

V 203

Verdampfungswärme und Dapfdruck-Kurve

Felix Symma

felix.symma@tu-dortmund.de

Joel Koch

joel.koch@tu-dortmund.de

Durchführung: 07.12.2021

Abgabe: 14.12.2021

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	12
6 Anhang	13
Literatur	16

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 der drei Arealen hat das System zwei Freiheitsgrade (T, p). Auf der Dampfdruckkurve jedoch, gibt es nur einen Freiheitsgrad. Die Dampfdruckkurve wird im wesentlichen durch die molare Verdampfungswärme L charakterisiert.

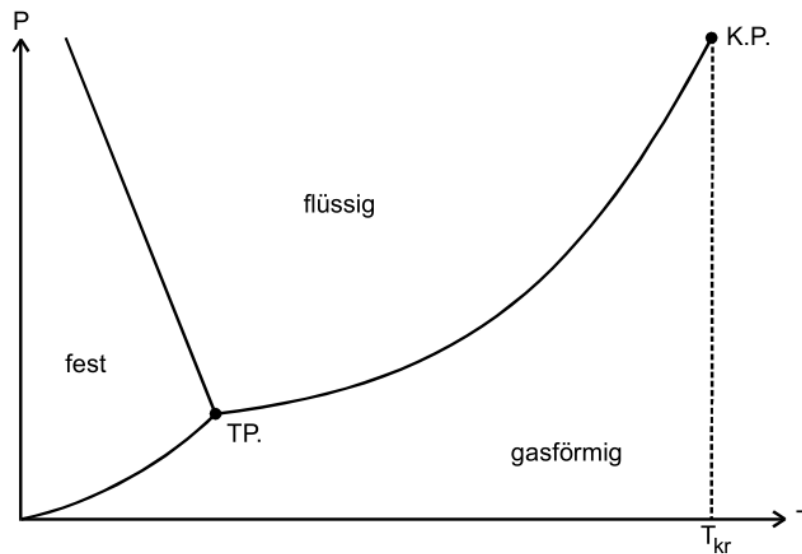


Abbildung 1: Qualitatives Zustandsdiagramm [2].

Wird eine Flüssigkeit in ein vollständig evakuiertes Gefäß gefüllt, 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 Wärmeverrat 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 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.

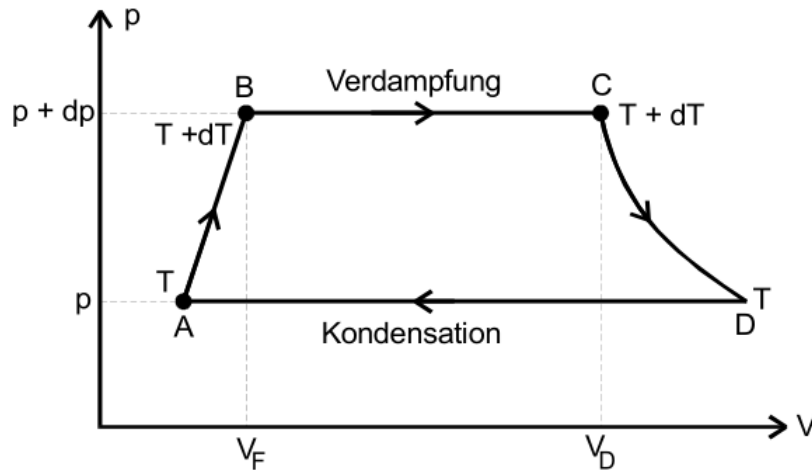


Abbildung 2: Darstellung eines Kreisprozesses im pV -Diagramm [2].

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 (2)

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

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

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

(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 (4)

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

Woraus durch Integration folgt

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

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 entlüftete 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 Merhrhalskolben 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.

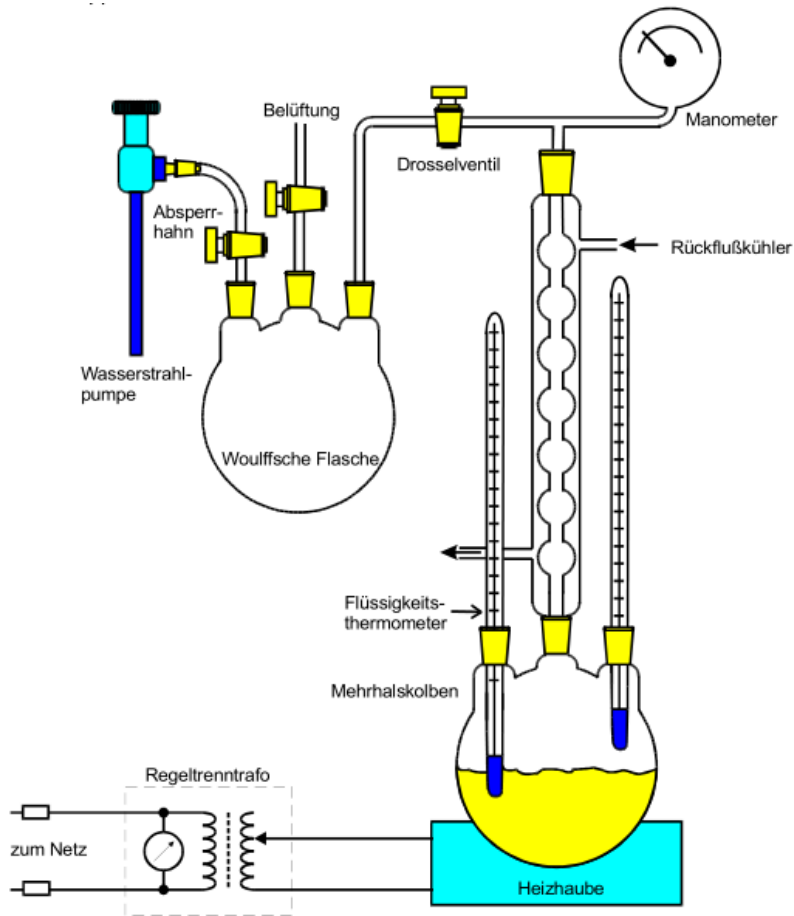


Abbildung 3: Erster Aufbau [2].

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 entgastes 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 auszuslagen. 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.

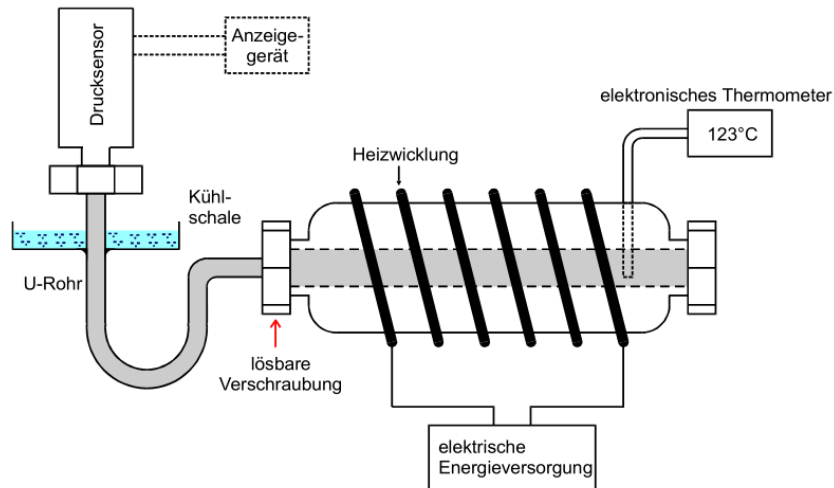


Abbildung 4: Zweiter Aufbau [2].

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

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

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

$$p_0 = 993 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

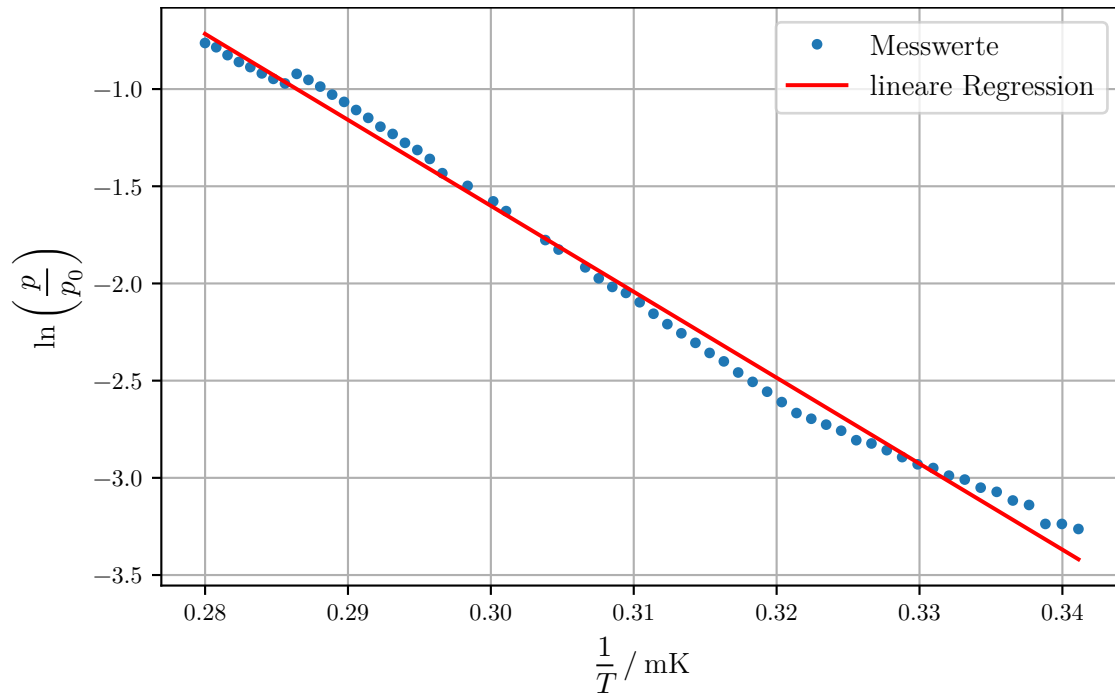


Abbildung 5: Ausgleichsgerade für <1 bar

Die Ausgleichsgerade hat die Form

$$y = mx + b$$

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

$$m = (-44.22 \pm 0.4924)\text{K}$$

und

$$b = (11.67 \pm 0.1525).$$

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

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

Daraus folgt dann für die Verdampfungswärme L

$$L = -m \cdot R$$

wobei R hier mit $R = 8,314 \text{ J mol/K}$ 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 $T = 373 \text{ K}$

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

folgt.

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

$$L_i = L - L_a = -2,733 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

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 6 zu

$$L = \frac{T}{p} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - ap} \right) \frac{dp}{dT}. \quad (7)$$

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 Tabelle 1 aufgetragen.

Tabelle 1: Gemessene Messwerte der Verdampfungswärme.

p / bar	t / °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

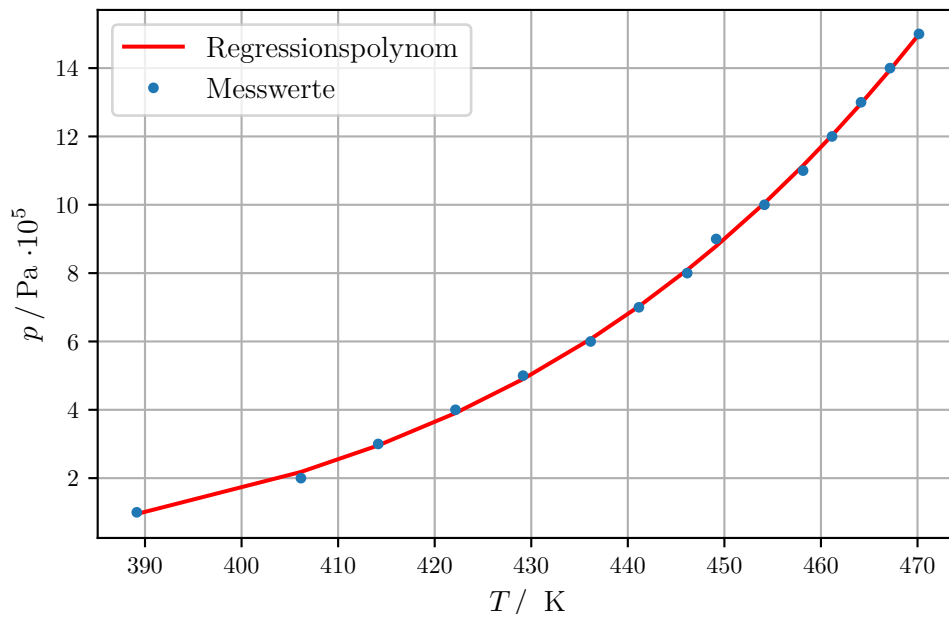


Abbildung 6: Ausgleichsgerade für >1 bar

Das Ausgleichspolynom hat die Form

$$\begin{aligned}
 p(T) &= A \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \\
 \frac{dp}{dT} &= 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c \\
 A &= 1,0540 \cdot 10^{-5} \text{Pa/K}^3 \\
 b &= -1,1760 \cdot 10^{-2} \text{Pa/K}^2 \\
 c &= 4,4246 \text{Pa/K} \\
 d &= -5,6107 \cdot 10^2 \text{Pa}
 \end{aligned}$$

$p(T)$ und $\frac{dp}{dT}$ werden nun in Formel (7) eingesetzt:

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

Der Graph von L ist aufgetragen in Abbildung 7 für eine Addition und in Abbildung 8 für eine Subtraktion der Wurzel.

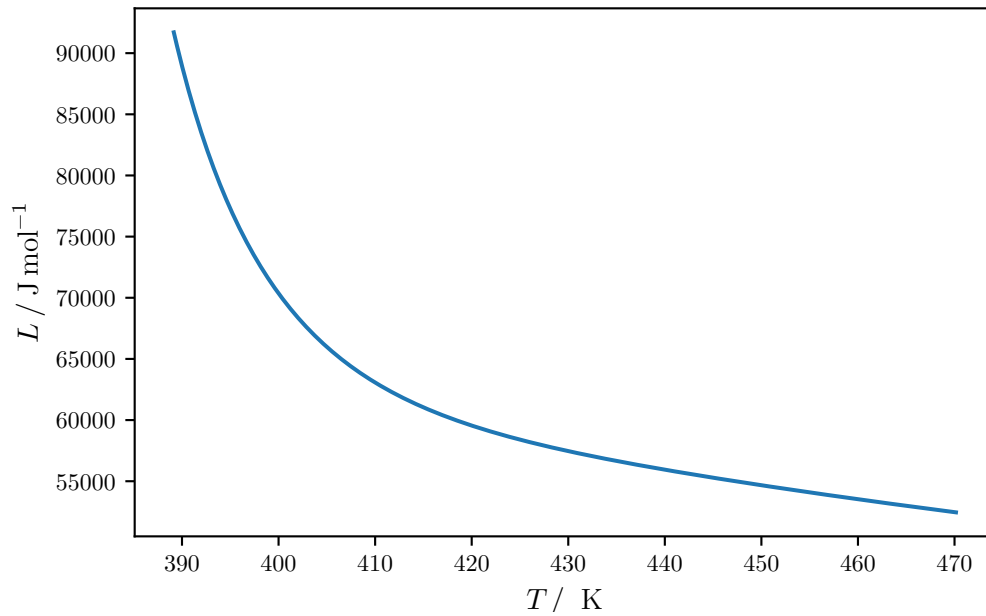


Abbildung 7: Genäherte Funktion für L mit addierter Wurzel

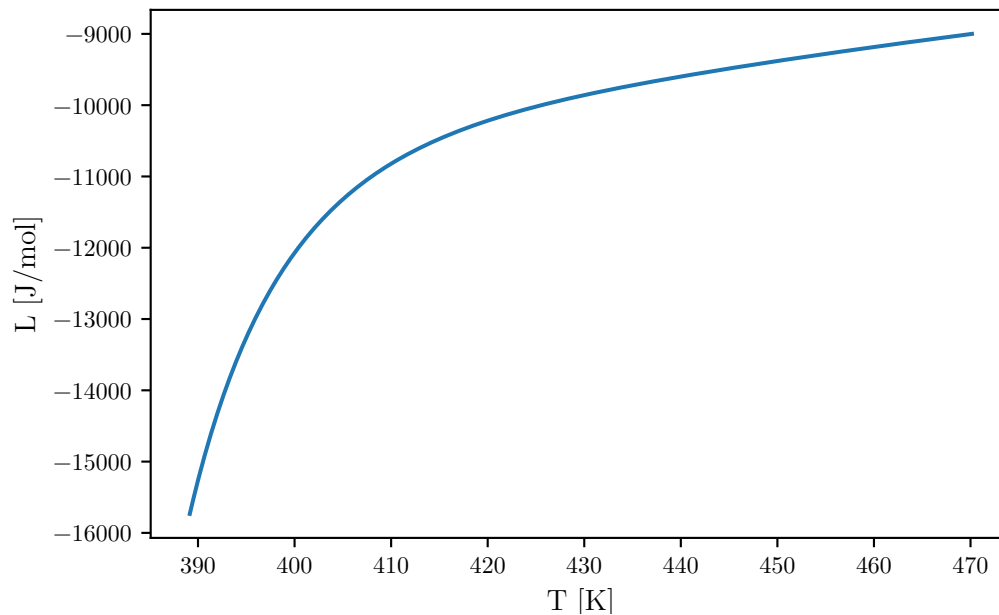


Abbildung 8: Genäherte Funktion für L mit subtrahierter Wurzel

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 1 bar durchgeführt werden. Dies ist der Fall, da sich die Messapparatur 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.

Die Messung von 1 bar bis 15 bar lief ohne weitere Schwierigkeiten ab. Von den beiden Abbildungen für L ist nur Abbildung 7, mit Addition der Wurzel, physikalisch sinnvoll, da L am kritischen Punkt null sein muss und die Verdampfungswärme bei steigender Temperatur nicht größer werden darf.

6 Anhang

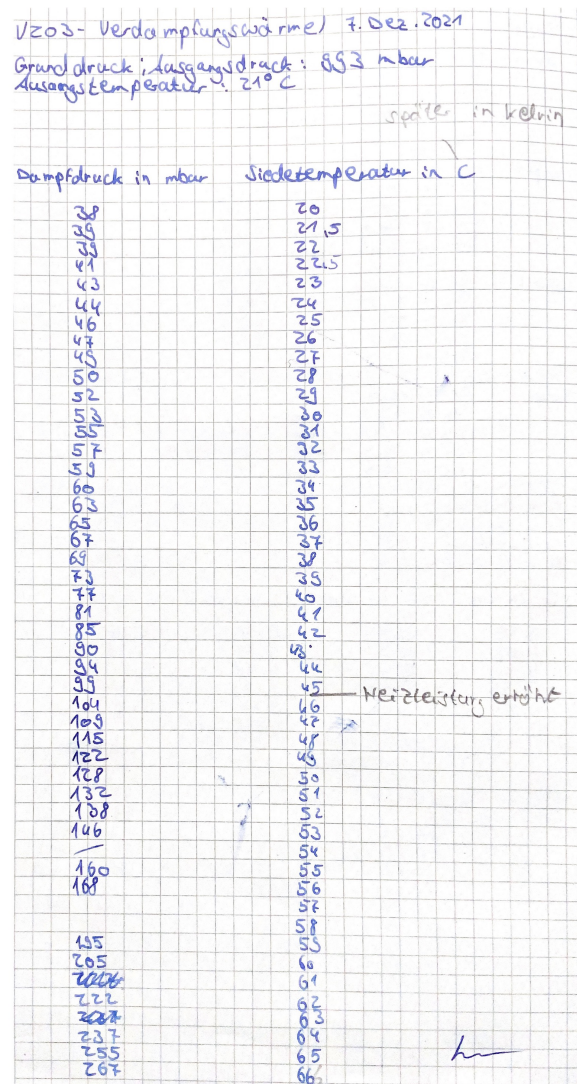


Abbildung 9: Originale Messdaten

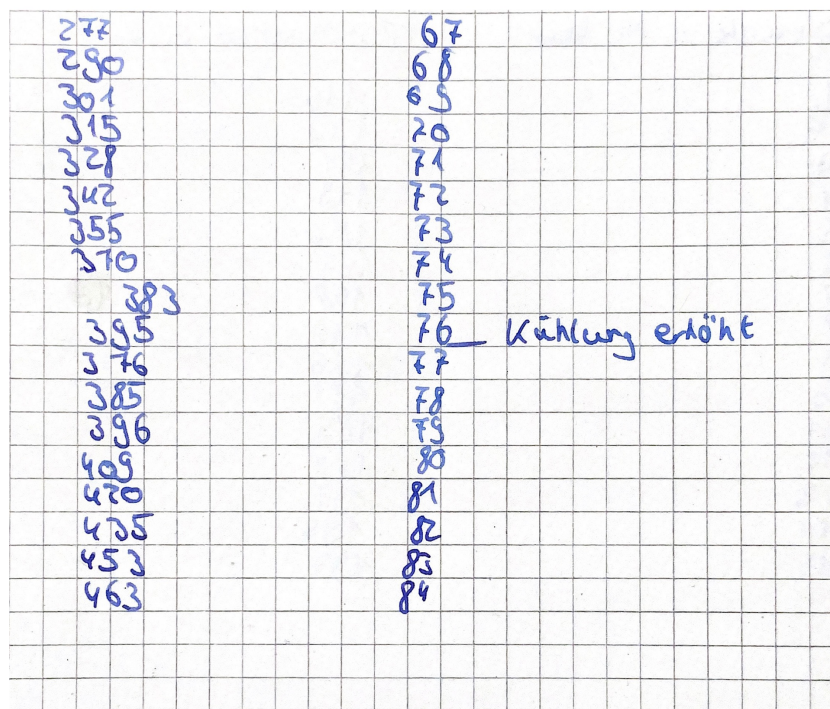


Abbildung 10: Originale Messdaten

Druck in bar	Temperatur in °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 11: Originale Messdaten

Literatur

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