frac{\text{bar}}{\text{K}^3} \\ b &= (-0,02 \pm 0,008) \frac{\text{bar}}{\text{K}^2} \\ c &= (9,9 \pm 3,3) \frac{\text{bar}}{\text{K}} \\ d &= (-1,33 \pm 0,47) \cdot 10^3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

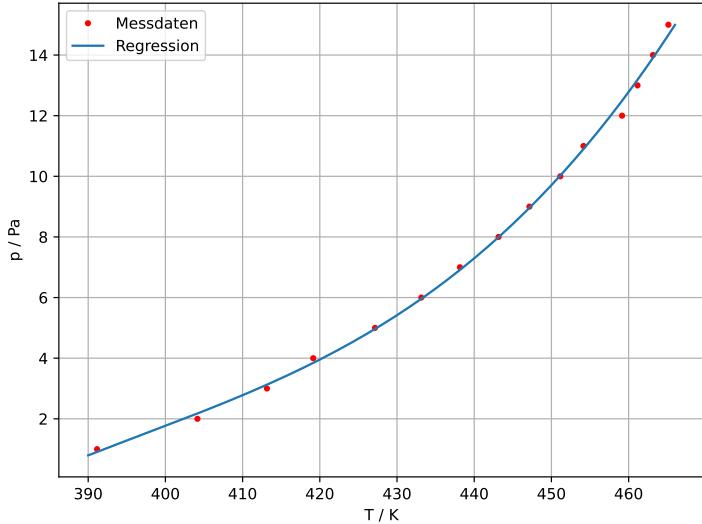


Abbildung 7: Druck und Temperatur der zweiten Messreihe, $p \geq 1\text{Bar}$, sowie der Fit durch die Messwerte.

Ableitung des Polynoms $p(T)$ ergibt

$$p'(T) = 3 \cdot a \cdot T^2 + 2 \cdot b \cdot T + c. \quad (7)$$

Das ist der Ausdruck für $\frac{dp}{dT}$.

In der Theorie wurde unter einer Bedingung die Annahme getroffen, dass V_F gegen V_D vernachlässigt werden darf. Dies wird hier genutzt. Nach umstellen der Formel aus der Theorie ergibt sich für $V = V_D$:

$$RT = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) V \quad (8)$$

a ist hierbei gleich $0,9 \text{ J m}^3 \text{mol}^{-2}$.

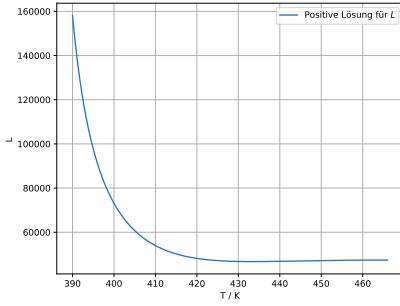
Mithilfe der pq-Formel ergibt sich

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p} \right)^2 + \frac{a}{p}} \quad (9)$$

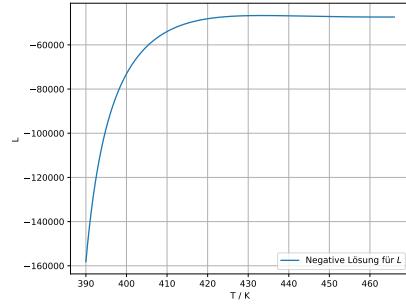
Durch einsetzen von Gl.(9) in Gl.(6) lässt sich folgender Ausdruck für L finden:

$$L(T) = \frac{T}{P} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{R^2 T^2}{4} \right) - ap} \right). \quad (10)$$

Mit Python geplottet sieht $L(T)$ wie folgt aus:



(a) L in Abhängigkeit von T für V_{D+} .



(b) L in Abhängigkeit von T für V_{D-} .

5 Diskussion

Bei der Messung wurde ein Wert nicht aufgenommen. Dieser wurde in der Tabelle sowie in der Berechnung ausgelassen. Da er aber inmitten der anderen Werte lag und bei ihm keine große Abweichung zu erwarten gewesen wäre, sollte dies keine große Abweichung in der Berechnung ausgelöst haben.

Da nach dem (bzw. davor) abstellen der Evakuierung die Heizung zu spät eingeschaltet wurde, erhöhte sich der Druck am Anfang durch minimale Undichtigkeiten in der Apparatur schon, obwohl noch kein signifikantes Ansteigen der Temperatur zu beobachten war. L hat einen Literaturwert von $40\,660 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ [3]. Durch unsere Messung lässt sich ein Wert von $(1,88 \pm 0,09) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ ermitteln. Der Literaturwert ist 116% größer als dieser und damit weit außerhalb der Fehlertoleranz. Der Startdruck war noch deutlich über einem optimalen Vakuum, was die Messung verfälschen könnte. Außerdem war an diesem Tag ein leicht unter dem Normaldruck liegender Atmosphärendruck festzustellen, was aber wahrscheinlich keinen ernst zunehmenden Einfluss genommen haben dürfte. Ebenso lässt sich das eventuell nicht genaue ablesen am analogen Thermometer ebenfalls als ein systematischer Fehler einstufen.

6 Anhang

Folgende Meswerte wurden abgetragen:

Tabelle 1: Temperatur und Druck bei Verdampfung des Wassers. Der Druck hat eine Messunsicherheit von $\pm 1\text{mB}$, die Temperatur von $\pm 1\text{ K}$.

T/K	p/mbar	T/K	p/mbar	T/K	p/mbar	T/K	p/mbar
293.15	40	313.15	372	333.15	528	353.15	773
294.15	167	314.15	379	334.15	537	354.15	790
295.15	228	315.15	385	335.15	549	355.15	810
296.15	255	316.15	395	336.15	562	356.15	826
297.15	274	317.15	400	337.15	571	357.15	844
298.15	287	318.15	405	338.15	578	358.15	856
299.15	296	319.15	412	339.15	586	359.15	879
300.15	303	320.15	421	340.15	600	360.15	901
301.15	310	321.15	431	341.15	– .	361.15	913
302.15	316	322.15	439	342.15	628	362.15	933
303.15	322	323.15	445	343.15	638	363.15	944
304.15	327	324.15	453	344.15	650	364.15	966
305.15	331	325.15	461	345.15	660	365.15	979
306.15	336	326.15	465	346.15	670	366.15	990
307.15	341	327.15	476	347.15	690	367.15	1015
308.15	347	328.15	482	348.15	701	368.15	1030
309.15	351	329.15	491	349.15	716	369.15	1046
310.15	356	330.15	500	350.15	723	370.15	1061
311.15	362	331.15	511	351.15	743	371.15	1079
312.15	367	332.15	520	352.15	760	372.15	1093
						373.15	1108

Tabelle 2: Temperatur und Druck bei Verdampfung des Wassers für $p \geq 1$.Der Druck hat eine Messunsicherheit von $\pm 1\text{ mbar}$, die Temperatur von $\pm 1\text{ K}$.

p/B	T/K	p/B	T/K
1000	391.15	9000	447.15
2000	404.15	10000	451.15
3000	413.15	11000	454.15
4000	419.15	12000	459.15
5000	427.15	13000	461.15
6000	433.15	14000	463.15
7000	438.15	15000	465.15
8000	443.15		

12.02 Verdampfungswärme und Dampfdruck-kurve

> Umgebungstemperatur: $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

> Messwerte (Messunsicherheiten: Temperatur: $\pm 1^\circ\text{C}$, Druck $\pm 1\text{mbar}$)
Dampfkurve von Wasser:

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Druck in mbar	Temperatur in $^\circ\text{C}$	Druck in mbar
22 21	40 167	50 50	773 790 791 810
23	228	1	2
24	255	3	326
25	274	4	844
26	287	5	856
27	296	6	878
28	303	7	901
29	310	8	913
30	316	9	933
1	322	30	944
2	327	1	966
3	331	2	979
4	336	3	990
5	341	4	1015
6	347	5	1030
7	351	6	1046
8	356	7	1061
9	362	8	1078
	367	9	1093
40	372	100	1108
1	378	1	
2	385	2	
3	395	3	
4	400	4	
5	405	5	
6	412	6	
7	421	7	
8	431	8	
9	439	9	
50	445		
1	453		
2	461		
3	465		
4	476		
5	482		
6	491		
7	500		
8	511		
9	520		
60	528		
1	537		
2	549		
3	562		
4	571		
5	578		
6	586		
7	600		
8	628		
9			
70	638		
1	650		
2	660		
3	670		
4	680		
5	701		
6	716		
7	723		
8	743		
9	760		

Ruan

> Messwerte

Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme
(Messunsicherheiten: Druck $\pm 1\text{ bar}$, Temperatur $\pm 1^\circ\text{C}$)

Druck in Bar	Temperatur in $^\circ\text{C}$
1	118
2	131
3	140
4	146
5	154
6	160
7	165
8	170
9	174
10	178
11	181
12	186
13	188
14	190
15	192

Ruote

Literatur

- [1] *Fundamental Physical Constants*. 20. Nov. 2023. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na>.
- [2] *Versuch zum Literaturverzeichnis*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2023.
- [3] *Wasser (Stoffdaten)*. 20. Nov. 2023. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_%28Stoffdaten%29.html.