

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Tahir Kamcili
tahir.kamcili@udo.edu

Marina Andreß
marina.andress@udo.edu

Durchführung: 22.06.2021

Abgabe: 29.06.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation	3
2.2 Ableitung der DGL für die Dampfdruckkurve	4
3 Durchführung	5
3.1 Messung unter 1 bar	5
3.2 Messung über 1 bar	5
4 Auswertung	6
4.1 Dampfdruckkurve Tiefdruck	6
4.2 äußere Verdampfungswärme	6
4.3 Hochdruck	8
5 Diskussion	10
5.1 Für $p < 1$ bar	10
Literatur	11

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Dampfdruckkurve von Wasser bestimmt werden. Dafür wird der Übergang zwischen den Phasen flüssig und gasförmig untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Stoffe haben die Möglichkeit unter bestimmten Bedingungen drei verschiedene Phasen anzunehmen. Die Phasen sind hier die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. In einem Zustandsdiagramm wie in Abbildung (1) kann die Phasenverteilung graphisch dargestellt werden.

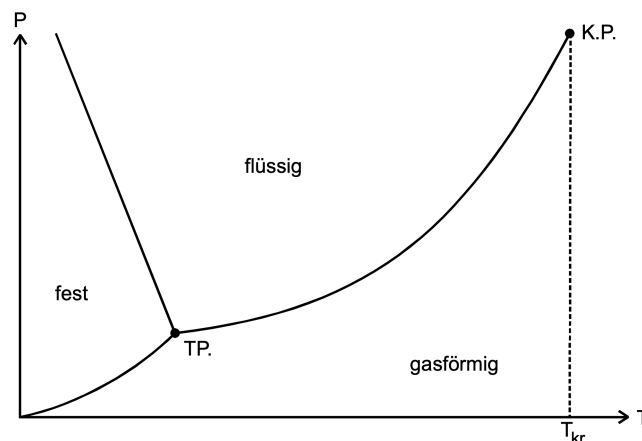


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser [7].

Im p-T-Diagramm kennzeichnen die Linien die Phasenübergänge, wobei die Linie zwischen den Punkten TP. und K.T. als Dampfdruckkurve bezeichnet wird. Sie beschreibt den Übergang zwischen flüssig und gasförmig und beginnt am Tripelpunkt (TP.) und endet am sogenannten kritischen Punkt (K.P.), an dem kein Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase besteht. Die Form der Dampfdruckkurve wird durch die Verdampfungswärme L beeinflusst. L bezeichnet die benötigte Wärmemenge um ein Mol einer Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur umzuwandeln. Die Verdampfungswärme ist zwar temperaturabhängig, kann jedoch in der Nähe vom TP. als konstant angenommen werden, wo die Dampfdruckkurve in diesem Versuch aufgenommen werden soll.

2.1 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation

Wenn im evakuierten Raum die Flüssigkeit zum Verdampfen gebracht wird, findet ein Druckanstieg statt. Beim Umwandlungsvorgang zwischen flüssig und gasförmig verlassen die Moleküle, die nach der Maxwellwellschen Geschwindigkeitsverteilung eine maximale kinetische Energie besitzen, die Flüssigkeitsoberfläche und gehen in die gasförmige Phase über. Da sie dabei Molekularkräfte überwinden müssen, muss entweder Energie

von außen zugeführt werden oder der Flüssigkeit Wärme entzogen werden, die bei der Kondensation des Gases frei wird. Nach hinreichender Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem ebenso viel Flüssigkeit bei der Kondensation in das System zurückkehrt wie auch verdampft wird. Im Gleichgewichtszustand herrscht der sogenannte Sättigungsdampfdruck, der unabhängig vom Volumen des Gasraumes ist, und sich daher nicht durch die ideale Gasgleichung

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

mit der allgemeinen Gaskonstante R beschreiben lässt.

2.2 Ableitung der DGL für die Dampfdruckkurve

Bei der Herleitung der DGL wird der reversible Kreisprozess der Verdampfung und anschließender Kondensation genutzt, der in Abbildung (2) dargestellt ist.

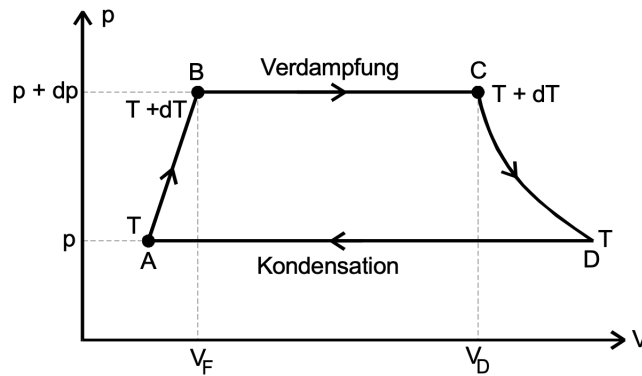


Abbildung 2: Kreisprozess der Verdampfung [7].

Wird im Punkt A ein Mol Flüssigkeit um die Temperatur dT erwärmt, steigt der Druck um dp und das Volumen auf V_F und das System befindet sich nun in Punkt B. Wenn die Wassermenge nach Zufuhr der Verdampfungswärme isotherm und isobar in Gas übergeht, steigt das Volumen auf V_D und das System befindet sich in Punkt C. Durch Wärmeentzug wird der Dampf auf die Temperatur T abgekühlt wobei der Druck wieder auf p absinkt und Zustand D ist erreicht. Durch Zufuhr mechanische Energie wird der abgekühlte Dampf kondensiert und Punkt A ist wieder erreicht. Mit Überlegungen über die Molwärmen und Volumina im flüssigen und gasförmigen Zustand kann mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und weiteren Umformungen die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$(V_D - V_F) dp = \frac{L}{T} dT \quad (2)$$

hergeleitet werden. Da L in dem betrachteten Bereich der Dampfdruckkurve konstant ist, folgt durch Integration von Gleichung (2):

$$p = p_0 e^{-\frac{L}{RT}} \quad (3)$$

3 Durchführung

3.1 Messung unter 1 bar

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung (3) dargestellt.

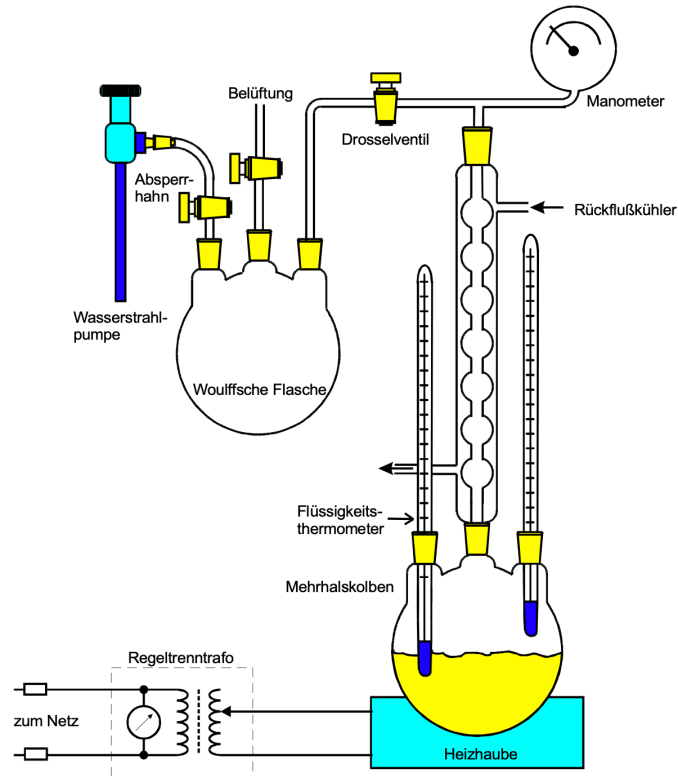


Abbildung 3: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser [7]

Zuerst wird die Apparatur evakuiert. Dazu wird das Belüftungsventil geschlossen und der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet. Die Wasserstrahlpumpe wird eingeschaltet und läuft bis sich ein konstanter Druck einstellt. Drosselventil und Absperrhahn werden wieder geschlossen und die Heizhaube eingeschaltet, um das Wasser im Mehrhalskolben zu erhitzen. Um den entstehenden Wasserdampf zu kondensieren wird zudem noch die Wasserkühlung eingeschaltet. Immer wenn sich das Wasser um 5 Grad erhitzt, wird die Temperatur der Luft und der Druck abgelesen. Die dabei gemessenen Werte befinden sich in Tabelle (1).

3.2 Messung über 1 bar

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung (4) dargestellt.

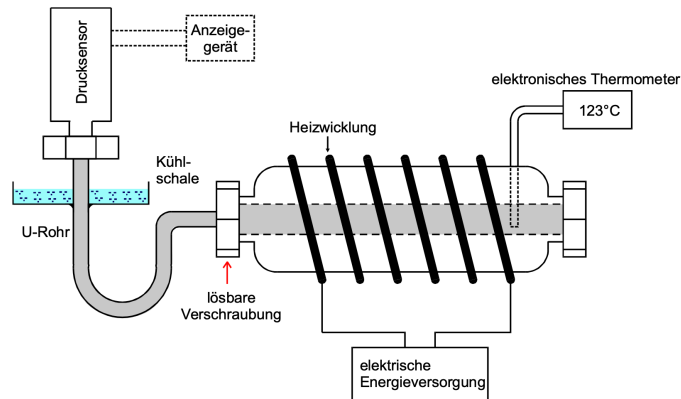


Abbildung 4: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser [7]

Der Aufbau wird eingeschaltet, sodass der Heizvorgang beginnt. Sobald der Druck der auf dem Barometer angezeigt wird 1 bar erreicht, wird die Temperatur auf dem Thermometer abgelesen. Dies wird in 1 bar Schritten bis 15 bar wiederholt. Die dabei gemessenen Werte befinden sich in Tabelle

4 Auswertung

4.1 Dampfdruckkurve Tiefdruck

Zunächst wird die Dampfdruckkurve für Drücke im Bereich von 30 mbar bis circa 1000 mbar untersucht. Das Vorgehen wird in Abschnitt 3 beschrieben. Die aufgenommenen Messwerte sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Die gemessenen Werte werden in ein Diagramm (5) eingetragen und mithilfe einer Ausgleichsgeraden der Form

$$y = m \cdot x + n \quad (4)$$

gefittet, wobei sich mit der Gleichung 3 für $m = -\frac{L}{R}$ und für $y = \frac{p}{p_0}$ ergibt.

Mithilfe der Ausgleichsgerade ergibt sich für

$$m = (-3369,90 \pm 174,63) \text{ K}$$

$$b = (0,65 \pm 0,53) .$$

Daraus lässt sich die Verdampfungswärme L mithilfe der Gaskonstante $R = 8,314\,462\,618 \text{ J}/(\text{mol K})$ [4] errechnen zu

$$L = (2,801\,89 \pm 0,000\,15) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} .$$

4.2 äußere Verdampfungswärme

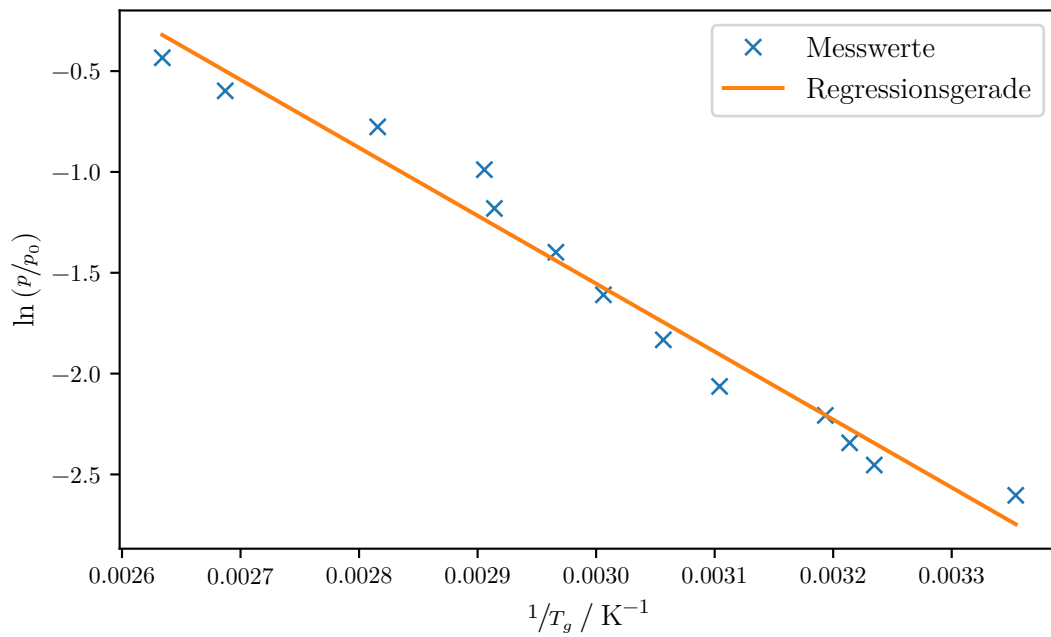
Mithilfe der Allgemeinen Gasgleichung

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

Tabelle 1: Messwerte vom Druck p , sowie der Wassertemperatur T_W und der Lufttemperatur T_L

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

Abbildung 5: Messdaten und Fit für die Temperatur gegen den Druck



lässt sich die Verdampfungswärme $L_a = RT$ bei $T = 373\text{ K}$ abschätzen. Die Arbeit, welche notwendig ist molekulare Anziehungskräfte bei der Verdampfung zu Überwinden, heißt L_i und ist gegeben durch $L_i = L - L_a$. Daraus folgt, dass der Zusammenhang

$$\begin{aligned}\frac{L_i}{N_A} &= \frac{L - L_a}{N_A} = \frac{L - RT}{N_A} \\ &= \frac{(2,80 \pm 0,15) \cdot 10^4 \text{ J/mol} - 8,314\,462\,618 \text{ J/(mol K)} \cdot 373 \text{ K}}{6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ /mol}} \\ &= (0,258 \pm 0,015) \text{ eV},\end{aligned}$$

gilt, wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.

4.3 Hochdruck

Für die Auswertung der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur bei Drücken von $p > 1\text{ bar}$ werden wieder Messwerte aufgenommen, jedoch in einem anderen Versuchsaufbau. Dieser wird ebenfalls in Abschnitt 3 erläutert. Die Messwerte sind in der ?? aufgelistet.

Tabelle 2: Messwerte vom Druck p bei der Temperatur T

$T / ^\circ\text{C}$	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

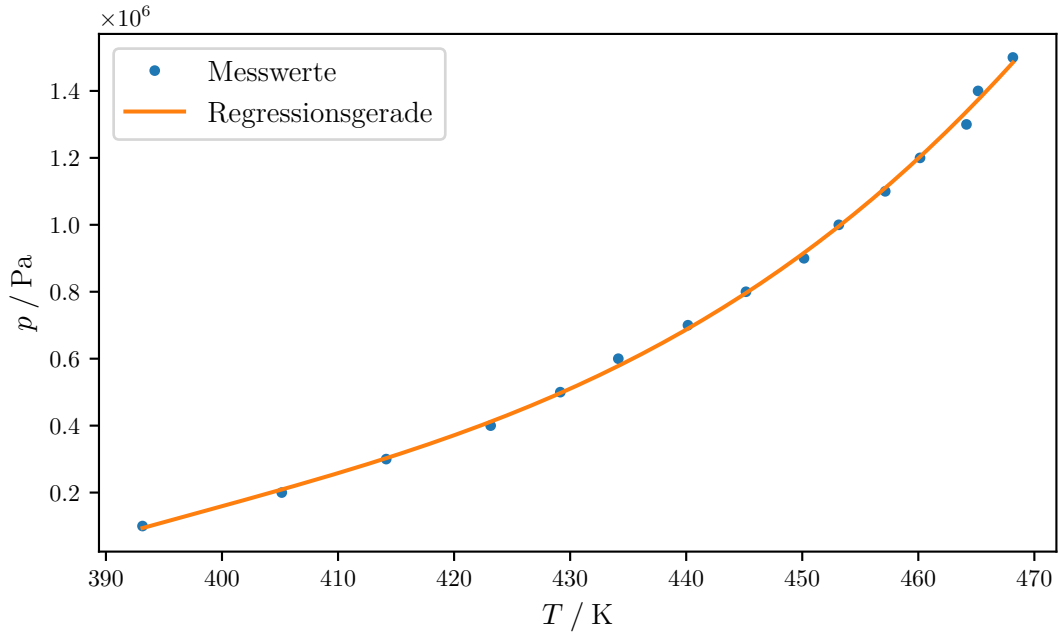
Zunächst werden die Messwerte wieder, wie im Kapitel davor, in eine Abbildung 6 eingetragen und mit einer Funktion gefittet. Diese ist jedoch vom Grad 3, sodass der Ansatz wie folgt aussieht

$$y = kx^3 + bx^2 + cx + d,$$

wobei $y = p(T)$ und $x = T$ entspricht. Der Fit ergibt für die Werte

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

Abbildung 6: Messdaten und Fit für die Temperatur gegen den Druck



Um die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur berechnen zu können wird die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (2) nach

$$T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT} = L \quad (5)$$

umgestellt und mit der Näherung

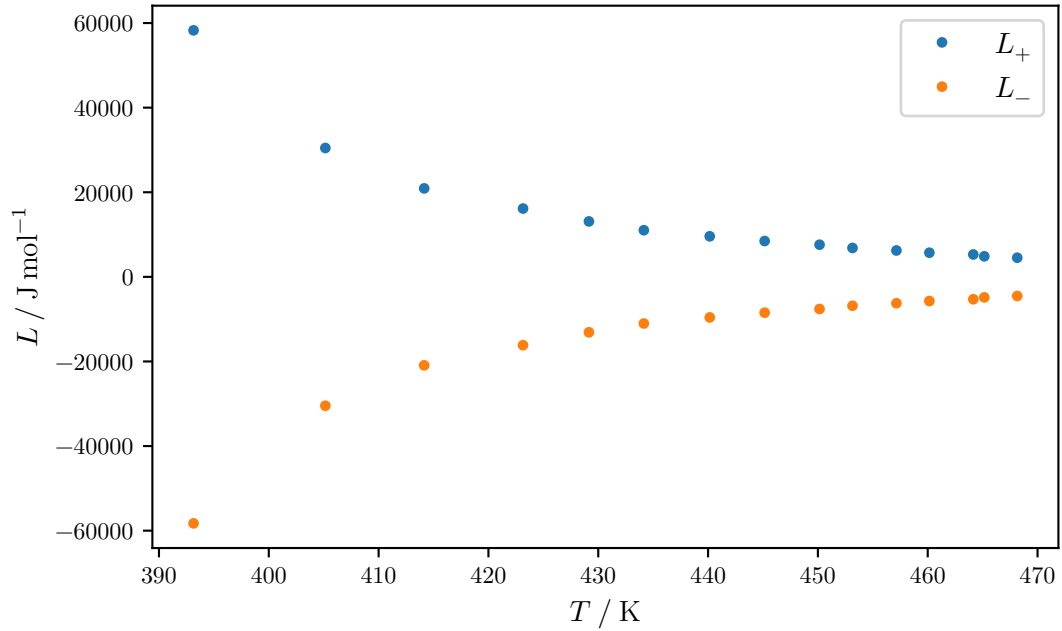
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) V = RT$$

für V_D kann die Verdampfungswärme bestimmt werden zu (V_F ist vernachlässigbar)

$$L = \left(\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} \right) (3kT^2 + 2bT + c), \quad (6)$$

mit $a = 0,9 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$. Mithilfe der 2 Formeln für L lässt sich der Zusammenhang der zwischen Temperatur und Verdampfungswärme graphisch in Abbildung 7 dargestellt.

Abbildung 7: errechnetes L_+ und L_- gegen die Temperatur



5 Diskussion

5.1 Für $p < 1 \text{ bar}$

Im Allgemeinen ist die theoretische Verdampfungswärme gegeben durch

Tabelle 3: Eine Tabelle der Theoriewerte[5] für L .

$T / ^\circ\text{C}$	$L_{\text{Theorie}} / \text{J/mol}$
25	43 990
40	43 350
60	42 483
80	41 585
100	40 657
120	39 684

Diese lassen sich mitteln zu 41 958,17 J/mol. Mithilfe der Formel

$$\Delta p = \left| \frac{f - g}{f} \right|,$$

wobei p die Prozentuale Abweichung darstellt und f und g jeweilige Zahlenwerte dessen Abweichungen zu einander untersucht werden sollen. Somit besitzt das gemessene L eine Abweichung von 33,26 %.

Ein Grund für den Fehler kann an Messungenauigkeiten des Theromstats, sowie der schlechten Ablesbarkeit liegen, zum anderen daran, dass nicht die Werte gleichzeitig abgelesen wurden, sondern hintereinander und somit, besonders am Anfang der Messreihe als die Temperatur schnell anstieg, ebenfalls eine Fehler erzeugt wird. Weitere Gründe für die Abweichungen könnten Undichtigkeiten im Versuchsaufbau sein.

Literatur

- [1] 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/>.
- [2] 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/>.
- [3] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [4] *Literaturwert für Gaskonstante*. URL: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> (besucht am 26.06.2021).
- [5] *Literaturwert für Verdampfungswärme*. URL: <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Verdampfungsw%C3%A4rme> (besucht am 26.06.2021).
- [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] *Versuchsanleitung zu Versuch V203*. Fakultät Phyik, TU Dortmund. 2021.