

V203: Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Simon Schulte
simon.schulte@udo.edu

Tim Sedlaczek
tim.sedlaczek@udo.edu

Durchführung: 29.11.2016
Abgabe: 06.11.2016

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
3.1 Versuchsaufbau	5
3.2 Versuchsdurchführung	6
4 Auswertung	7
4.1 Fehlerrechnung	7
4.2 Messwerte	7
4.3 Messung unter 1 bar	9
4.4 Messung über 1 bar	10
5 Diskussion	15
Literatur	15

1 Zielsetzung

In dem Versuch soll die Dampfdruckkurve von Wasser aufgenommen werden. Daraus wird dann die Verdampfungswärme L errechnet. Außerdem wird die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bestimmt.

2 Theorie

Die drei Aggregatzustände von Wasser sind nicht absolut fest. So ist es bei 0°C möglich, dass Wasser alle drei Aggregatzustände annimmt, also sowohl fest, flüssig als auch gasförmig ist. Wenn man nun die Temperatur von Wasser ändert und ein Inertialsystem erzeugt, in welchem man den Druck variieren kann, ändert sich das Zustandsdiagramm von Wasser. In der Abbildung 1 zu sehen ist das qualitative Zustandsdiagramm von Wasser.

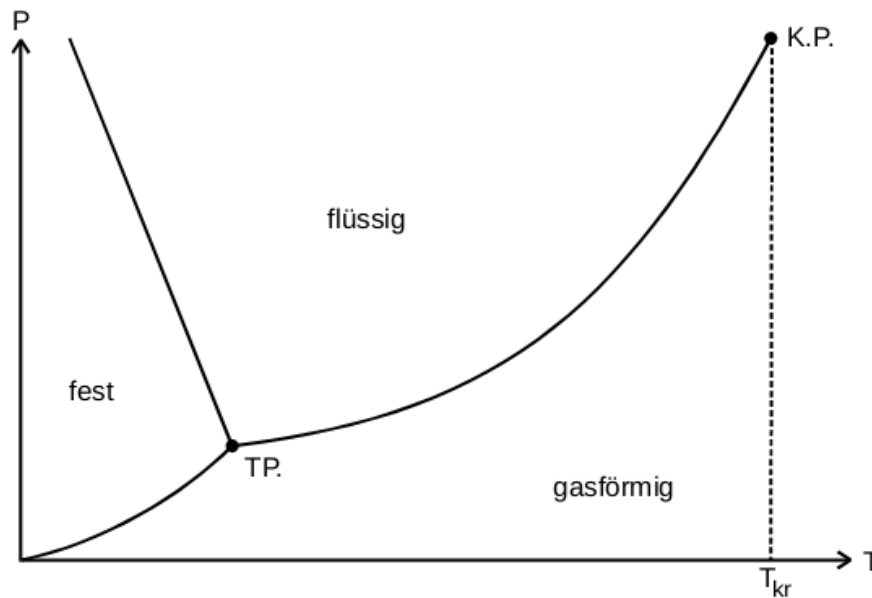


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser [TuD16]

Die Kurve von dem Punkt TP. zu K.P. nennt sich Dampfdruckkurve. Auf dieser existieren zwei Aggregatzustände gleichzeitig, in diesem Fall flüssig und gasförmig. Beim kritischen Punkt (K.P.) existiert kein Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase mehr. Der Verlauf dieser Kurve wird durch die Verdampfungswärme L festgelegt.

Um die Dampfdruckkurve eines Stoffes zu berechnen, nutzt man die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

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

V_D , V_F und L sind Funktionen der Temperatur. T ist die Temperatur selbst und p ist der Druck. Da bei der Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung V_D , V_F und

L mitunter sehr kompliziert werden können, nähert man diese folgendermaßen: V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar, V_D gehorcht der idealen Gasgleichung

$$V_D(p, T) = R \frac{T}{p} \quad (2)$$

und L ist druck- und temperaturunabhängig. Dadurch ergibt sich für Gleichung (1)

$$\frac{R}{p} dp = \frac{L}{T^2} dT \quad (3)$$

Wenn man dies nun integriert ergibt sich

$$\ln(p) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (4)$$

wobei p der Druck ist, R die allgemeine Gaskonstante und L die Verdampfungswärme. Die Allgemeine Gasgleichung ist gegeben durch:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5)$$

Dabei ist n die Stoffmenge in mol.

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Die Apparatur für die Messungen im Druckbereich $p \leq 1$ bar ist wie in Abbildung 2 aufgebaut. Ein elektrisch beheizbarer Mehrhalskolben, gefüllt mit etwas Wasser, ist über einen Rückflusskühler und eine Woulfsche Flasche mit einem Barometer und einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Der Rückflusskühler schützt das Barometer vor Feuchtigkeit, indem aufsteigender Wasserdampf an ihm kondensieren kann. Die Woulfsche Flasche schützt die Apparatur vor versehentlichem Eindringen kalten Wassers durch die Wasserstrahlpumpe.

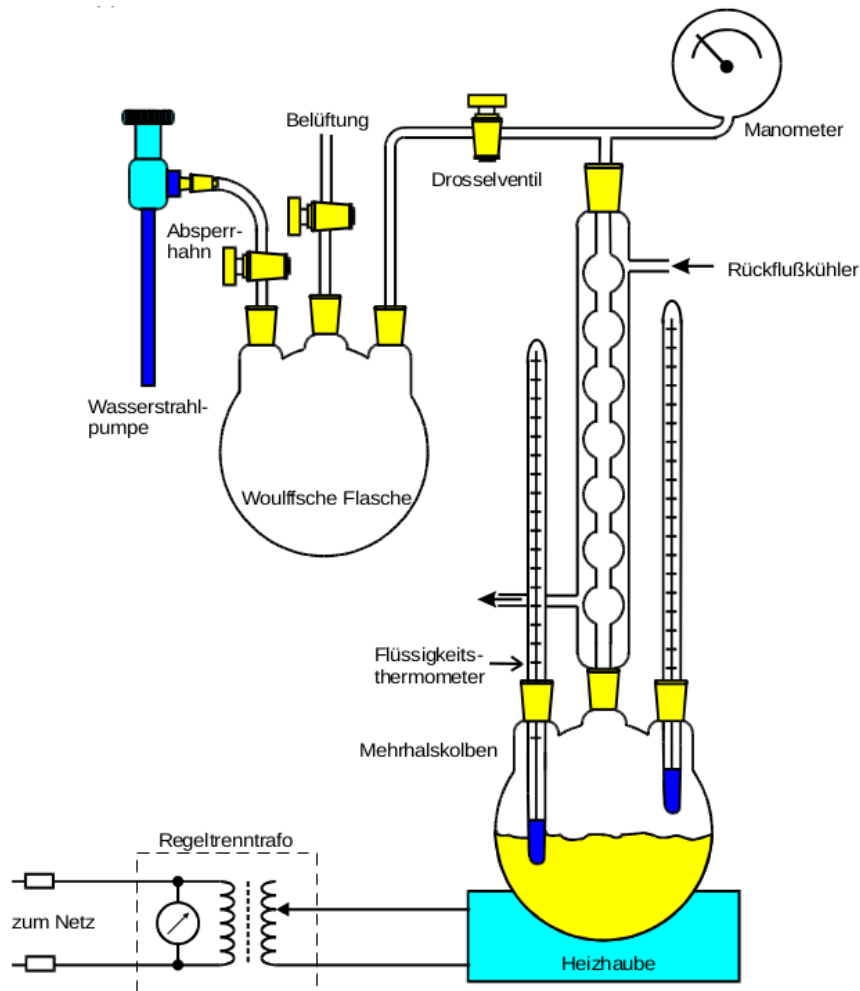


Abbildung 2: Skizze der für den Druckbereich $p \leq 1$ bar verwendeten Messapparatur [TuD16]

Die Apparatur für die Messungen im Druckbereich $1 < p \leq 15$ bar ist wie in Abbildung 3 aufgebaut. Die Wasserprobe befindet sich hierbei in einem Stahlzylinder, der, ebenfalls elektrisch beheizt, weitaus höheren Drücken standhält. Dieser ist über ein U-Rohr mit einem Drucksensor verbunden, welcher durch eine kleine Kühlschale mit Wasser vor dem Überhitzen geschützt wird. Wie im ersten Aufbau ist auch hier ein Thermometer in direkter Nähe zur Probe angebracht, wobei allerdings nun mit einem digitalen Thermometer gearbeitet wird.

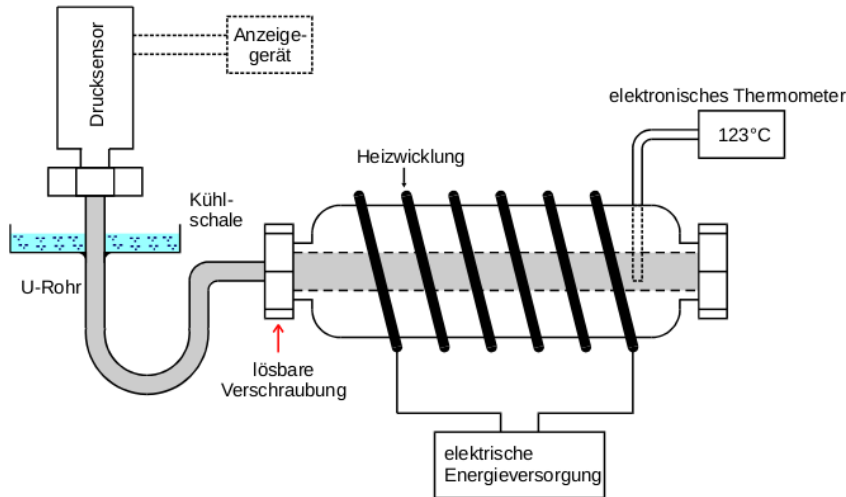


Abbildung 3: Skizze der für den Druckbereich $1 < p \leq 15$ bar verwendeten Messapparatur [TuD16]

3.2 Versuchsdurchführung

Das Experiment besteht aus zwei Teilversuchen. Im ersten Versuch wird die Dampfdruckkurve von Wasser im Druckbereich zwischen 85 und 1000 mbar ermittelt. Zunächst wird mithilfe der Wasserstrahlpumpe die Glasapparatur evakuiert und der Innendruck somit soweit wie möglich gesenkt. Danach werden alle Ventile geschlossen, der Rückflusskühler und die Heizhaube werden eingeschaltet. Über das Thermometer, welches sich in der Dampfphase oberhalb des Wassers befindet und das Barometer lassen sich, bei eingeschalteter Heizhaube, laufend Wertepaare von Temperatur und Druck aufnehmen. Dabei wird in 5 mbar Schritten zwischen 85 mbar und 200 mbar gemessen und in 50 mbar Schritten zwischen 200 mbar und 1000 mbar gemessen.

Wie im ersten Versuchsabschnitt wird die Probe beim zweiten Versuch kontinuierlich erhitzt, wobei Temperatur- und Druckverlauf protokolliert werden. Gemessen wird nun im Druckbereich zwischen 1 bar und 15 bar.

4 Auswertung

4.1 Fehlerrechnung

Die in der Auswertung verwendeten Mittelwerte mehrfach gemessener Größen sind gemäß der Gleichung

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

bestimmt. Die Standardabweichung des Mittelwertes ergibt sich dabei zu

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (7)$$

Resultiert eine Größe über eine Gleichung aus zwei anderen fehlerbehafteten Größen, so berechnet sich der Gesamtfehler nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt{\left(\frac{df}{dx_1} \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{df}{dx_2} \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{df}{dx_n} \Delta x_n\right)^2}. \quad (8)$$

4.2 Messwerte

Für die beiden Versuche wurden die in Tabelle 1 stehenden Werte gemessen. Außerdem wurden die folgenden Werte für die Allgemeine Gaskonstante R [Che16a] und die Avogadro-Konstante [Che16b] N_A verwendet:

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (9)$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (10)$$

Tabelle 1: Messwerte.

Versuch 1 bis 1 bar	Versuch 2 über 1 bar
p / bar	$T / ^\circ\text{C}$
0,085	22,5
0,090	23,0
0,095	24,5
0,100	26,0
0,105	27,5
0,110	29,5
0,115	31,0
0,120	32,5
0,125	34,0
0,130	36,0
0,135	38,0
0,140	40,0
0,145	41,5
0,150	43,0
0,155	44,5
0,160	46,0
0,175	49,5
0,180	51,0
0,185	52,0
0,190	53,0
0,195	53,5
0,200	54,5
0,250	63,0
0,300	69,0
0,350	72,5
0,400	76,0
0,450	78,5
0,500	81,5
0,550	84,0
0,600	86,0
0,650	88,0
0,700	90,0
0,750	92,0
0,800	93,5
0,850	95,5
0,900	97,0
0,950	98,5
1,000	100,0

4.3 Messung unter 1 bar

Zunächst soll der Logarithmus des Druckverhältnisses $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ gegen die reziproke Temperatur $\frac{1}{T}$ aufgetragen werden. Dazu wird dann eine Ausgleichsgerade bestimmt und diese über einen Koeffizientenvergleich mit Formel (4) verglichen, um L zu bestimmen.

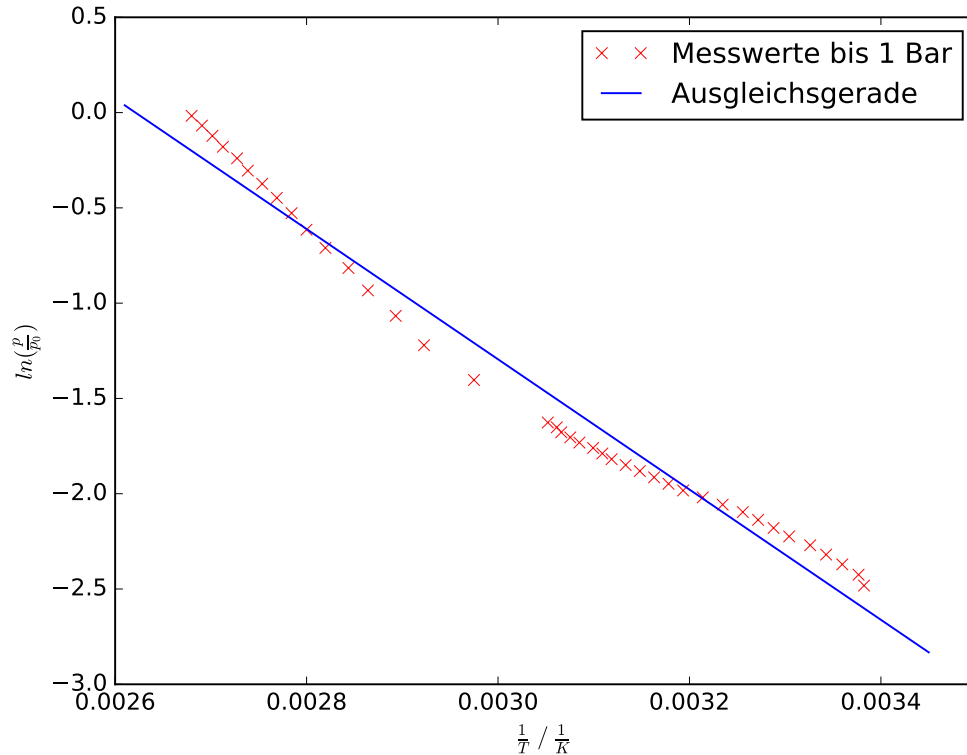


Abbildung 4: Graph der gemessenen Werte von $\ln(p)$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$, mit Ausgleichsgerade.

Als Steigung erhält man $m = -3417 \pm 86$ und als Y-Achsenabschnitt $b = 9,0 \pm 0,3$. Anhand von Formel (4) folgt für m

$$m = -\frac{L}{R} \quad (11)$$

und damit erhält man $L = (2,84 \pm 0,07) \cdot 10^4 \text{ J/mol}$.

Nun soll L_a abgeschätzt werden. Das ist die Energiemenge, die nötig ist um ein mol des Stoffes von flüssig zu gasförmig übergehen zu lassen. Also die Arbeit, um das Volumen entsprechend auszudehnen ($W = p \cdot V$). So kann L_a mit der Allgemeinen Gasgleichung

abgeschätzt werden. Dies soll nun für eine Temperatur von 373 K getan werden.

$$L_a = pV = R \cdot T = 3101,122 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (12)$$

Um die molekularen Anziehungskräfte bei der Verdampfung zu überwinden ist die Arbeit L_i nötig. Diese bestimmt man indem man L_a von L abzieht.

$$L_i = L - L_a = (25\,311 \pm 718) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (13)$$

Das Ergebnis wird durch die Avogadro-Konstante N_A [Che16b] geteilt und in Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) angegeben.

$$L_i = (0,262 \pm 0,007) \text{ eV} \quad (14)$$

4.4 Messung über 1 bar

Anhand dieser Messung soll die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme untersucht werden. Dazu wird Formel (1) nach L umgeformt.

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT} \quad (15)$$

Um die Ableitung $\frac{dp}{dT}$ zu bestimmen, wird zunächst zu den Wertepaaren ein Ausgleichspolynom 4. Grades bestimmt, wie in dem Graphen 5 zu sehen ist.

Das Polynom hat dabei die Form:

$$p(T) = a \cdot T^4 + b \cdot T^3 + c \cdot T^2 + d \cdot T + e \quad (16)$$

Beim Fit mittels Python erhält man dann diese Parameter:

$$a = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \frac{\text{bar}}{\text{K}^4} \quad (17)$$

$$b = (-0,0048 \pm 0,0006) \frac{\text{bar}}{\text{K}^3} \quad (18)$$

$$c = (3,1 \pm 0,4) \frac{\text{bar}}{\text{K}^2} \quad (19)$$

$$d = (-871 \pm 117) \frac{\text{bar}}{\text{K}} \quad (20)$$

$$e = (92\,592 \pm 12\,601) \text{ bar} \quad (21)$$

Das Polynom ist dann nach T abzuleiten.

$$\frac{dp}{dT} = 4a \cdot T^3 + 3b \cdot T^2 + 2c \cdot T + d \quad (22)$$

V_F kann immernoch vernachlässigt werden, doch V_D lässt sich nicht mehr mit der Allgemeinen Gasgleichung berechnen. Stattdessen verwendet man als Näherung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \quad \text{mit} \quad a = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \quad (23)$$

$$V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}} \quad (24)$$

Durch Einsetzen erhält man dann eine Formel für $L(T)$:

$$L(T) = \frac{T}{p} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - ap} \right) \frac{dp}{dT} \quad (25)$$

Die Verläufe von $L(T)$ sind in den Graphen 6 und 7 dargestellt.

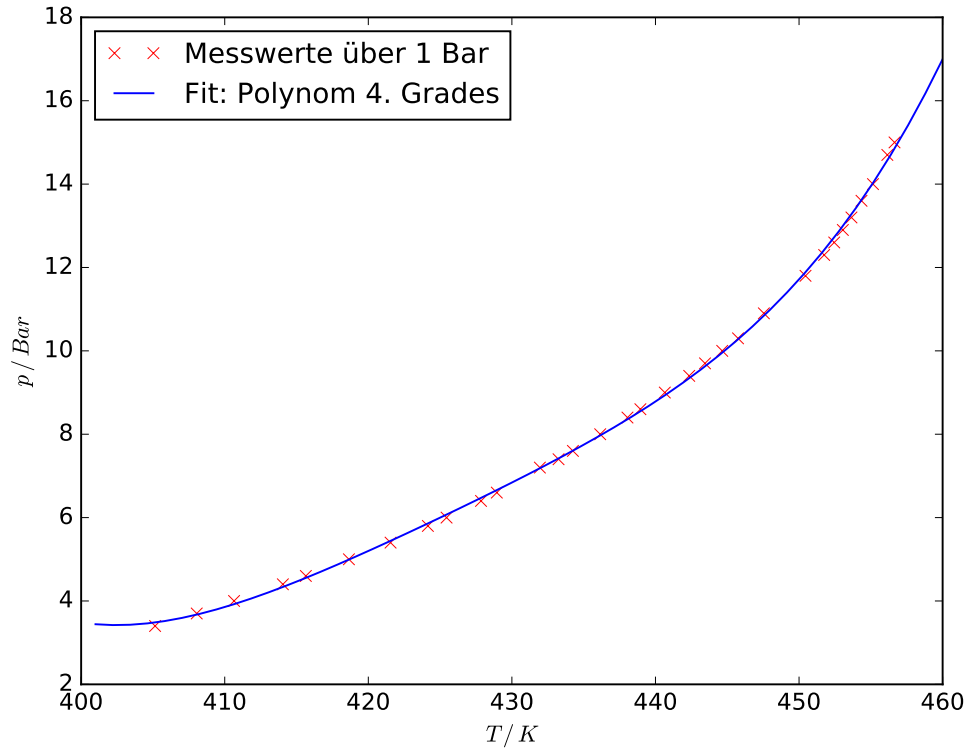


Abbildung 5: Gemessene Werte von p in Abhängigkeit von der Temperatur T

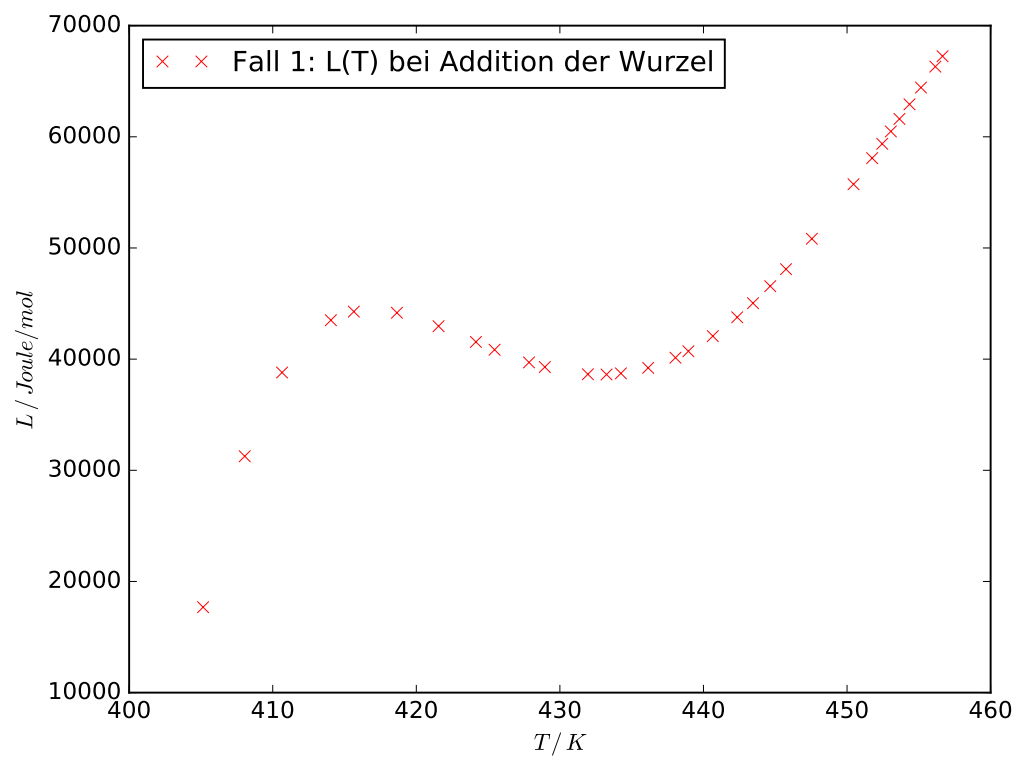


Abbildung 6: Verlauf von $L(T)$ bei Addition der Wurzel

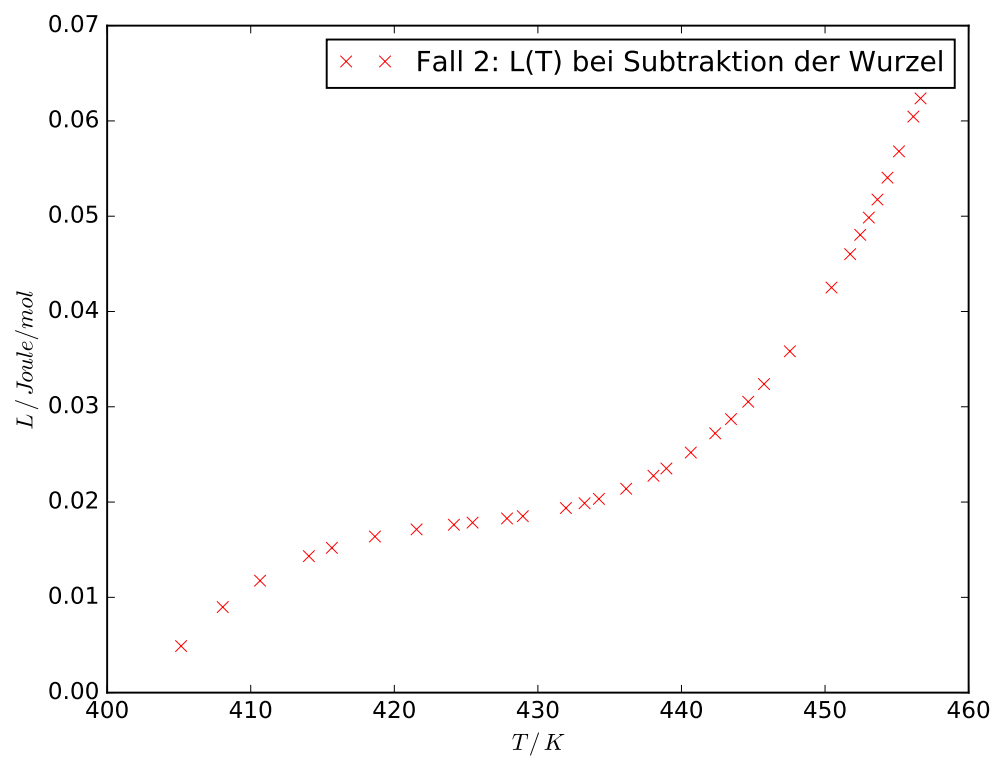


Abbildung 7: Verlauf von $L(T)$ bei Subtraktion der Wurzel

Tabelle 2: Werte von $L(T)$ für die gemessenen Temperaturen.

Bei Addition der Wurzel $L(T) / \text{J/mol}$	Bei Subtraktion der Wurzel $L(T) / \text{mJ/mol}$	$T / ^\circ\text{C}$
17 686	4,89	132,0
31 264	8,98	134,9
38 795	11,75	137,5
43 502	14,32	140,9
44 277	15,20	142,5
44 171	16,38	145,5
42 964	17,13	148,4
41 548	17,62	151,0
40 845	17,84	152,3
39 704	18,28	154,7
39 289	18,52	155,8
38 640	19,37	158,8
38 617	19,88	160,1
38 719	20,33	161,1
39 216	21,40	163,0
40 129	22,76	164,9
40 711	23,52	165,8
42 070	25,20	167,5
43 765	27,21	169,2
45 034	28,71	170,3
46 564	30,53	171,5
48 093	32,38	172,6
50 828	35,82	174,4
55 735	42,52	177,3
58 081	46,02	178,6
59 370	48,04	179,3
60 485	49,86	179,9
61 608	51,75	180,5
62 924	54,05	181,2
64 431	56,80	182,0
66 313	60,45	183,0
67 249	62,36	183,5

5 Diskussion

Als Literaturwert für die Verdampfungswärme von Wasser findet man $L_{100^\circ\text{C}} = 40,8 \text{ kJ/mol}$ [Che16d]. Somit weicht der von uns gemessene Wert um etwa $\frac{1}{3}$ nach unten ab. Physikalisch macht damit auch nur die Addition der Wurzel in (25) Sinn, wie an den Graphen zu sehen ist.

Auffällig ist, dass die von uns bestimmte Abhängigkeit von $L(T)$ sehr stark steigt, obwohl die Verdampfungswärme beim kritischen Punkt gegen 0 laufen sollte. Das könnte aber auch daran liegen, dass der kritische Punkt für Wasser bei einer Temperatur von $647,1 \text{ K}$ und einem Druck von 221 bar liegt [Che16c] und dies nicht in dem von uns betrachteten Bereich liegt. Somit könnte es auch sein, dass sich jenes Verhalten erst bei höheren Temperaturen einstellt. Ein weiterer Faktor ist, dass die Wasserstrahlpumpe beim ersten Versuch nur in der Lage war den Druck auf etwa 80 mbar zu senken. Möglicherweise war die Apparatur auch etwas undicht. Beim zweiten Versuch stieg die Temperatur sehr schnell, weshalb sich möglicherweise das Gleichgewicht erst verspätet eingestellt hat. Außerdem war damit das Ablesen etwas schwieriger.

Literatur

- [Che16a] Chemgapedia.de. *Ideales Gas-Chemgapedia, Die allgemeine Gaskonstante*. 5. Dez. 2016. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/thermodyn/einfuehrung/ideales_gas.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/thermodyn/einfuehrung/allg_gaskonst.vscml.html.
- [Che16b] Chemie.de. *Avogadro-Konstante*. 5. Dez. 2016. URL: <http://www.chemie.de/lexikon/Avogadro-Konstante.html>.
- [Che16c] Chemie.de. *Kritischer Punkt (Thermodynamik)*. 5. Dez. 2016. URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Kritischer_Punkt_\(Thermodynamik\).html](http://www.chemie.de/lexikon/Kritischer_Punkt_(Thermodynamik).html).
- [Che16d] Chemie.de. *Wasser (Stoffdaten)*. 5. Dez. 2016. URL: [http://www.chemie.de/lexikon/Wasser_\(Stoffdaten\).html](http://www.chemie.de/lexikon/Wasser_(Stoffdaten).html).
- [Gru16] Grund-Wissen.de. *Die allgemeine Gasgleichung*. 2. Dez. 2016. URL: <http://grund-wissen.de/physik/waermelehre/allgemeine-gasgleichung.html>.
- [TuD16] Tu-Dortmund. *Versuch 203: Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*. 2. Dez. 2016. URL: <http://129.217.224.2/HOME PAGE/PHYSIKER/BACHELOR/AP/SKRIPT/V203.pdf>.