

VERSUCH NUMMER V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Ksenia Klassen
ksenia.klassen@udo.edu

Dag-Björn Hering
dag.hering@udo.edu

Durchführung: 12.01.2016

Abgabe: 19.01.2016

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Herleitung der DGL für die Dampfdruckkurve	4
2	Durchführung	5
2.1	Messung unter 1 bar.	5
2.2	Messung über 1 bar.	7
3	Fehlerrechnung	7
4	Auswertung	9
4.1	Messung bei einem Druck unter 1 bar	9
4.2	Messung bei einem Druck über 1 bar	11
5	Diskussion	16
	Literatur	16

1 Theorie

Ein Stoff kann in drei verschiedenen Phasen, auch Aggregatzustände genannt, vorliegen. Wie in der Zustandsdiagramm (Abb:1) zu sehen, können in den abgegrenzten Bereichen alle zugehörigen p - und T -Werte angenommen werden, die Linien beschreiben die Übergänge der einzelnen Phasen. Auf den Linien existieren zwei Phasen nebeneinander. In diesem Versuch wird sich mit der Dampfdruckkurve beschäftigt, diese liegt zwischen dem Tiefpunkt TP . und dem kritischen Punkt $K.P.$.

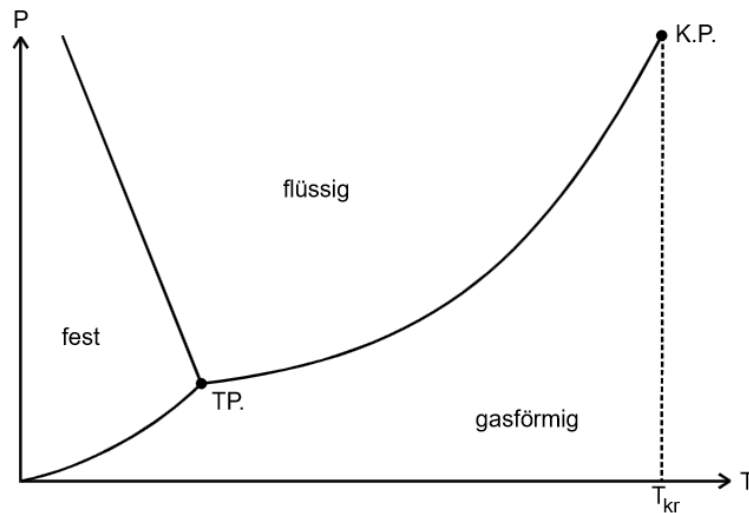


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm von Wasser.

Die Form dieser Kurve ist durch die Verdampfungswärme L bestimmt. Diese ist die benötigte Wärmemenge um ein Mol einer Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur umzuwandeln. Die Größe L ist temperaturabhängig, kann aber im rot markierten Bereich als konstant angesehen werden. Beim Umwandlungsvorgang verlassen die Moleküle, die nach der Maxwellwellschen Geschwindigkeitsverteilung maximale kinetische Energie besitzen, die Flüssigkeitsoberfläche und gehen über in die gasförmige Phase. Um die Energie aufzubringen, die benötigt wird, um die Bindungskräfte zu überwinden, muss entweder Energie von außen zugeführt werden oder der Flüssigkeit Wärme entzogen werden. Die entzogene Wärme wird bei der Kondensation des Gases wieder frei. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, es kehrt ebenso viel Flüssigkeit bei der Kondensation ins System zurück wie auch verdampft wird. In dem Gleichgewichtszustand herrscht der sogenannte Sättigungsdruck. Der Sättigungsdruck ist nicht abhängig vom Volumen des Gasraumes, daher lässt sich dieser nicht durch die ideale Gasgleichung beschreiben:

$$\rho V = RT \quad (1)$$

mit R als allgemeine Gaskonstante.

1.1 Herleitung der DGL für die Dampfdruckkurve

Um die Dampfdruckkurve zu ermitteln, wird der reversible Kreisprozess der Verdampfung und anschließender Kondensation zur Hilfe genommen. In Abbildung 2 ist der Kreisprozess qualitativ dargestellt.

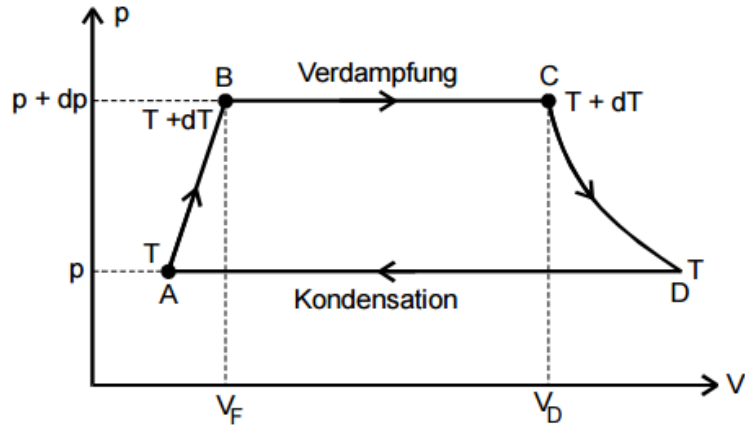


Abbildung 2: Kreisprozess im pV-Diagramm.

Ein Mol einer Flüssigkeit wird um die Temperatur dT erwärmt, es steigt ebenfalls der Druck um dp und das Volumen auf V_F . Dies entspricht dem Übergang $A \rightarrow B$. Beim Übergang $B \rightarrow C$ geht die Wassermenge, nach Zufuhr der Verdampfungswärme, isobar und isotherm in Gas über, dabei erweitert sich das Volumen auf V_D . Im Übergang $C \rightarrow D$ kühlt sich der Dampf um dT ab und der Druck fällt ebenfalls zurück auf p . Im letzten Übergang $D \rightarrow A$ wird die Verdampfungswärme wieder freigesetzt, die Wassermenge kondensiert isobar und isotherm. Die geleistete Arbeit wird mit der gesamten Wärmeenergie des Prozesses gleichgesetzt, es ergibt sich folgende Gleichung:

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. \quad (2)$$

Hier beschreiben C_F und C_V die Molwärmen im flüssigen und gasförmigen Zustand und V_F und V_D die Volumina von Flüssigkeit und Dampf. Mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (3)$$

und weiteren Umformungen ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (4)$$

Die Integration der Clausius-Clapeyronsche Gleichung erweist sich als schwierig, weil V_D , V_F und L komplizierte Funktionen der Temperatur sein können. Liegt die Temperatur

T weit unter der kritischen Temperatur T_{Kr} , so greifen die Annahmen, dass V_{F} gegen über V_{D} vernachlässigbar ist, für V_{D} die ideale Gasgleichung gilt und L Druck- und Temperaturunabhängig ist. Mit den Annahmen und Integration gilt nach umformungen:

$$p = p_0 \exp \left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} \right). \quad (5)$$

2 Durchführung

2.1 Messung unter 1 bar.

Der Aufbau der Apparatur entspricht der Abbildung 3.

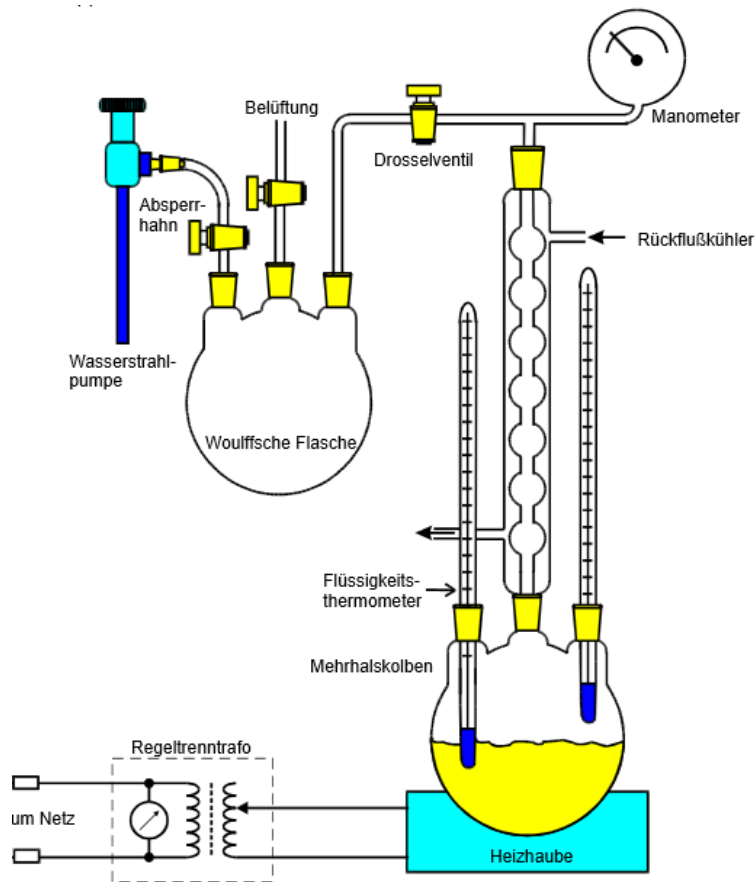


Abbildung 3: Aufbau für die Messung bis 1 bar.

Zu Beginn wird die Apparatur evakuiert, dazu wird das Belüftungsventil geschlossen und der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet. Die Wasserstrahlpumpe wird angestellt und solange angelassen bis sich ein konstanter Druck von ca. 40 mbar einstellt. Drosselventil und Absperrhahn werden wieder verschlossen und die Heizhaube angeschaltet, um das Wasser im Mehrhalskolben zu erhitzen. Die Wasserkühlung wird angestellt, um den

entstehenden Wasserdampf zu kondensieren. Es werden die Wertepaare der Temperatur und des Druckes im Gasraum aufgenommen, bis sich im Inneren ein Druck von ca. 1 bar eingestellt hat.

2.2 Messung über 1 bar.

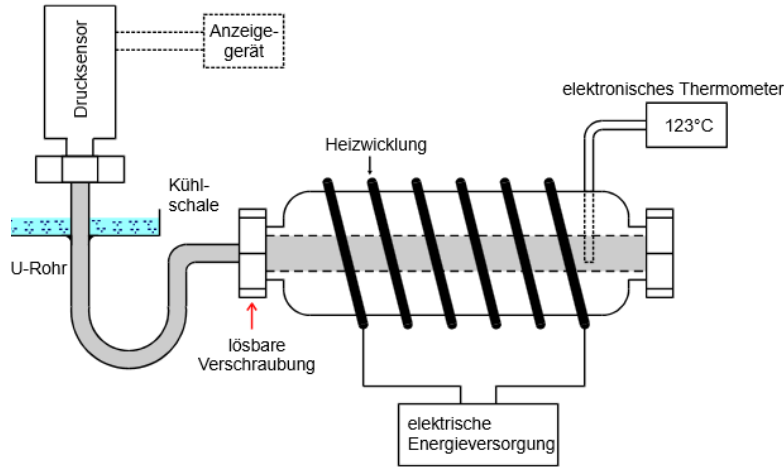


Abbildung 4: Aufbau für die Messung zwischen 1 und 15 bar.

In Abbildung 4 ist der Aufbau für die Messung dargestellt. Im Inneren der Apparatur befindet sich bereits Wasser. Die Kühlschale wird mit Wasser aufgefüllt und das Heizelement eingeschaltet. Temperatur und entsprechender Druck werden notiert bis ein Druck von ungefähr 15 bar erreicht wird.

3 Fehlerrechnung

Die Mittelwerte bestimmen sich in der Auswertung nach:

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

Für die Standardabweichung ergibt sich:

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (v_j - \bar{v}_i)^2} \quad (7)$$

mit v_j mit $j = 1, \dots, n$ als Wert mit zufällig behafteten Fehlern.

Diese werden mit Hilfe von Numpy 1.9.2, einer Erweiterung von Python 3.2.0, berechnet. Die Fehlerfortpflanzung wird mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet (9).

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \Delta x_j \right)^2}. \quad (8)$$

Diese wird von der Erweiterung Uncertainties 2.4.6.1 von Python 3.2.0 übernommen. Desweiteren wird in der Auswertung Lineare Regression benutzt, um die Konstanten A

und B aus einer Gleichung der Form

$$y(x) = A + B \cdot x \quad (9)$$

zu berechnen. B errechnet sich hierbei aus der Formel

$$B = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}. \quad (10)$$

und A durch die Gleichung

$$A = \bar{y} - B \cdot \bar{x}. \quad (11)$$

$$A = \bar{y} - B \cdot \bar{x}. \quad (12)$$

Die Ungenauigkeit von A und B ergibt sich aus der mittleren Streuung:

$$(13)$$

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - A - B \cdot x_i)^2}. \quad (14)$$

Für die Ungenauigkeit von B gilt:

$$(15)$$

$$s_B = s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N \cdot (\overline{x^2} - (\bar{x})^2)}}. \quad (16)$$

Für die Ungenauigkeit von A gilt:

$$(17)$$

$$s_A = s_B \cdot \sqrt{\overline{x^2}}. \quad (18)$$

Für die Lineare Regression wird die Erweiterung Scipy 0.15.1 für Python 3.2.0 benutzt. Abweichungen von den Theoriewerten werden mit der Formel

$$a = \frac{|a_{\text{gemessen}} - a_{\text{theorie}}|}{a_{\text{theorie}}} \quad (19)$$

berechnet.

4 Auswertung

4.1 Messung bei einem Druck unter 1 bar

In der Tabelle 1 sind die gemessenen Werte von der Temperatur des Gases und der Druck von der ersten Messung, die mit dem Versuchsaufbau aus dem Kapitel 2.1 durchgeführt wurde, aufgetragen. Der Umgebungsdruck¹ beträgt:

$$p_0 = 1\text{bar.}$$

Tabelle 1: Messwerte die mit Hilfe des Gerätes aus der Abbildung 3 gemessen wurden, bei einem Druck unter 1 bar.

Temperatur des Gas T_g/K	Druck p/bar
307,15	0,080
312,15	0,105
320,15	0,132
321,65	0,140
323,65	0,150
328,15	0,170
330,15	0,180
333,15	0,200
338,15	0,250
342,15	0,300
346,15	0,350
349,15	0,400
352,15	0,450
354,65	0,500
357,15	0,550
359,15	0,600
361,15	0,650
363,15	0,700
365,15	0,750

Werden diese nun in der Form $\log(p/p_0)$ in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen, lässt sich mit Hilfe der Linearen Regression eine Ausgleichsgrade bestimmen. Dies ist in der Abbildung 5 dargestellt.

¹Dieser Wert wurde bei der Messung vergessen zu messen und wird hier nur als 1 bar angenommen.

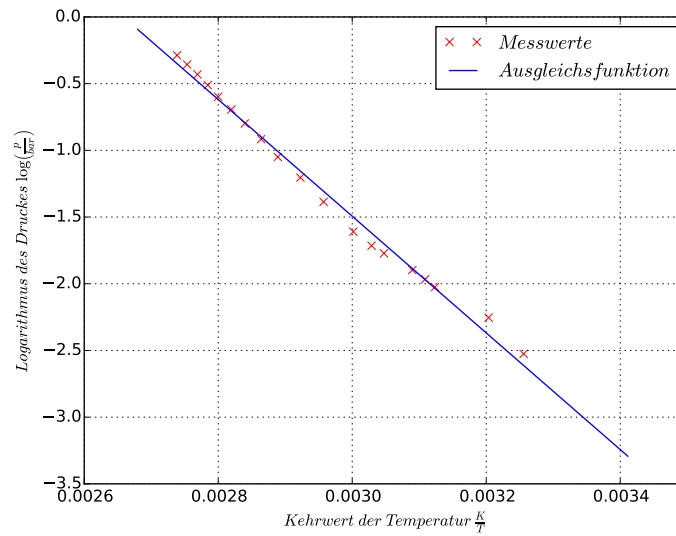


Abbildung 5: Messwerte aus Tabelle 1 die in der Form $1/T_g$ nach $\log(p/p_0)$ aufgetragen sind.

Aus der Linearen Regression ergibt sich für die Parameter:

$$A = 11,63$$

$$B = -4373,84 \text{ K}^{-1}$$

Die Formel (5) wird wie folgt verändert:

$$\log(p) = \log(p_0) \left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} \right). \quad (20)$$

$$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (21)$$

Somit gilt für die aus der Linearen Regression berechneten Steigung:

$$b = -\frac{L}{R} \quad (22)$$

und durch umstellen der Gleichung ergibt sich:

$$L = -b \cdot R. \quad (23)$$

$$(24)$$

Somit ergibt sich für die Verdampfungswärme

$$L = (36,4 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}.$$

als Literaturwert[2] wird die Verdampfungswärme bei 100 °C und Normaldruck verwendet.

$$L_{\text{Lit}} = 40,66 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Somit weicht der gemessene Wert vom dem Literaturwert nach der Formel (20) um

$$a = 18,6 \%$$

ab. Nun soll die innere Verdampfungswärme L_i über den Zusammenhang

$$L_i = L - L_a \tag{25}$$

bestimmt werden. Hierbei wird mit Hilfe der Allgemeinen Gasgleichung die äußere Verdampfungswärme L_a für $T = 373 \text{ K}$ abgeschätzt:

$$\begin{aligned} L_a &= W = p \cdot V = R \cdot T \\ L_a &= 3,1 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dieses wird nun zusammen mit dem berechneten L in die Gleichung (26) eingesetzt und es ergibt sich ein L_i von:

$$L_i = (33,3 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Für die innere Energie pro Molekül wird das Ergebnis durch die Avogadrokonstante dividiert und in eV umgewandelt. Somit beträgt L_i :

$$L_i = (0,345 \pm 0,008) \text{ eV}$$

4.2 Messung bei einem Druck über 1 bar

Bei dieser Messung ergeben sich die in Tabelle 4 aufgelisteten Messwerte für T_g und p .

Tabelle 2: Messwerte die mit Hilfe des Gerätes aus der Abbildung 4 gemessen wurden, bei einem Druck über 1 bar.

Temperatur des Gas T_g/K	Druck p/bar
295,15	1,00
304,05	1,04
316,45	1,12
323,15	1,18
333,15	1,29
344,65	1,47
353,15	1,65
363,15	1,93
373,15	2,32
383,15	2,84
393,15	3,51
403,15	4,37
413,15	5,47
423,15	6,80
433,95	8,63
443,15	10,5
453,15	13,0
463,15	16,0
472,15	19,4

Es wird p gegen T_g aufgetragen, wie in Abbildung 6 zusehen, und an die Messwerte wird ein Polynom der Form

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

angenähert. Die Konstanten des Polynoms werden mit scipy eine Erweiterung von Python ausgerechnet. Als Konstanten gegeben sich somit

$$\begin{aligned} a &= 0,0000058, \\ b &= -0,0057451, \\ c &= 1,9074059, \\ d &= -210,6931553. \end{aligned}$$

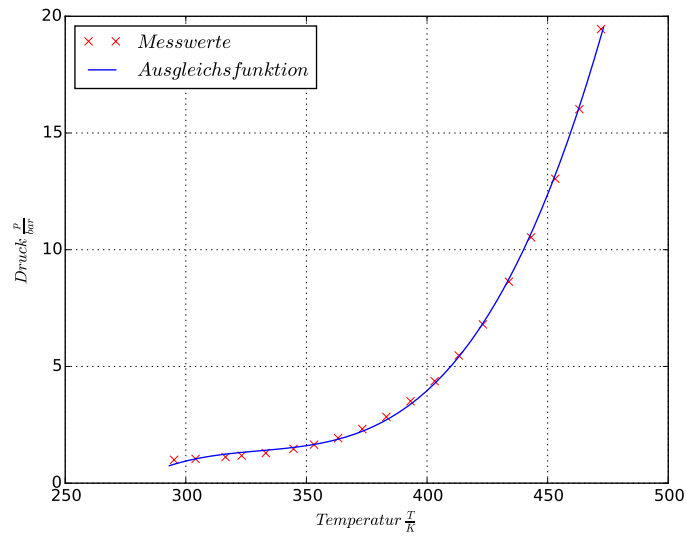


Abbildung 6: Messwerte aus Tabelle 4 die in der Form T_g nach p aufgetragen sind .

Um die Verdampfungswärme L zu berechnen, wird wieder die Clausius-Clapeyronsche Gleichung verwendet. Bei der Messung wird der Punkt überschritten bei dem L als konstant angenommen werden kann, deshalb kann keine lineare Regression durchgeführt werden. Trotzdem kann, wie schon bei der Messung unter einem Bar, V_F gegen über V_D vernachlässigt werden. Jedoch gilt für V_D nicht mehr die Allgemeine Gasgleichung sondern die Näherung:

$$\left(p + \frac{a}{V_D^2}\right) \cdot V_D = R \cdot T \quad \text{mit } a = 0,9 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}. \quad (26)$$

Diese Näherung nach V_D umgestellt ergibt:

$$V_{D\pm} = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p}\right)^2 - a}. \quad (27)$$

wobei nun zwischen V_{D+} und V_{D-} unterschieden werden muss. Wird nun die Clausius-Clapeyronsche Gleichung nach L umgestellt, ergibt sich:

$$L = V_{D\pm} \cdot \frac{\delta p}{\delta T} \cdot T. \quad (28)$$

Für die Gleichung muss folglich noch die Ableitung von p bestimmt werden:

$$p'(T) = 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c. \quad (29)$$

Nun wird alles in die Gleichung (29) eingesetzt und es ergeben sich zwei Gleichungen für die Verdampfungswärme:

$$L_- = \frac{RT}{2(a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)} - \sqrt{\left(\frac{RT}{2(a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)}\right)^2 - a \cdot (3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c) \cdot T} \quad (30)$$

$$L_+ = \frac{RT}{2(a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)} + \sqrt{\left(\frac{RT}{2(a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)}\right)^2 - a \cdot (3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c) \cdot T}. \quad (31)$$

Diese Gleichungen der Verdampfungswärme werden nun in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen wie in den Abbildungen 7 und 8 zusehen.

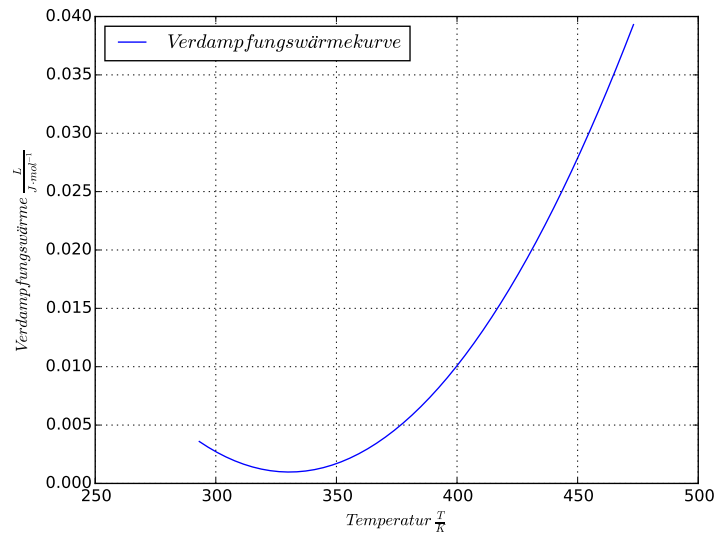


Abbildung 7: Verdampfungswärme L in Abhängigkeit von T aus der Formel (31) mit negativem Vorzeichen vor der Wurzel.

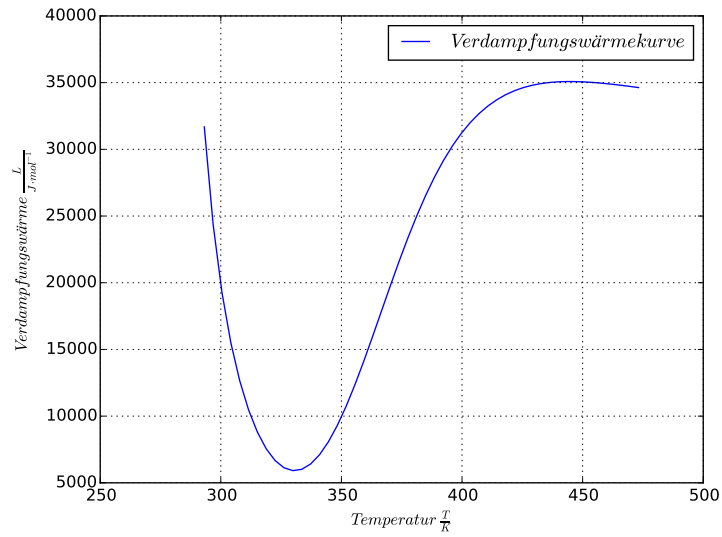


Abbildung 8: Verdampfungswärme L in Abhängigkeit von T aus der Formel (32) mit positivem Vorzeichen vor der Wurzel.

5 Diskussion

Das Ergebnis für die Verdampfungswärme von der Messung unter einem bar besitzt zwar eine Abweichung von ungefähr 18% vom Literaturwert, jedoch muss gesagt werden, dass der Literaturwert für konstanten Druck bei 100°C gilt und somit nur zur groben Überprüfung des gemessenen Wertes dient, da der Versuch unter isochoren Bedingungen durchgeführt wird. Desweiteren war die Apparatur nach der Evakuierung nicht komplett dicht, da der Druck danach direkt langsam wieder anstieg.

Bei der Messung über einem bar ergibt sich für die temperaturabhängige Verdampfungswärme zwei unterschiedliche Kurven. Aus dem Versuchsskript[1] lässt sich entnehmen, dass die Kurve der Verdampfungswärme aus der Abbildung 7 nicht der geforderten Bedingung entspricht die besagt, dass L in der Nähe der Temperatur des kritischen Punktes verschwindend klein wird und nicht wie in dem Graphen 7 stetig steigt. Diese Bedingung stimmt mit der Kurve aus der Abbildung 8 überein und somit ist die Gleichung (32) die gesuchte Abhängigkeit der Verdampfungswärme zur Temperatur.

Alles in allem kann gesagt werden, dass aus dem Versuch die Verdampfungswärme sowohl für unter einem bar und als auch für über einem bar durch den Versuch bestimmt werden kann.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuch 203 Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*. 2016.
- [2] *Eigenschaften von Wasser in Tabellen*. URL: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html (besucht am 18.01.2016).