

VERSUCH NUMMER 203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Irgendjemand

irgend.jemand@tu-dortmund.de

Durchführung: 16.11.2021

Someone

some.one@tu-dortmund.de

Abgabe: 23.11.2021

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	1
2 Theorie	1
2.1 Theoretische Grundlagen	1
2.2 Berechnung der Messunsicherheiten	4
3 Durchführung	5
3.1 Messung bis 1 bar	5
3.1.1 Bedienung der Messapparatur	5
3.1.2 Durchführungsanleitung	5
3.2 Messung von 1 und 15 bar	6
3.2.1 Bedienung der Messapparatur	6
3.2.2 Durchführungsanleitung	6
3.3 Tatsächlicher Versuchsaufbau	6
4 Auswertung	8
4.1 Messung bis 1 bar	8
4.1.1 Auswertung eigener Messdaten	10
4.1.2 Auswertung Vergleichsdaten	11
4.1.3 Bestimmung der inneren Energie L_i	11
4.2 Messung von 1 bis 15 bar	12
5 Diskussion	15
5.1 Messung bis 1 bar	15
5.2 Messung von 1 bis 15 bar	16
Literatur	16

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll der Phasenübergang von flüssig nach gasförmig des Stoffes Wasser quantitativ untersucht werden. Im Zuge dieser Untersuchung soll auch die Dampfdruck-Kurve von Wasser bestimmt werden.

2 Theorie

2.1 Theoretische Grundlagen

Makroskopische Vorgänge bei Kondensation und Verdampfung In diesem Versuch geht es um das Untersuchen des Phasenübergangs von flüssig zu gasförmig. Zu dem Begriff „Phase“ zählen hier die Aggregatzustände. Es wird nur die Umwandlung flüssig-gasförmig betrachtet. Der dritten Zustand „fest“, wird hier nicht näher untersucht. Die Ergebnisse des Experiments lassen sich dann in einem **Zustandsdiagramm** darstellen. In einer solchen Grafik wird der Druck p gegen die Temperatur T aufgetragen. Anhand des Diagramms lassen sich dann Aussagen über das Verhalten des Stoffes bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen treffen.

In Abbildung 1 lassen sich 3 „Gebiete“ erkennen, die von den einzelnen Kurven abgetrennt werden. Innerhalb dieser Bereiche besitzt das System jeweils 2 Freiheitsgrade, da innerhalb dieser jeder p und T Wert angenommen werden kann. Dies ändert sich, wenn man sich auf einer der Kurven befindet. Ist man beispielsweise auf der **Dampfdruckkurve**, die durch die beiden Punkte Tripelpunkt (TP.) und kritischer Punkt (K.P.) begrenzt ist, so sind die beiden Größen T und p über diese Kurve in Verbindung gesetzt. In diesem Beispiel ist der Stoff dann sowohl flüssig als auch gasförmig. Es existieren also zwei Phasen nebeneinander. Das System hat somit nur noch einen Freiheitsgrad.

Der Verlauf dieser Dampfdruckkurve wird maßgeblich durch den Parameter **Verdampfungswärme** L festgelegt. L ist hierbei eine charakteristische, temperaturabhängige Größe. In

der Nähe der Temperatur beim kritischen Punkt verschwindet L , denn hier existiert kein Unterschied mehr zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase. Es gibt aber noch einen weiteren Temperaturbereich, in welchem L als konstant angenommen werden kann. Das Ziel ist es, in diesem Bereich die Dampfdruckkurve und die Verdampfungswärme zu bestimmen.

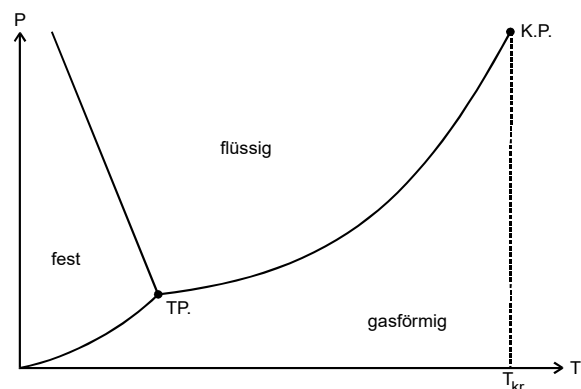


Abbildung 1: qualitatives Phasendiagramm des Wassers [2, S. 1]

Mikroskopische Vorgänge Füllt man das Vakuum in einem Gefäß mit einer Flüssigkeit teilweise aus, so wird sich der Raum über der Flüssigkeit mit dem Dampf der Flüssigkeit ausgefüllt. Als Folge davon steigt dort auch der Druck. Auf molekularer Ebene sieht Verdampfung wie folgt aus: Die Moleküle, die die maximale kinetische Energie besitzen, entsprechen der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, verlassen die Flüssigkeitsoberfläche und gehen in die gasförmige Phase über. Die hierzu benötigte Arbeit wird entweder aus dem Wärmeverrat der Flüssigkeit entnommen, was zur Abkühlung dieser führt. Diese Abkühlung lässt sich verhindern, wenn man von außen Energie zuführt. Die bereits erwähnte **molare Verdampfungswärme** L ($[L] = \text{J/mol}$) ist die Energie, die benötigt wird, um ein Mol einer Flüssigkeit zu verdampfen. Bei der Kondensation wird entsprechend genau diese Energie frei. Moleküle in Dampfphase bewegen sich frei im Raum und üben durch ihre Stöße Druck aus. Bei Stößen auf der Flüssigkeitsoberfläche kann es vorkommen, dass sie eingefangen werden und somit wieder Teil der Flüssigkeit werden. So stellt sich bei konstanten Außenbedingungen ein Gleichgewichtszustand ein, wo die Menge an Flüssigkeit und Dampf im Mittel konstant ist, da genauso viele Moleküle verdampfen wie kondensieren. Dementsprechend gibt es einen konstanten Druck, welcher **Sättigungsdampfdruck** genannt wird. Bei zunehmender Temperatur wächst dieser an, da die Teilchen bei wachsender Temperatur eine höhere kinetische Energie haben. Eine wichtige Eigenschaft ist, dass der Druck nicht vom Volumen des Gasraumes abhängt, wenn der Dampf mit der Flüssigkeit zusammen ist. Wird das Volumen geändert, so ändern sich die Phasen der Teilchen, bis wieder ein konstanter

Zustand des **gesättigten Dampfes** (System Dampf - Flüssigkeit) erreicht wird, ein Gleichgewichtsdruck. Es gilt hier also nicht die Allgemeine Gasgleichung.

Herleitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve Es wird der reversible Kreisprozess eines Mols eines Stoffes, welcher isobar und isotherm verdampft und kondensiert, angeschaut.

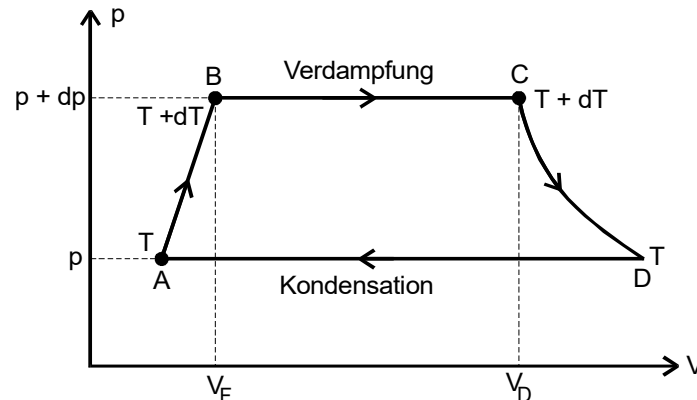


Abbildung 2: pV-Diagramm eines Kreisprozesses, bei dem ein Stoff verdampft und dann wieder kondensiert [2, S. 3]

Im Startzustand A sei bei der Temperatur T und dem Druck p ausschließlich Flüssigkeit vorhanden. Es wird etwas Wärme dQ_{AB} zugeführt, sodass die Temperatur zu $T + dT$ und damit der Druck zu $p + dp$ wird (Zustand B). Ist C_F die Molwärme der Flüssigkeit, so gilt

$$dQ_{AB} = C_F dT. \quad (1)$$

Durch Zuführung der Verdampfungswärme

$$L(T + dT) = L(T) + dL \quad (2)$$

wird die Flüssigkeit isobar und isotherm verdampft. Im Zustand C ist also ausschließlich Dampf mit dem Volumen V_D vorhanden. Dabei wird die Arbeit

$$-A_{BC} = (p + dp)(V_D - V_F). \quad (3)$$

verrichtet. Danach erfolgt durch Wärmeentzug eine Abkühlung auf die Temperatur T . Dabei wird die Wärmemenge

$$-dQ_{CD} = C_D dT \quad (4)$$

abgegeben (C_D = Molwärme des Dampfes). Durch Zuführen mechanischer Energie kondensiert der Dampf schließlich in D und gelangt damit zurück in den Ausgangszustand A. Dabei gibt dieser die Verdampfungswärme $L(T)$ ab. Die benötigte Arbeit ist

$$-A_{DA} = p(V_D - V_F). \quad (5)$$

Bildet man die Summe über die Gleichungen (1),(2) und (4), so erhält man die gesamte beim Kreisprozess zugeführte Wärme

$$dQ_{\text{ges}} = C_F dT - C_D dT + L(T) + dL - L(T).$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist dQ_{ges} gleich der insgesamt geleisteten Arbeit, welche sich nach den Gleichungen (3) und (5) zu

$$dp(V_D - V_F)$$

ergibt; somit gilt

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp. \quad (6)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Summe der reduzierten Wärmemenge gleich null, da hier ein reversibler Kreisprozess vorliegt. Das bedeutet

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

beziehungsweise ausgeschrieben

$$\frac{C_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0. \quad (7)$$

Für den zweiten Ausdruck aus der Gleichung (7) gilt unter Vernachlässigung von Differentialausdrücken 2. Ordnung:

$$\frac{L + dL}{T + dT} = \frac{L}{T} + \frac{dL}{T} - \frac{LdT}{T^2} + \dots$$

Setzt man dies in (7) ein, so erhält man:

$$\frac{C_F dT}{T} + \frac{L}{T} + \frac{dL}{T} - \frac{LdT}{T^2} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0$$

Durch Multiplikation mit T und Kürzen der Differenzen ergibt sich

$$(C_F - C_D)dT + dL - \frac{LdT}{T} = 0. \quad (8)$$

Aus dem Vergleich von (6) und (8) folgt somit

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (9)$$

Die Differentialgleichung (9) wird in der Literatur auch als **Clausius-Clapeyronsche Gleichung** bezeichnet. Mit ihr lässt sich prinzipiell die Dampfdruckkurve berechnen, allerdings ist ihre Integration im Allgemeinen nicht trivial, da V_D , V_F und L komplizierte Funktionen der Temperatur T sein können. In bestimmten Temperaturbereichen lassen sich allerdings Näherungsannahmen zu den genannten Größen machen, welche die Integration vereinfachen.

Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung durch Näherungen Liegt T weit unter der in Abbildung 1 eingeführten kritischen Temperatur T_{kr} , welche das obere Ende der Dampfdruckkurve beschreibt, so gelten folgende Näherungsannahmen:

1. V_F sei gegenüber V_D vernachlässigbar.
2. V_D folge der idealen Gasgleichung

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

3. L sei druck- und temperaturabhängig. Mit diesen Annahmen nimmt (9) die Form

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

an. Durch Integration folgt dann direkt

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

oder

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right). \quad (10)$$

Dies folgt aus rein kinetischen Überlegungen. Oberhalb des Flüssigkeitspegels ist der Druck proportional zur Anzahl der Moleküle in Dampfphase. Damit ein solches Molekül in die Dampfphase übergehen kann, muss es eine hinreichend große kinetische Energie besitzen, um die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zu überwinden. Wird dazu die Energie W benötigt, so folgt nach der Boltzmann-Statistik, dass der Teil der Moleküle, die diese Energie besitzen $\exp(-W/kT)$ beträgt. Somit gilt $p \sim \exp(-W/kT)$.

2.2 Berechnung der Messunsicherheiten

Alle Mittelwerte einer N -fach gemessenen Größe x werden über die Formel

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (11)$$

berechnet. Der zugehörige Fehler des Messwertes berechnet sich dann über

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (12)$$

Setzt sich eine zu berechnende Größe aus mehreren mit Unsicherheit behafteten Messwerten zusammen, so ist die Unsicherheit dieser Größe über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung gegeben

$$\Delta f(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2 \right]}. \quad (13)$$

Ausgleichsgraden lassen sich wie folgt berechnen:

$$y = m \cdot x + b \quad (14a)$$

$$m = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad (14b)$$

$$b = \frac{\overline{x^2} \cdot \bar{y} - \bar{x} \cdot \overline{xy}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2}. \quad (14c)$$

Bei der Angabe des Endergebnisses wird schließlich der sich aus den Unsicherheiten ergebene systematische Fehler mit dem sich aus der Mittelwertberechnung ergebenden statistischen Fehler addiert. Alle Berechnungen, Graphen sowie das Bestimmen der Unsicherheiten werden mit Python 3.8.8 und entsprechenden Bibliotheken¹ durchgeführt.

¹Numpy [3], Uncertainties [4] and Matplotlib [5]

3 Durchführung

3.1 Messung bis 1 bar

3.1.1 Bedienung der Messapparatur

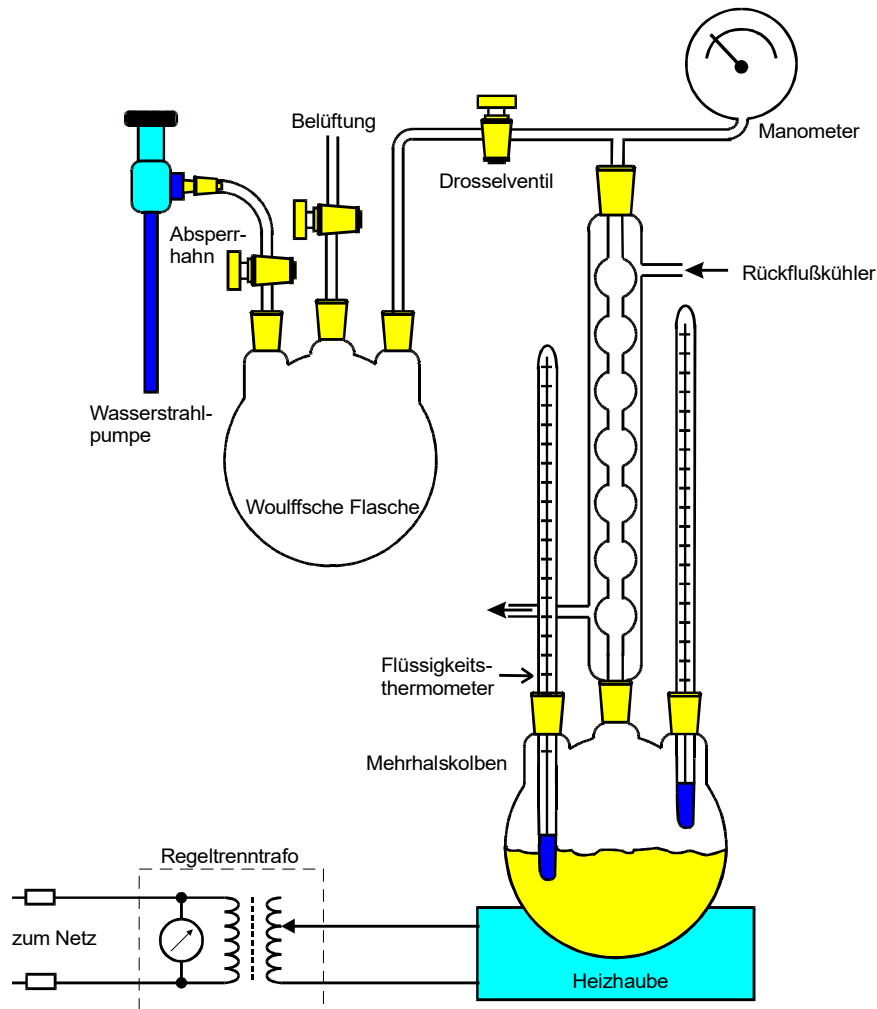


Abbildung 3: Messapparatur für $p \leq 1,0$ bar [2, S. 6]

Mithilfe der Wasserstrahlpumpe lässt sich die Apparatur aus Abbildung 3 evakuieren. Dazu wird der Absperrhahn geöffnet und das Drosselventil, sowie das Belüftungsventil, geschlossen. Der Minimaldruck hängt hier unter anderem von der Wassertemperatur ab. Der Rückflusskühler sorgt dafür, dass die Dämpfe kondensieren, bevor sie zum Manometer gelangen oder von der Pumpe abgesaugt werden. Die Kühlung sollte während der gesamten Messung von einer geringen Menge Kühlwasser durchflossen werden. Es sollte vermieden werden, dass kaltes Kühlwasser in die erhitzte und evakuierte Glasapparatur eindringt. Dies wird durch die Woulffsche Flasche realisiert. Es muss dazu darauf geachtet werden, dass immer zuerst der Absperrhahn geschlossen ist, die Wasserstrahlpumpe abgestellt wird.

3.1.2 Durchführungsanleitung

Zuerst wird die Apparatur so gut wie möglich evakuiert. Danach wird der Absperrhahn und das Drosselventil geschlossen. Nun kann die Wasserstrahlpumpe abgestellt und die Kühlwasserzufuhr angestellt werden. Der Mehralskolben kann nun durch einen Heizmantel erhitzt werden. Nach einer kurzen Anheizzeit sollte die Messsubstanz siedend. Durch geringes Öffnen des Drosselventils lässt sich der Druck noch etwas weiter senken und so das Sieden anregen. Nun beginnt das Messen. Die Temperatur des Dampfes wird am Thermometer abgelesen, da diese

am zuverlässigsten ist. Dabei wird immer der zugehörigen Dampfdruck notiert. Im Laufe der Messung wird der Kühlwasserfluss reduziert, da die Temperatur sonst 80 °C nicht überschreitet.

3.2 Messung von 1 und 15 bar

3.2.1 Bedienung der Messapparatur

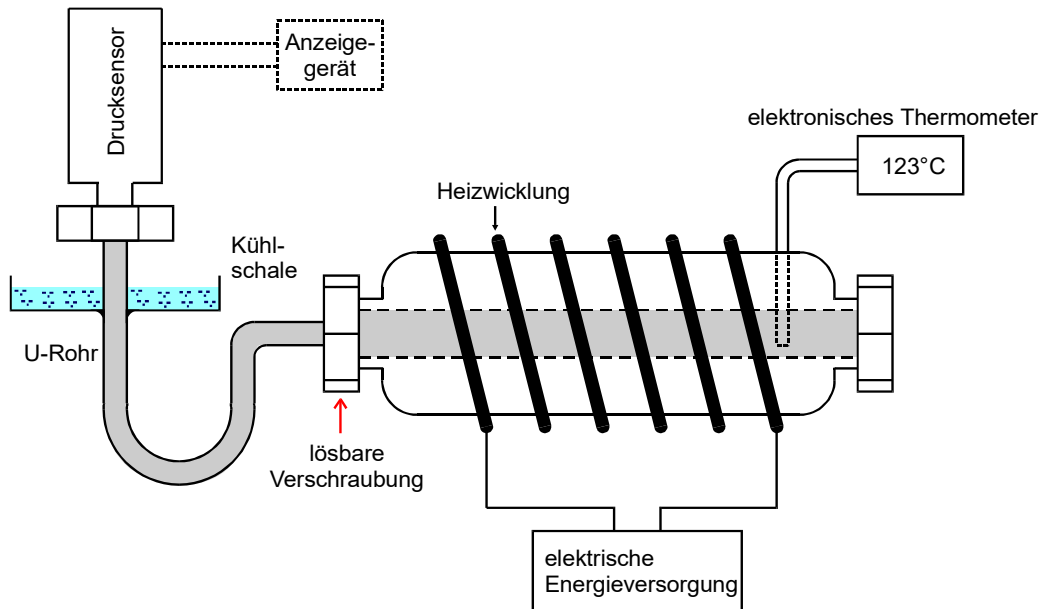


Abbildung 4: Messapparatur für $1,0 \text{ bar} \leq p \leq 15 \text{ bar}$ [2, S. 8]

Die Apparatur aus Abbildung 4 besteht aus einem Hohlzylinder aus Stahl, in dessen Hohlraum die zu untersuchende Flüssigkeit ist, einem Manometer und einem U-Rohr. Der Zylinder ist von einer Heizwicklung umgeben. In einer Bohrung neben dem Hohlraum befindet sich ein Thermometer, mit welchem sich die Temperatur der Substanz messen lässt.

3.2.2 Durchführungsanleitung

Zuerst wird der Hohlraum vollständig mit destilliertem und entgastem Wasser gefüllt. Danach wird die Apparatur wieder sorgfältig verschlossen, die Verschraubung enthält eine Bleiplatte als Dichtung. Der Zylinder wird nun so aufgeheizt, dass die Messwerte für Temperatur und Druck abgelesen werden können. Dabei darf auf keinen Fall der Vollausschlag des Manometers überschritten werden. Um eine Erwärmung des Drucksensors zu vermeiden, wird unter dem Manometer eine kleine Schale mit etwas kaltem Wasser befüllt.

3.3 Tatsächlicher Versuchsaufbau

Die tatsächlich benutzten Apparaturen unterschieden sich leicht von denen aus der Anleitung. Diese Unterschiede werden hier aufgelistet, um zu verdeutlichen wie der Versuch durchgeführt wurde:

- Im Mehrhalskolben war nur ein Thermometer angebracht, somit gibt es auch nur Werte für die Dampftemperatur.
- Anstelle eines Manometers war bei der Apparatur aus Abbildung 3 ein elektronisches Druckmessgerät angebracht.
- Statt eines elektronischen Thermometers wurde bei der Apparatur aus Abbildung 4 ein Quecksilberthermometer verwendet.
- Anstelle des Drucksensors wurde bei der zweiten Apparatur ein Manometer verwendet.

- Im zweiten Versuch steckte der Stahlzylinder nicht in einer Heizwicklung, sondern lag über einer Heizschale.
- Es wurde keine Kühlschale zum Schutz des Manometers im Versuch aus Abbildung 4 verwendet. Das Manometer war aber bis 300 °C genau.

4 Auswertung

4.1 Messung bis 1 bar

Um die Verdampfungswärme L zu berechnen wird die bereits in der Theorie hergeleitete Formel

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

verwendet. Diese wird jetzt noch nach L umgeformt:

$$\Leftrightarrow L = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (15)$$

Der beim Start des Versuches gemessene Umgebungsdruck beträgt $1000 \cdot 10^2$ Pa.

Mithilfe der gemessenen Daten aus der folgenden Tabelle wird jeweils ein Diagramm erstellt, in dem der Logarithmus des Verhältnisses von Druck zum Umgebungsdruck $\ln(p/p_0)$ gegen den Kehrwert der Temperatur $1/T$ aufgetragen wird. In jedem Diagramm wird dann eine Ausgleichsgrade erstellt, mit welcher sich die Verdampfungswärme L bestimmen lässt. Die Messunsicherheit des elektronischen Manometers beträgt $\Delta p = 1,0 \cdot 10^2$ Pa. Das Thermometer lässt sich bis auf $1,0^\circ\text{C}$ genau ablesen.

Tabelle 1: Messdaten im Druckbereich bis 1 bar²

	1. Spalte			2. Spalte		
	T / K	$p_1 / 10^2 \text{ Pa}$	$p_2 / 10^2 \text{ Pa}$	T / K	$p_1 / 10^2 \text{ Pa}$	$p_2 / 10^2 \text{ Pa}$
	290		38	340	300	290
	290		56	340	310	
	300		66	340	320	
	300		76	340	340	
	310		86	350	350	330
	310	82		350	370	
	310	99		350	380	
	310	100		350	390	
	310	110	96	350	410	350
	310	110		350	430	
	310	120		350	440	
	310	120		350	460	
	310	120	110	350	480	370
	310	130		350	500	
	320	130		360	520	
	320	140		360	540	
	320	140	120	360	560	380
	320	140		360	580	
s	320	150		360	600	
	320	150		360	610	
	320	160	140	360	630	390
	320	160		360	650	
	320	160		360	680	
	320	170		370		410
	330	170	160	370	760	
	330	180		370		420
	330	180		380		420
	330	190		380		430
	330	190	180	390		430
	330	200		390		430
	330	210		390		440
	330	210		400		450
	330	220	210	400		450
	330	220		410		460
	340	230		410		460
	340	240		410		470
	340	250	250	420		470
	340	260		420		480
	340	280		430		490
	340	290		430		490

² p_2 sind die eigenen Messdaten, allerdings ist beim Versuch etwas schiefgegangen, mehr dazu in der Diskussion, weshalb auch p_1 als Vergleichsdaten ausgewertet werden. Temperatur wurde von °C nach K umgerechnet mit dem absoluten Nullpunkt der Temperatur bei $T = -270^\circ\text{C}$

4.1.1 Auswertung eigener Messdaten

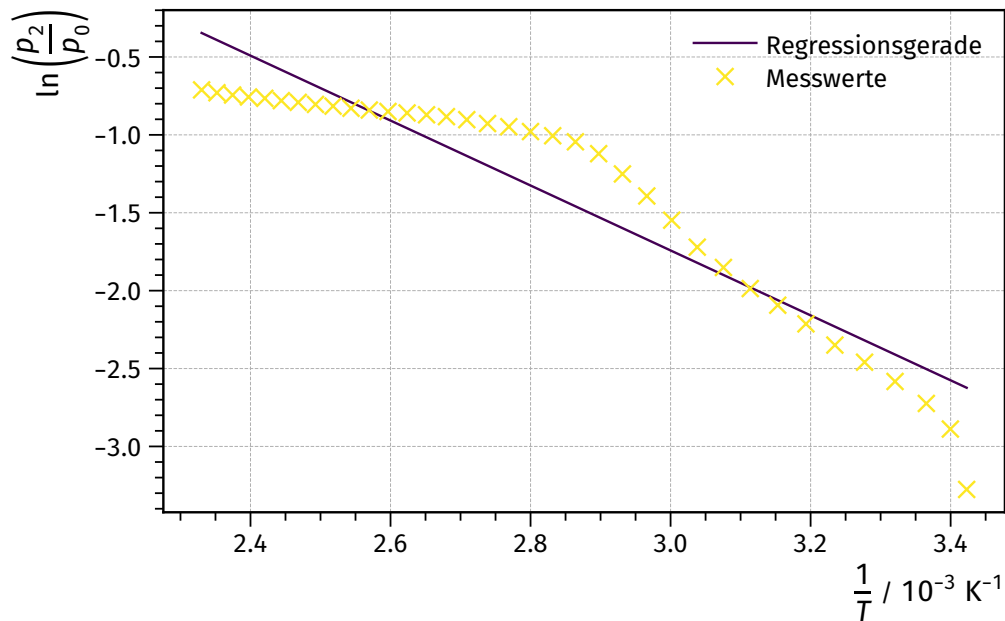


Abbildung 5: Ausgleichsgrade der eigenen Messdaten im Niederdruckbereich

Nach den Gleichungen (??) und (??) werden die Parameter der Ausgleichsgraden bestimmt und lauten:

$$a = (-2,00 \pm 0,13) \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$b = 4,50 \pm 0,38.$$

Durch den Vergleich von Gleichung (15) und (??) folgt, dass sich L durch

$$a = -\frac{L}{R} \Rightarrow L = -a \cdot R$$

ausdrücken lässt. Der Fehler von L wird über die Formel (??) bestimmt. So ergibt sich:

$$L = (17,00 \pm 1,10) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

4.1.2 Auswertung Vergleichsdaten

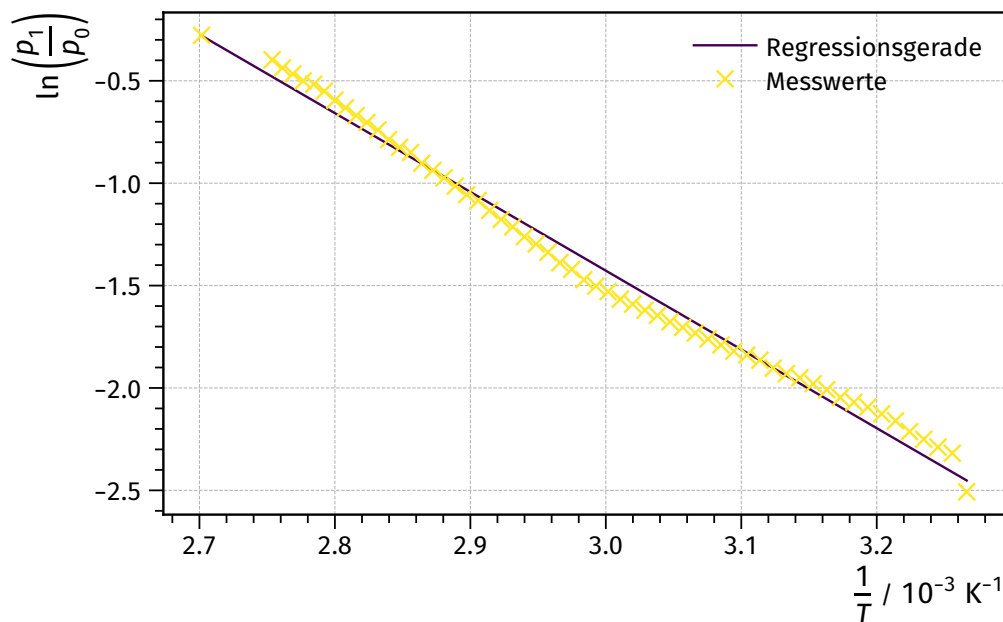


Abbildung 6: Ausgleichsgrade der Vergleichsdaten im Niederdruckbereich

Wie im Abschnitt Auswertung eigener Messdaten werden die Parameter der Ausgleichsgraden bestimmt und lauten:

$$a = (-3,85 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$b = 10,10 \pm 0,16.$$

Entsprechend wird auch L wie im Abschnitt Auswertung eigener Messdaten bestimmt:

$$L = (32,00 \pm 0,44) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

4.1.3 Bestimmung der inneren Energie L_i

Die Bestimmung von L_i wird hier nur für die Vergleichsdaten gemacht, da beim Vergleich der Daten bereits ein deutlicher Fehler bei den eigenen Messungen auffällt. Mehr dazu wird im Abschnitt Diskussion erläutert.

Die Verdampfungswärme L setzt sich aus zwei kleineren Energien zusammen: Der äußeren Verdampfungswärme L_a , die Energie die benötigt wird, um das Volumen von einem Mol einer Flüssigkeit auf das Volumen von einem Mol von Gas zu erhöhen, und der inneren Energie L_i , die benötigt wird um die molekularen Bindungskräfte zu überwinden. Bei der äußeren Verdampfungswärme muss die Volumenarbeit $W = pV$ geleistet werden. Dies kann dann mit der idealen Gasgleichung gleichgesetzt werden und für eine Temperatur von $T = 370 \text{ K}$ ergibt sich so:

$$\begin{aligned} L_a &= W = pV = RT \\ &= 3,1 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

Die zum Überwinden der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers benötigte innere Energie bestimmt sich also über:

$$\begin{aligned} L_i &= L - L_a \\ &= (28,90 \pm 0,44) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

Nun wird noch bestimmt, wie hoch die innere Energie pro Molekül ist. Dazu wird L_i durch die Avogadro-Konstante $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ dividiert. Damit die Werte verständlicher sind, werden sie in Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) angegeben. Somit ergibt sich die Bindungsenergie L_i eines Moleküls zu:

$$L_i = (0,2990 \pm 0,0046) \text{ eV}.$$

4.2 Messung von 1 bis 15 bar

Aus den Messdaten im Hochdruckbereich soll die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme bestimmt werden. Dafür muss zuerst Gleichung (9) nach L umgeformt werden:

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT}. \quad (16)$$

Von den im Abschnitt Theorie durchgeführten Näherungen kann hier im Hochdruckbereich nicht mehr angenommen werden, dass V_D über die ideale Gasgleichung ausgedrückt werden kann. Deshalb wird benutzt, dass:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{A}{V_D^2}\right) V_D &= RT \text{ mit } A = 0,90 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \\ V_D &= \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p}\right)^2 - \frac{A}{p}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Wird dies in (16) eingesetzt, so erhält man:

$$\begin{aligned} L &= T \left[\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p}\right)^2 - \frac{A}{p}} \right] \frac{dp}{dT} \\ &= \frac{T}{p} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - Ap} \right] \frac{dp}{dT}. \end{aligned} \quad (18)$$

Um $p(T)$ und damit auch $\frac{dp}{dT}$ zu bestimmen, wird der Druck p gegenüber der Temperatur T aufgetragen und dann wird über ein kubisches Ausgleichspolynom deren Abhängigkeit bestimmt.

Tabelle 2: Messdaten im Druckbereich bis 1 bar²

	1. Spalte			2. Spalte		
	T / K	$p_1 / 10^2 \text{ Pa}$	$p_2 / 10^2 \text{ Pa}$	T / K	$p_1 / 10^2 \text{ Pa}$	$p_2 / 10^2 \text{ Pa}$
	290		38	340	300	290
	290		56	340	310	
	300		66	340	320	
	300		76	340	340	
	310		86	350	350	330
	310	82		350	370	
	310	99		350	380	
	310	100		350	390	
	310	110	96	350	410	350
	310	110		350	430	
	310	120		350	440	
	310	120		350	460	
	310	120	110	350	480	370
	310	130		350	500	
	320	130		360	520	
	320	140		360	540	
	320	140	120	360	560	380
	320	140		360	580	
s	320	150		360	600	
	320	150		360	610	
	320	160	140	360	630	390
	320	160		360	650	
	320	160		360	680	
	320	170		370		410
	330	170	160	370	760	
	330	180		370		420
	330	180		380		420
	330	190		380		430
	330	190	180	390		430
	330	200		390		430
	330	210		390		440
	330	210		400		450
	330	220	210	400		450
	330	220		410		460
	340	230		410		460
	340	240		410		470
	340	250	250	420		470
	340	260		420		480
	340	280		430		490
	340	290		430		490

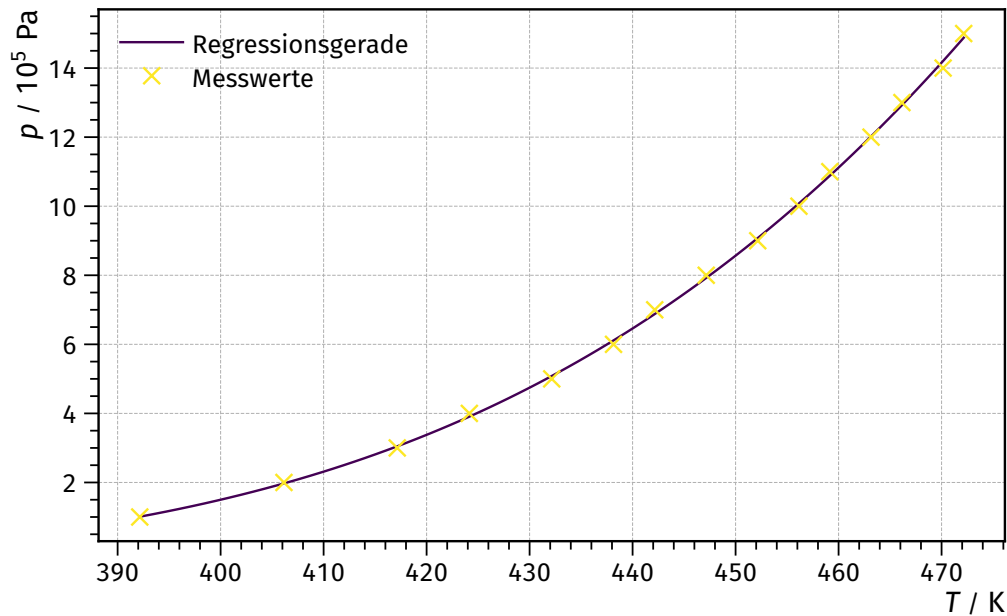


Abbildung 7: Kubisches Ausgleichspolynom im Hochdruckbereich

Das kubische Ausgleichspolynom aus Abbildung 7 hat die Form:

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

Die Ableitung ist entsprechend:

$$\frac{dp}{dT} = 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c.$$

Die Parameter ergeben sich als:

$$a = (0,80 \pm 0,25) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}$$

$$b = (-8,00 \pm 3,30) \cdot 10^2 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}$$

$$c = (3,00 \pm 1,43) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

$$d = (-3,00 \pm 2,06) \cdot 10^7 \text{ Pa.}$$

$p(T)$ und $\frac{dp}{dT}$ werden in (18) eingesetzt und dann L gegen T aufgetragen:

$$\begin{aligned} L(T) &= \frac{T}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A(aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] (3aT^2 + 2bT + c) \\ &= \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A(aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] \frac{3aT^3 + 2bT^2 + cT}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \end{aligned} \quad (19)$$

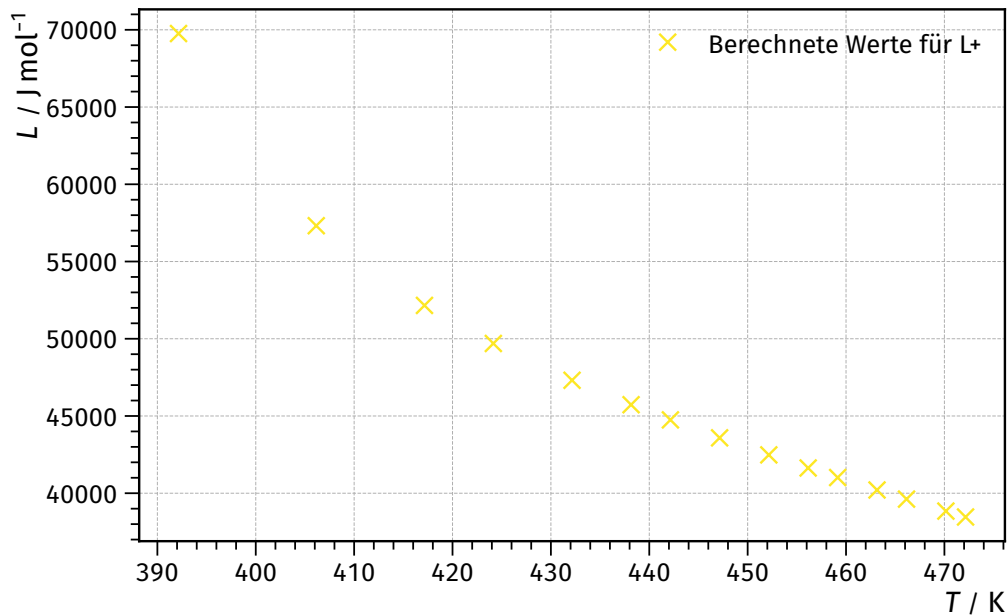


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme für die positive Wurzel

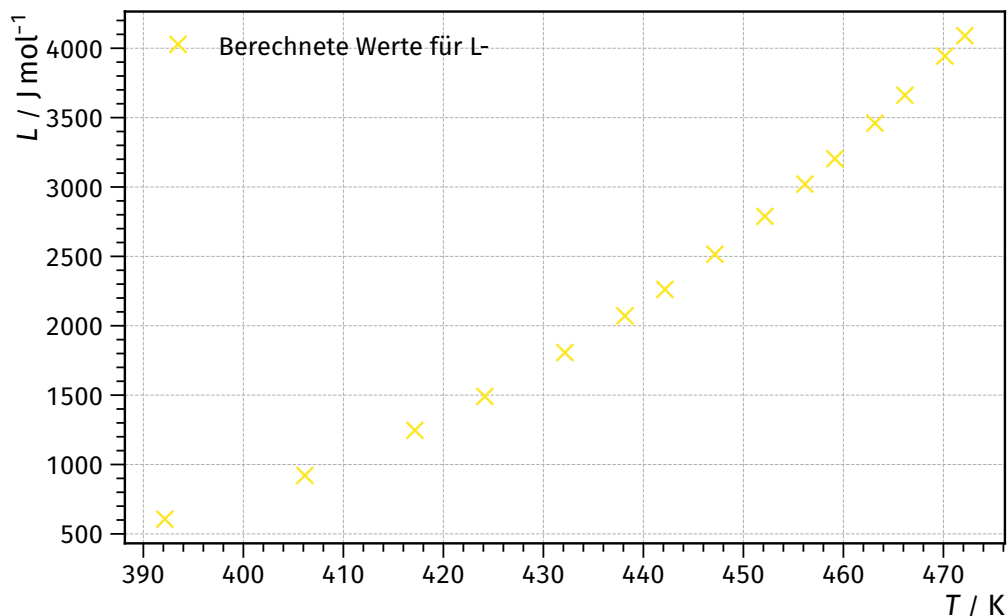


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme für die negative Wurzel

5 Diskussion

5.1 Messung bis 1 bar

Vergleicht man die von uns in der Auswertung berechneten Werte für L mit dem Literaturwert $L_{\text{Literatur}} = 44 \text{ kJ/mol}$ [6, S. 119], so fällt auf, dass der Wert, der auf den eigenen Messwerten basiert, mit $L = (17,00 \pm 1,10) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ deutlich abweicht. Der errechnete Wert aus den Vergleichsdaten hingegen liegt mit $L = (32,00 \pm 0,44) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ zumindest recht nah am Literaturwert. Die Abweichung lässt sich hier zum Beispiel an der Annahme, dass die Verdampfungswärme konstant ist, die wir getroffen haben, um die Gleichungen nach L umzustellen. Ein weiterer Punkt könnte sein, dass auch ohne das Starten des Heizmantels der Druck in der Apparatur langsam anstieg. Dies lässt darauf schließen,

dass die Apparatur nicht völlig dicht war, was verfälschte Messwerte als Folge hat. Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist das zu schnelle Erhitzen des Systems, was sowohl dazu führen kann, dass sich keine Sättigungsgleichgewicht einstellen kann, als auch zu ungenauem Ablesen der Werte. Dies ist der Hauptgrund für die schlechten eigenen Messwerte: Vergleicht man die Grafik der eigenen Messwerte Abbildung 1 mit den Vergleichsdaten Abbildung 2 so fällt auf, dass die Temperatur bei den Vergleichsdaten nur bis 370 K geht, während bei den eigenen Daten in etwa diesem Temperaturbereich ein Knick in den Messdaten zu erkennen ist. Da im Graphen gegen $1/T$ aufgetragen wurden entsprechen die 370 K etwa $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ im Graph. Unsere eigenen Messdaten gingen dann noch bis 430 K weiter, allerdings offensichtlich mit einer anderen Abhängigkeit. Das weist darauf hin, dass die Messung ab da nicht mehr richtig funktioniert hat, da der Heizmantel zu stark war und sich so kein Sättigungsdampfdruck mehr einstellen konnte. Nimmt man diese Werte deshalb aus dem Graphen und der Bestimmung der Ausgleichsgrade raus, so erhält man:

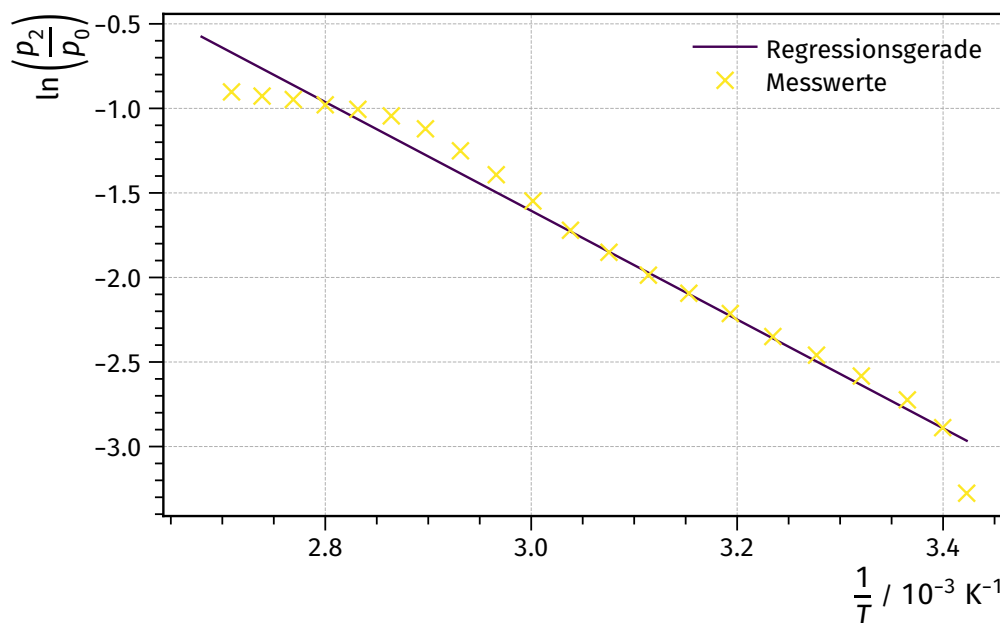


Abbildung 10: Ausgleichsgrade der eigenen Messdaten im Niederdruckbereich bis $T = 370 \text{ K}$

Mit dem selben Verfahren wie in der Auswertung ergibt sich L dann zu: $L = (26,70 \pm 0,97) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$. Man erkennt, dass der Wert erheblich näher am Literaturwert ist und somit die Vermutung bestätigt, dass ab einer gewissen Temperatur der Heizmantel zu stark war und die Messungen verfälscht hat.

5.2 Messung von 1 bis 15 bar

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme, so ist festzustellen, dass nur der erste Fall physikalisch sinnvoll ist, weil die Verdampfungswärme bei höheren Temperaturen nicht größer werden darf, da sie am kritischen Punkt null betragen muss, um zu ermöglichen, dass die gasförmige und die flüssige Phase koexistieren können. Die Kurve hat zwar die richtige Richtung, aber auch hier sehen die Literaturwerte anders aus. Dies ist wieder durch die angenommenen Näherungen und auch durch die geringe Anzahl an Messwerten zu begründen. Wenn man eine bessere Kurve hätte haben wollen, hätte man bis zum kritischen Punkt von Wasser bei etwa 650 K messen müssen und eine weniger genäherte Formel nutzen müssen [6, S. 471].

Literatur

- [1] Inkscape Project. Inkscape. Version 1.1.1. 20. Sep. 2021. URL: <https://inkscape.org>.
- [2] Versuch Nr. 203. Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2021.

- [3] 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/>.
- [4] Eric O. Lebigot. Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] 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/>.
- [6] Andreas Heintz. Thermodynamik. Grundlagen und Anwendungen. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017. ISBN: 978-3-662-49922-1. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49922-1>.