

V 203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Felix Symma

felix.symma@tu-dortmund.de

Joel Koch

joel.koch@tu-dortmund.de

Durchführung: 07.12.2021

Abgabe: 14.12.2021

*Nicht Bestanden.
Ihr habt einen Teil der Auswertung nicht
gemacht. Ansonsten ist euer Protokoll in Ordnung.*

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielstellung	3
2 Theorie	3
3 Durchführung	5
3.1 Messung bis 1 bar	5
3.2 Messung von 1 bis 15 bar	6
4 Auswertung	7
4.1 Messung bis 1 bar	7
4.2 Messung von 1 bis 15 bar	9
5 Diskussion	11
6 Anhang	12
Literatur	15

1 Zielstellung

Ziel des Versuches ist es, den Vorgang der Phasenumwandlung von destilliertem Wasser quantitativ zu untersuchen und eine Dampfdruckkurve anzufertigen. Außerdem soll die Verdampfungswärme für destilliertes Wasser bestimmt werden. Die Erkenntnisse werden anschließend ausgewertet und mit der Theorie abgeglichen.

2 Theorie

Wasser kann die drei verschiedenen Zustände fest, flüssig und gasförmig annehmen. Mithilfe eines Zustandsdiagrammes lassen sich die Zustände qualitativ beschreiben (siehe Abbildung 1). In einem Zustandsdiagramm wird der Druck p gegen die Temperatur T aufgetragen und durch drei Kurven in drei verschiedene Teilbereiche eingeteilt. Die Grenzlinie zwischen fest und flüssig, die sogenannte Dampfdruckkurve hat eine viel geringere Steigung, als die fest-flüssig Kurve (Schmelzdruckkurve, siehe [1], S.301). Beide Kurven treffen sich im Tripelpunkt (T.P.). Im Tripelpunkt sind alle drei Phasen im Gleichgewicht koexistieren. Für Wasser liegt er bei 6,1 mbar und 0,0075 °C ([1], S.301). Innerhalb den drei Arealen hat das System zwei Freiheitsgrade (T, p). Auf der Dampfdruckkurve jedoch, ~~hat~~ ^{gilt} es nur einen Freiheitsgrad. Die Dampfdruckkurve wird im wesentlichen durch die molare Verdampfungswärme L charakterisiert.

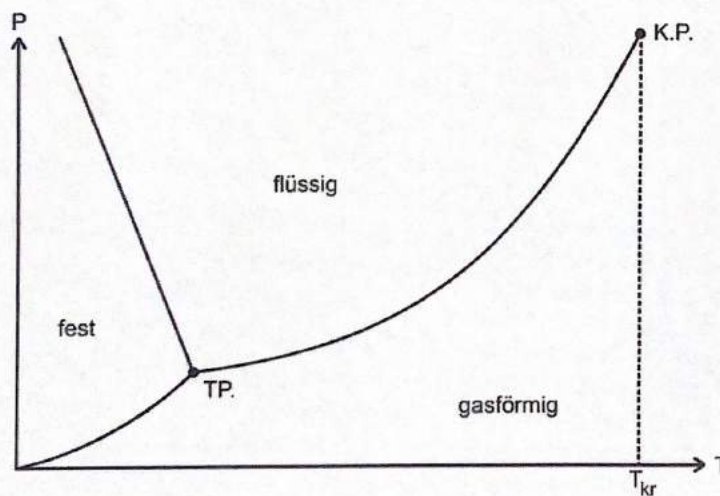


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm [2].

Wird eine Flüssigkeit in ein vollständig evakuiertes Gefäß, so so verdampft ein Teil der Flüssigkeit in den Raum oberhalb der Flüssigkeit selber. Es stellt sich nun ein charakteristischer Druck in diesem Raum, der Sättigungsdampfdruck, ein. Dieser Druck hängt nicht von dem Volumen des Gasraumes ab, da bei Änderung des Volumens ein Teil verdampft oder kondensiert, sodass das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Beim Prozess

des Verdampfens verlassen diejenigen Moleküle die Flüssigkeitsoberfläche, die die dafür nötige kinetische Energie besitzen. Sie leisten hierbei Arbeit gegen die Molekularkräfte, weshalb von außen Energie zum System hinzugeführt, oder dem Wärmevorrat entnommen werden muss. Dies führt zur Abkühlung der Flüssigkeit. Die zur Umwandlung von einem Mol Wasser zu einem Mol Dampf bei gleicher Temperatur erforderliche Energie ist die zuvor genannte molare Verdampfungswärme L [J/mol]. L ist dabei eine stoff- und temperaturabhängige Größe, die im *kritischen Punkt* (K.P.) fast vollständig verschwindet. Das System Dampf-Flüssigkeit lässt sich aufgrund des Gleichgewichtsdrucks nicht durch die allgemeine Gasgleichung

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

wobei R die allgemeine Gaskonstante ist, beschreiben. Stattdessen erhält wird einen Zusammenhang gewonnen, indem ein reversibler Kreisprozess für ein Mol eines Stoffes durchgerechnet wird, der Volumen V gegen Druck p aufträgt. Eine qualitative Darstellung ist in Abbildung 2 abgebildet.

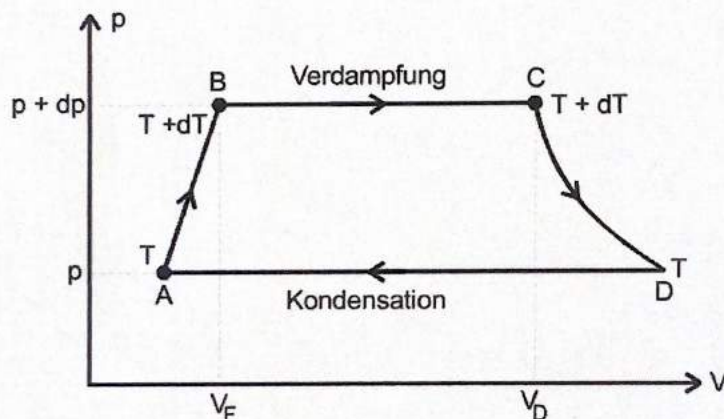


Abbildung 2: Darstellung eines Kreisprozesses im pV-Diagramm [2].

Wird dem System eine Wärmemenge dQ_{AB} zugeführt. Dadurch steigt der Druck der Flüssigkeit auf $T + dT$, der Druck auf $p + dp$ und das Volumen auf V_F (Zustand B). Ein Teil der Flüssigkeit verdampft isotherm und isobar zu einem Gas mit Volumen V_D (Zustand C). Ein Teil der Wärmeenergie wird wieder abgegeben auf T und p (Zustand D). Durch Kondensation wird der Ausgangszustand A erreicht.

Die insgesamt bei dem Kreisprozess zugeführte Wärme erhält durch Summation der einzelnen Wärmeenergien, unter Berücksichtigung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik den Ausdruck

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

Dabei entspricht C_F der Molwärme der Flüssigkeit, C_D der Molwärme des Dampfes und dL dem Unterschied der beiden Verdampfungswärmen. Durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und unter der Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung folgt für (Gleichung 2)

$$(C_F - C_D)dT + dL - \frac{LdT}{T}. \quad (3)$$

Durch Vergleichen von Gleichung (2) und Gleichung (3) ergibt sich schließlich der Ausdruck

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

Gleichung (4) wird Clausius-Clapeyronsche Gleichung genannt. Wird eine Temperatur weit unter der kritischen Temperatur T_{kritisch} beschrieben, so können die Näherungen getroffen werden, dass V_F gegenüber V_D vernachlässigbar ist und dass V_D durch die ideale Gasgleichung (1) beschrieben werden kann. Außerdem sei L druck- und temperaturunabhängig. Dadurch folgt aus Gleichung (4)

$$\frac{R}{p}dp = \frac{L}{T^2}dT.$$

Woraus durch Integration folgt

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right). \quad \checkmark \quad (5)$$

3 Durchführung

3.1 Messung bis 1 bar

Der in Abbildung 3 abgebildete Aufbau wird aufgebaut. Bevor gemessen werden kann muss zuerst mithilfe des Manometers der Luftdruck und die Temperatur in der entlüfteten Apparatur gemessen werden. Zunächst wird die Apparatur mithilfe der Wasserstrahlpumpe auf den am niedrigsten zu erreichenden Druck evakuiert. Es werden der Absperrhahn und das Drosselventil geschlossen und der Merzhalskolben mit der zu untersuchenden Substanz mithilfe der Heizhaube langsam erhitzt. Zeitgleich wird das Kühlwasser eingeschaltet, sodass die Einzelteile nicht überhitzen. Bei kontrollierter Erhitzung werden paarweise Temperatur und Druck gemessen, bis der Druck 1 bar erreicht hat.

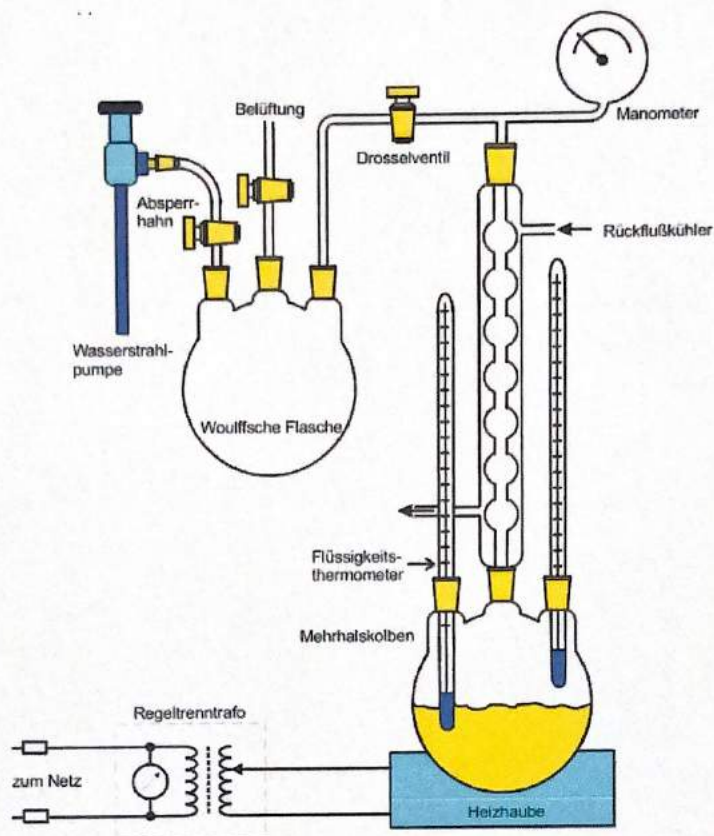


Abbildung 3: Erster Aufbau [2].

3.2 Messung von 1 bis 15 bar

Die Verschraubung am Stahlrohr wird geöffnet und der Hohlraum mit der zu untersuchenden Substanz vollständig gefüllt. Hier ist die zu untersuchende Substanz entgast und destilliertes Wasser. Die Verschraubung wird nun geschlossen. Die Apparatur wird nun nach Abbildung 4 vollständig aufgebaut und eingeschaltet. Es wird gewartet bis die Temperatur der zu untersuchenden Substanz ungefähr bei 110°C aufgeheizt wurde, da ab jetzt das Druckmessgerät anfangen wird auszuschnagen. Es wird der Sättigungsdampfdruck und die dazugehörige Siedetemperatur des Wassers paarweise gemessen. Die Werte werden jeweils bei einer Erhöhung um 1 bar aufgetragen bis 15 bar erreicht sind.

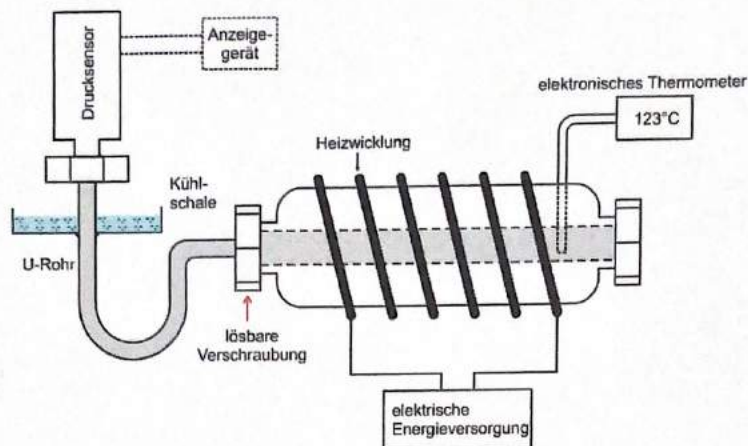


Abbildung 4: Zweiter Aufbau [2].

4 Auswertung

4.1 Messung bis 1 bar

Um die gemittelten Verdampfungswärme zu berechnen muss zuerst der Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke absolute Temperatur dargestellt werden. Die gesuchte Verdampfungswärme kann darauf folgend durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Zur Berechnung dieser wird die Relation

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} \quad \checkmark$$

benutzt, wobei hier p_0 den zu Beginn gemessenen Außendruck beschreibt. Dieser hat den Betrag

$$p_0 = 993 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

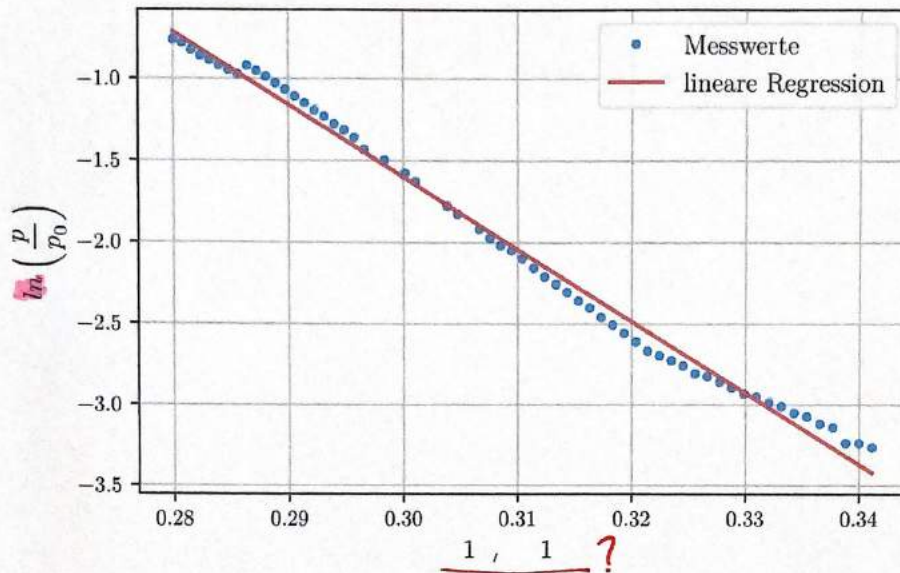


Abbildung 5: Ausgleichsgerade für <1 bar

Die Ausgleichsgerade hat die Form

$$y = mx + b$$

Die Parameter und ihre Unsicherheiten wurden mit Python berechnet und haben die ungefähren Werte

$$m \approx (-44.22 \pm 0.4924)$$

und

$$b \approx (11.67 \pm 0.1525)$$

Einheiten?

Wird nun die Formel der Ausgleichsgeraden mit Formel (Gleichung 5) zusammengeführt, ergibt sich daraus

$$m = -\frac{L}{R}$$

Daraus folgt dann für die Verdampfungswärme L

$$L = -m \cdot R$$

wobei R hier mit $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ als allgemeine Gaskonstante gegeben ist. Eingesetzt ergibt sich für L dann

$$L = 367,66 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Die äußere Verdampfungswärme L_a beschreibt hierbei die Energie, die benötigt wird, um das Volumen eines Mols der Flüssigkeit auf das Volumen eines Mols des Gases zu erhöhen. Hierfür muss die Volumenarbeit $W = pV$ erbracht werden. Diese wird mit der idealen Gasgleichung gleichgesetzt

$$W = L_a = p \cdot V = R \cdot T$$

woraus für eine Temperatur von $T = 373\text{K}$

$$L_a = 3,101 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

folgt.

Die, um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden, benötigte innere Energie L_i ergibt sich daraus zu

$$L_i = L - L_a = -2.733,34 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Aufgrund dieses, wegen seines Vorzeichens offensichtlich falschen, Wertes wird auf eine Division durch die Avogadrokonstante und anschließende Angabe in eV verzichtet.

4.2 Messung von 1 bis 15 bar

Im zweiten Schritt der Auswertung soll nun die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme L bestimmt werden. Hierzu wird die Clausius-Clapeyronsche Gleichung nach L umgestellt.

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT} \quad (6)$$

V_F kann hierzu weiterhin vernachlässigt werden. V_D hingegen kann in diesem Bereich des Drucks nicht mehr über die ideale Gasgleichung bestimmt werden. Eine genauere Näherung ist gegeben als

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

$$\Leftrightarrow V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{a}{p}}$$

Damit wird Gleichung (6) zu

$$L = \frac{T}{p} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - ap} \right) \frac{dp}{dT}$$

Für die Bestimmung von $\frac{dp}{dT}$ muss ein Ausgleichspolynom 3. Grades für die Messwerte der Temperatur T und des Drucks p erstellt werden. Diese Messwerte sind in folgender Tabelle aufgetragen.

Tabelle 1: Gemessene Messwerte der Verdampfungswärme.

Sättigungsdampfdruck / bar	Temperatur / °C
1	116
2	133
3	141
4	149
5	156
6	163
7	168
8	173
9	176
10	181
11	185
12	188
13	191
14	194
15	197

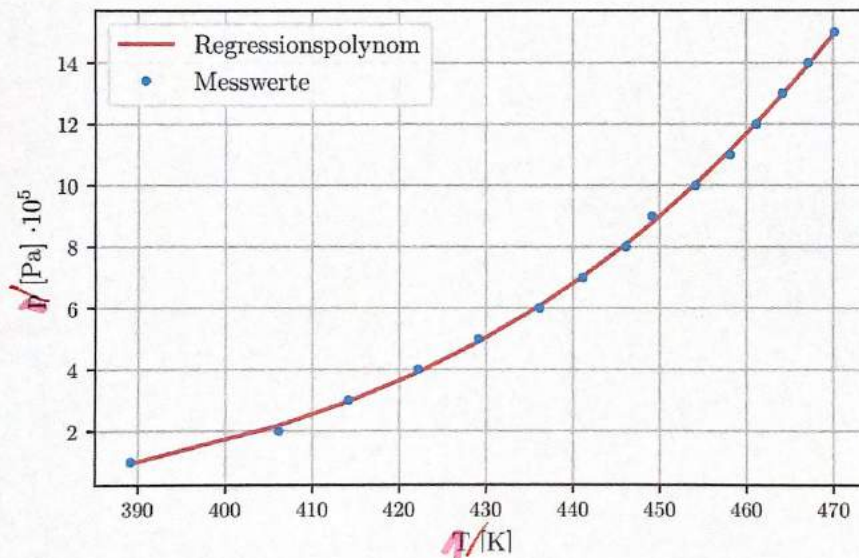


Abbildung 6: Ausgleichsgerade für >1 bar

Das Ausgleichspolynom hat die Form

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

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c \\ a &= 1,0540 \cdot 10^{-5} \\ b &= -1,1760 \cdot 10^{-2} \\ c &= 4,4246 \\ d &= -5,6107 \cdot 10^2\end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} a \\ b \\ c \\ d \end{aligned}} \right\} \text{Einheiten?}$$

$p(T)$ und $\frac{dp}{dT}$ werden nun in Formel Gleichung 4.2 eingesetzt:

$$L = \frac{3A \cdot T^3 + 2b \cdot T^2 + cT}{A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - a \cdot (A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d)} \right).$$

Graphen für L_+ und L_- ?

Sind beide Lösungen physikalisch richtig?

5 Diskussion

Zunächst muss erwähnt werden, dass die Messwerte von sämtlichen Messungen der ersten Messreihe mit Druck bis 1 Bar, bei weitem nicht den erwarteten Werten entsprechen. Zudem konnte die Messung nicht bis zum angestrebten Druck von 1000 mBar durchgeführt werden. Dies ist der Fall, da die Mesapparatur sich ab einer Dampftemperatur von 84°C nicht mehr weiter erhitzt hat, obwohl die Heizstärke schon bei einem scheinbaren Temperaturplateau von 45°C deutlich angehoben wurde. Zusätzlich wurde bei einem weiteren Temperaturstillstand bei 76°C die Kühlung des Dampfes verringert, was die Temperatur jedoch nur kurzfristig erneut zum steigen brachte. Außerdem ist durch diesen Eingriff der Druck gesunken, was den Knick bei den Messwerten in Abbildung 5 bei 77°C erklärt.

Diskussion zur Hochdruck-Messung?

6 Anhang



Abbildung 7: Originale Messdaten

272		67	
280		68	
301		69	
315		70	
328		71	
342		72	
355		73	
370		74	
383		75	
395		76	Kühlung erhöht
376		77	
385		78	
396		79	
409		80	
420		81	
435		82	
452		83	
463		84	

Abbildung 8: Originale Messdaten

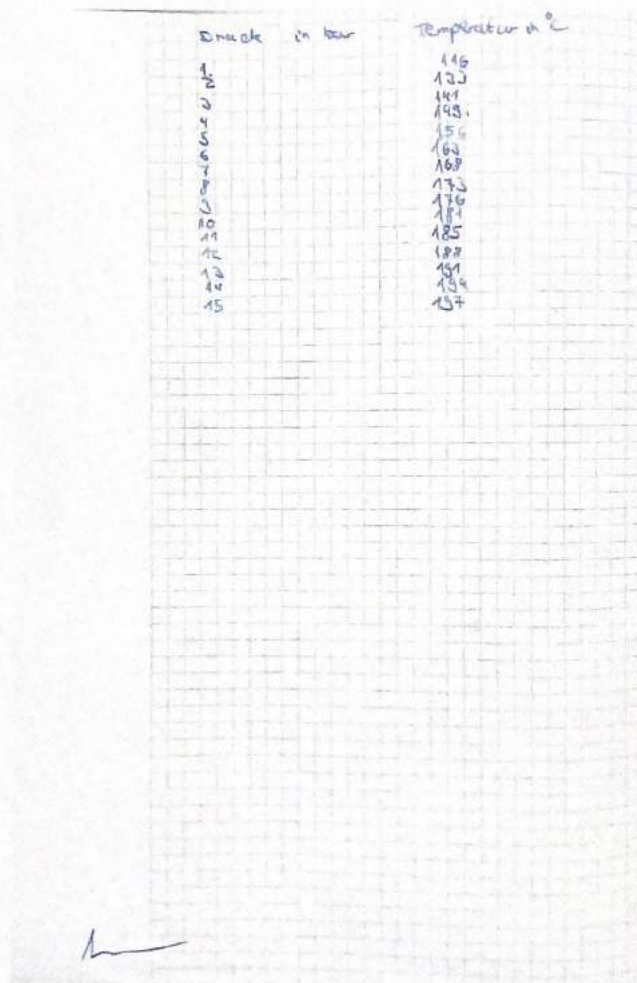


Abbildung 9: Originale Messdaten

Literatur

- [1] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Springer, 2015.
- [2] *Versuch 203 - Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2021.