

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Justus Weber

justus.weber@tu-dortmund.de

Guy Lochny

guy.lochny@tu-dortmund.de

Durchführung: 19.11.2024

Abgabe: 26.11.2024

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Fehlerrechnung	5
3 Durchführung	5
3.1 Teil 1	5
3.2 Teil 2	7
4 Auswertung	7
4.1 Verdampfungswärme L im Bereich bis 1 bar	7
4.2 Verdampfungswärme im Bereich 1-15 Bar	13
5 Diskussion	15
6 Anhang	16
Literatur	16

1 Zielsetzung

In diesem Versuch soll die Verdampfungswärme von Wasser experimentell ermittelt werden. Darüber hinaus soll die Dampfdruckkurve erstellt werden.

2 Theorie

Ein Stoff befindet sich grundsätzlich in einem der drei Aggregatzustände; fest, flüssig oder gasförmig. Jeder dieser Zustände ist vom Druck p und der Temperatur T abhängig. In diesem Versuch geht es um Wasser, wie sich die Aggregatzustände bei dem Stoff verhalten, kann Abbildung 1 entnommen werden.

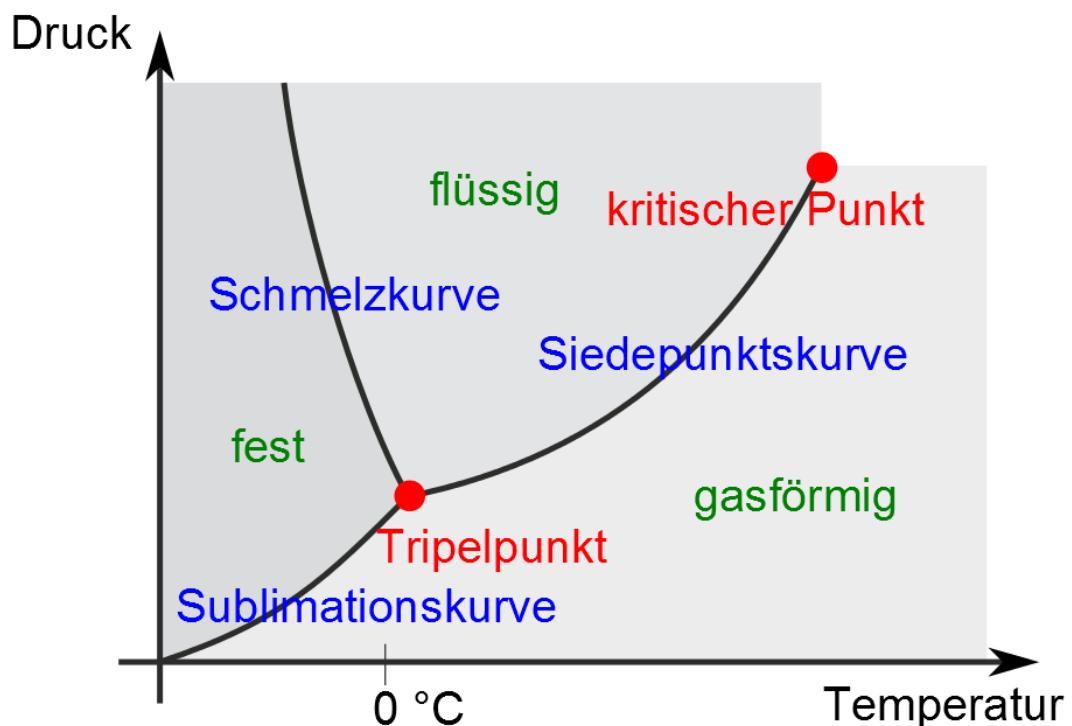


Abbildung 1: Phasendiagramm Wasser. [1]

Das ganze System verfügt über zwei Freiheitsgrade; p und T , auf der Dampfdruckkurve reduziert sich die Anzahl jedoch auf einen. Der Tripelpunkt und der kritische Punkte sind jeweils Punkte, an denen sich das Wasser mehreren Aggregatzuständen annimmt, im kritischen Punkt kann nicht mehr zwischen flüssig und gasförmig unterschieden werden, während es im Tripelpunkt zusätzlich als fest definiert werden kann. Zwischen beiden befindet sich die Siedepunktskurve, um diese soll es in diesem Versuch gehen. Diese Dampfdruckkurve wird durch die molare Verdampfungsenthalpie L beschrieben und

ist im Allgemeinen stoff- sowie temperaturabhängig. Darunter versteht man diejenige Energie, welche benötigt wird, um ein Mol einer Substanz zu vaporisieren. Im ersten Teil des Experiments ist L praktisch konstant, da es im Bereich der Messung beinahe temperaturunabhängig ist. Alle Teilchen im System verfügen über eine Geschwindigkeit, sie ist durch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung vorgegeben. Jene Teilchen mit einer maximalen kinetischen Energie können den flüssigen Zustand verlassen; sie gehen in den gasförmigen Zustand über. Um das zu erzielen treten nahezu immer Teilchen aus und genau so wieder ein für ein Gleichgewicht (damit diese abkühlt). Nur so können die Teilchen die molekularen Bindungskräfte überwinden und den Aggregatzustand wechseln. Dieser Umwandlungsprozess funktioniert in beide Richtungen, was bedeutet, dass die Verdampfungswärme bei der Kondensation ebenso wieder freigesetzt wird, wodurch sich ein Gleichgewicht zwischen Vaporisation und Kondensation entwickelt. Das Dampfverhalten kann dementsprechend nicht durch die ideale Gasgleichung beschrieben werden. Für die Berechnung der Dampfdruckkurve wird der Kreisprozess der Verdampfung und Kondensation genauer beäugt (siehe Abbildung 2).

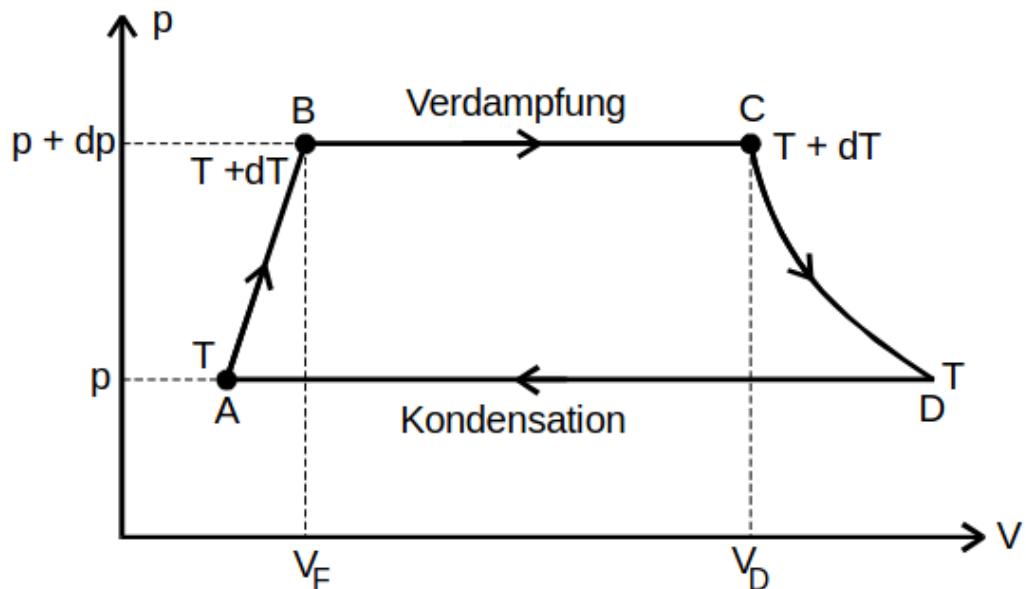


Abbildung 2: Kreisprozess bei Verdampfung und Kondensation. [3]

Ein Mol einer Flüssigkeit, welches in Punkt A liegt, wird um dT erhitzt, sodass sich automatisch der Druck um dp erhöht und das Volumen auf V_F ansteigt (A nach B). Anschließend wechselt das Wasser seinen Aggregatzustand von flüssig zu gasförmig, wobei sich das Volumen vergrößert (B nach C). Darauffolgend wird dem System an der Stelle Energie entzogen, sodass die Temperatur runter auf T abfällt. Analog sinkt auch der Druck auf den Ursprünglichen (C nach D). Zuletzt kondensiert das Mol und gelangt in seinen Ausgangszustand zurück (D nach A). Die Verdampfung und Kondensation erfolgen

sowohl isobar als auch isotherm. Für die gesamte Arbeit und Wärme im System gilt:

$$(C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F)dp, \quad (1)$$

wobei C_F der Molwärme der Flüssigkeit entspricht, C_D der des Dampfes und V_D und V_F die zuvor angesprochenen Volumina. Aus dieser Gleichung lässt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung herleiten, welche lautet:

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T}dT. \quad (2)$$

Dessen Lösung ist unter drei Bedingungen möglich; V_F kann gegenüber V_D vernachlässigt werden und auf V_D wiederum kann die ideale Gasgleichung angewandt werden. Letztlich ist L noch druck- und temperaturunabhängig. Durch einige Vereinfachungen ergibt sich für den Druck p der Ausdruck

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{L}{RT}}. \quad (3)$$

2.1 Fehlerrechnung

Die gemessenen Werte für die Temperatur und dem Druck unterliegen Messunsicherheiten und werden demnach im Folgenden nicht als fehlerfrei angesehen. Die Fehler entstehen bei der Bildung der Mittelwerte durch den Fehler des Mittelwerts und bei der Regressionsrechnung sowie der Fehlerfortpflanzung durch Python. Der Fehler des Mittelwerts ist gegeben durch

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}. \quad (4)$$

Um Fehler einzubeziehen, wird die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung verwendet:

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \cdot (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \cdot (\Delta y)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \cdot (\Delta z)^2} \quad (5)$$

3 Durchführung

3.1 Teil 1

Insgesamt besteht das Experiment aus 2 Teilen. Im Ersten geht es um die Apparatur wie in Abbildung 3 dargestellt. Gemessen wird in einem Bereich von 48 mbar bis 1 bar. Für die Bestimmung der Dampfdruckkurve von Wasser wird als erstes die Apparatur evakuiert. Bedingung dafür sind geschlossene Belüftungsventile, währenddessen sind Absperrhahn und Drosselventil geöffnet. Der Druck verringert sich, der Enddruck wird erreicht. Nun werden Wasserstrahlpumpe, Absperrhahn und Drosselventil wieder verschlossen. Die Woulffsche Flasche hat hierbei nur einen Präventionszweck: Sie sorgt dafür, dass beim Abstellen des Wassereinlasses kein Wasser in die evakuierte Apparatur eindringt. Im Anschluss werden Kaltwasserzufuhr und Heizhaube unter dem Mehrhalskolben eingeschaltet, dadurch wird das Wasser angeheizt und fängt an zu sieden. Es werden dazu zahlreiche Druck in Abhängigkeit der Zeit in ein-Sekunden Abständen in einem Bereich

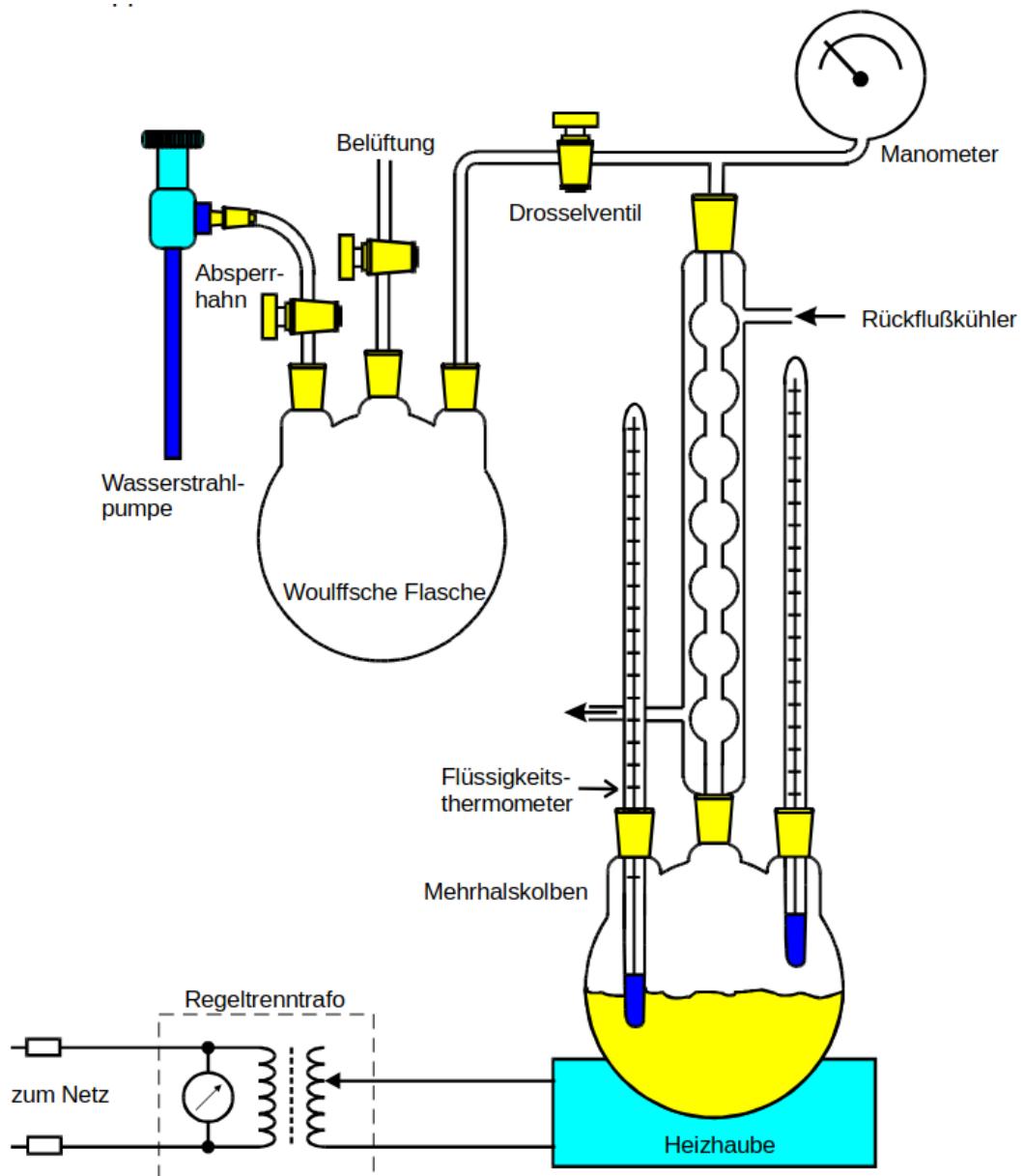


Abbildung 3: Messapparatur für einen Druck $p \leq 1$ bar. [4]

von 19 bis 100°C dokumentiert.

3.2 Teil 2

Im 2. Teil soll nun die Dampfdruckkurve mittels der in Abbildung 4 zu sehenden Apparatur bestimmt werden. Diese beinhaltet im Hohlraum des durchbohrten Stahlbolzens das Wasser. Weiterhin ist das Innere verknüpft mit einem U-Rohr, welches wiederum mit dem Drucksensor verbunden ist. Um das Rohr herum befindet sich die Heizwicklung, welche das Rohr erhitzen soll. Sobald ein Druck von 1 bar erreicht ist beginnt die Messung. In einem Abstand von 1 bar wird die Temperatur gemessen, bis 15 bar erreicht sind.

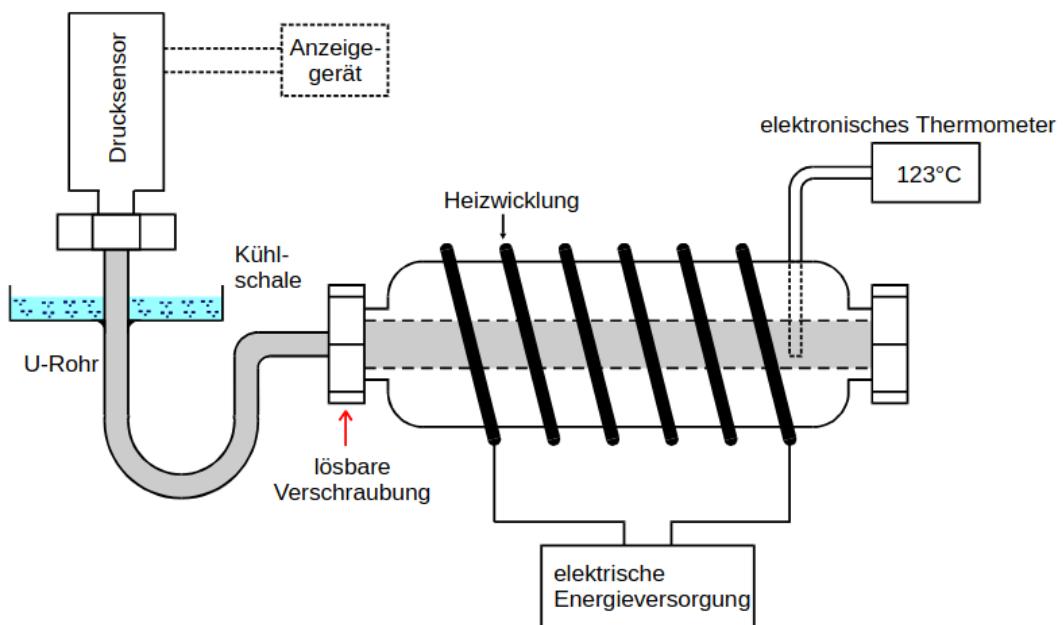


Abbildung 4: Messapparatur für einen Druck $p < 1$ bar. [5]

4 Auswertung

4.1 Verdampfungswärme L im Bereich bis 1 bar

Hier soll die Verdampfungswärme L für Wasser im Bereich von 48 – 1000 mbar experimentell ermittelt werden. Bei der Verdampfung von Wasser wurden folgende Werte für

die Dampftemperatur $T/^\circ\text{C}$ und den zugehörigen Druck p/mbar gemessen.

Tabelle 1: Messwerte
Tempera-
tur/Druck für
 $p < 1 \text{ bar}$

	$T/^\circ\text{C}$	p/mbar
19	± 1	48 ± 1
20	± 1	51 ± 1
21	± 1	53 ± 1
22	± 1	56 ± 1
24	± 1	59 ± 1
24	± 1	60 ± 1
25	± 1	63 ± 1
26	± 1	64 ± 1
27	± 1	66 ± 1
28	± 1	67 ± 1
29	± 1	67 ± 1
26	± 1	71 ± 1
27	± 1	75 ± 1
28	± 1	80 ± 1
29	± 1	83 ± 1
30	± 1	85 ± 1
31	± 1	87 ± 1
32	± 1	90 ± 1
33	± 1	96 ± 1
34	± 1	99 ± 1
35	± 1	102 ± 1
36	± 1	105 ± 1
37	± 1	109 ± 1
38	± 1	113 ± 1
39	± 1	117 ± 1
40	± 1	121 ± 1

Weiter auf der nächsten
Seite

Tabelle 1: Messwerte
 Tempera-
 tur/Druck für
 $p < 1$ bar
 (Fortsetzung)

41	± 1	125 ± 1
42	± 1	129 ± 1
43	± 1	134 ± 1
44	± 1	137 ± 1
45	± 1	142 ± 1
46	± 1	147 ± 1
47	± 1	151 ± 1
48	± 1	156 ± 1
49	± 1	162 ± 1
50	± 1	167 ± 1
51	± 1	172 ± 1
52	± 1	177 ± 1
53	± 1	183 ± 1
54	± 1	189 ± 1
55	± 1	195 ± 1
56	± 1	200 ± 1
57	± 1	206 ± 1
58	± 1	212 ± 1
59	± 1	220 ± 1
60	± 1	226 ± 1
61	± 1	234 ± 1
62	± 1	242 ± 1
63	± 1	250 ± 1
64	± 1	259 ± 1
65	± 1	268 ± 1
66	± 1	277 ± 1
67	± 1	287 ± 1
68	± 1	298 ± 1

Weiter auf der nächsten
 Seite

Tabelle 1: Messwerte
 Tempera-
 tur/Druck für
 $p < 1$ bar
 (Fortsetzung)

69	± 1	309 ± 1
70	± 1	322 ± 1
71	± 1	336 ± 1
72	± 1	349 ± 1
73	± 1	363 ± 1
74	± 1	378 ± 1
75	± 1	394 ± 1
76	± 1	410 ± 1
77	± 1	427 ± 1
78	± 1	443 ± 1
79	± 1	460 ± 1
80	± 1	476 ± 1
81	± 1	497 ± 1
82	± 1	517 ± 1
83	± 1	536 ± 1
84	± 1	557 ± 1
85	± 1	575 ± 1
86	± 1	594 ± 1
87	± 1	633 ± 1
88	± 1	646 ± 1
89	± 1	658 ± 1
90	± 1	690 ± 1
91	± 1	713 ± 1
92	± 1	741 ± 1
93	± 1	765 ± 1
94	± 1	794 ± 1
95	± 1	821 ± 1
96	± 1	852 ± 1

Weiter auf der nächsten
 Seite

Tabelle 1: Messwerte
 Tempera-
 tur/Druck für
 $p < 1$ bar
 (Fortsetzung)

97	± 1	881 ± 1
98	± 1	911 ± 1
99	± 1	948 ± 1
100	± 1	975 ± 1

Um aus diesen Messwerten einen Ausdruck für die Verdampfungswärme L zu bekommen, nutzen wir die in der Theorie erwähnte Gleichung

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6)$$

Da angenommen wird, dass L im Druckbereich von bis zu ein Bar als konstant angesehen werden kann, kann Verdampfungswärme über eine lineare Ausgleichsrechnung mit $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ berechnet werden. Für den Parameter a der Ausgleichsgeraden mit der Geradengleichung

$$y = m \cdot x + b \quad (7)$$

gilt dann

$$a = -\frac{L}{R}.$$

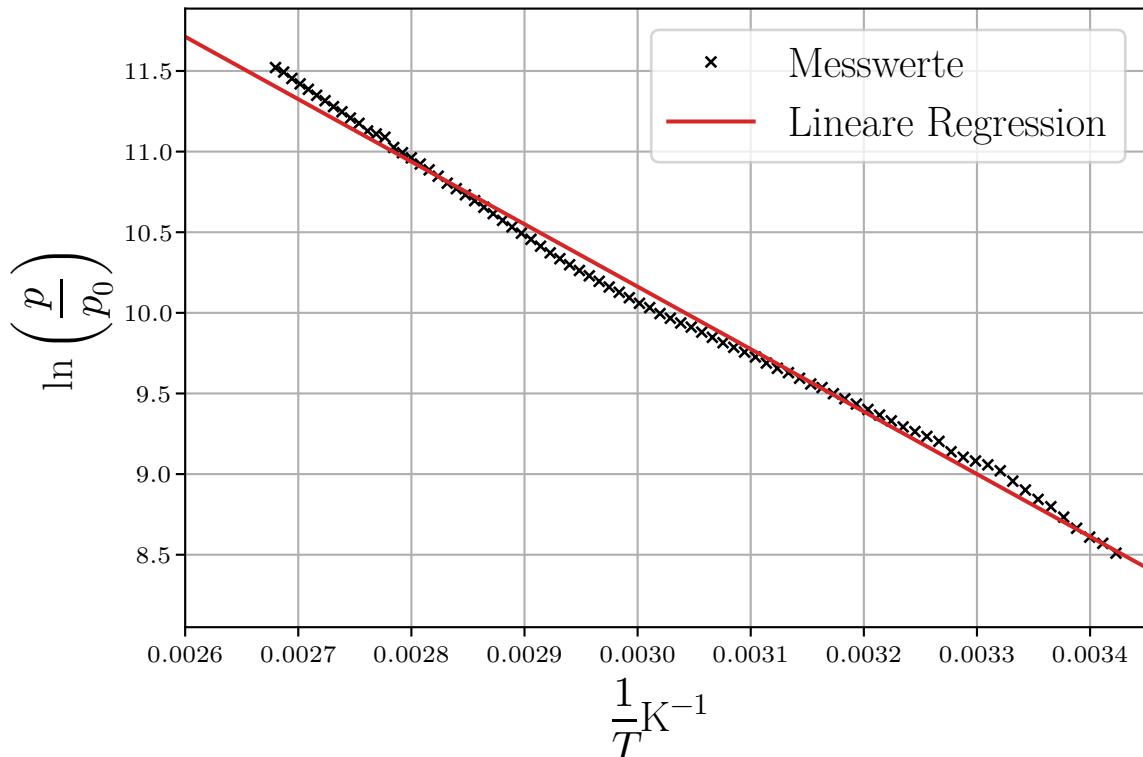


Abbildung 5: Lineare Ausgleichsrechnung

Mit den Parametern der Ausgleichsgeraden $a = (-3874 \pm 33)\text{K}$ und $b = (21,7 \pm 0,1)$ ergibt sich mit Gleichung 4.1 umgestellt zu

$$L = -Ra \quad (8)$$

mit der idealen Gaskonstante $R = 8,314[\text{J}/(\text{mol K})]$ folgender Wert für die Verdampfungswärme:

$$L = (3,22 \pm 0,02) \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \quad (9)$$

Nun wird die äußere Verdampfungswärme L_a mithilfe der idealen Gasgleichung (Gleichung 12) abgeschätzt. L_a ist die Arbeit, welche in Form von Wärme an einem Mol Wasser verrichtet werden muss, um es in den gasförmigen Aggregatzustand zu überführen.

$$L_a = RT \quad (10)$$

Für eine Temperatur von 373K ergibt sich eine äußere Verdampfungswärme von

$$L_a = 3101,12 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Damit lässt sich durch Einsetzen in Gleichung 11 jene Arbeit L_i berechnen, welche notwendig ist um die molekularen Anziehungskräfte bei der Verdampfung zu überwinden.

$$L_i = L - L_a \quad (11)$$

Einsetzen der Werte für die Verdampfungswärme aus Gleichung 9 und der eben berechneten äußeren Verdampfungswärme ergibt den Wert $L_i = (2,912 \pm 0,028) \cdot 10^4 \text{ J/mol}$. Um das Ergebnis in Elektronenvolt (eV) pro Molekül angeben zu können, wird es durch die Avogadro Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$, die Anzahl der Moleküle pro einem Mol, geteilt, was den Wert den Wert $(0,301 \pm 0,002) \text{ eV}$ ergibt (mit $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

Zusätzlich die ideale Gasgleichung:

$$pV = RT \quad (12)$$

4.2 Verdampfungswärme im Bereich 1-15 Bar

Nun wird die Verdampfungswärme im Bereich von 1 - 15 Bar bestimmt. Da in diesem Bereich V_D in Gleichung 2 nicht mehr durch die ideale Gasgleichung beschrieben werden kann, wird die Verdampfungswärme in diesem Druckbereich temperaturabhängig. V_D kann nun über folgende Formel bestimmt werden.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) V = RT \Leftrightarrow V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p} \right)^2 - \frac{a}{p}} \quad (13)$$

Dabei ist a eine Konstante der Größe $0.9 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$.

Tabelle 2

$T/^\circ\text{C}$	p/bar
118	1
131	2
148	3
155	4
161	5
166	6
172	7
176	8
181	9
185	10
188	11
194	12
194	13
203	14

Die Messwerte aus Tabelle Tabelle 2 werden nun in einem T/p Diagramm durch ein Ausgleichspolynom vom Grad 3 genähert. um daraus den Differentialkoeffizienten dp/dT bestimmen zu können, wird das Ausgleichspolynom nach der Temperatur abgeleitet.

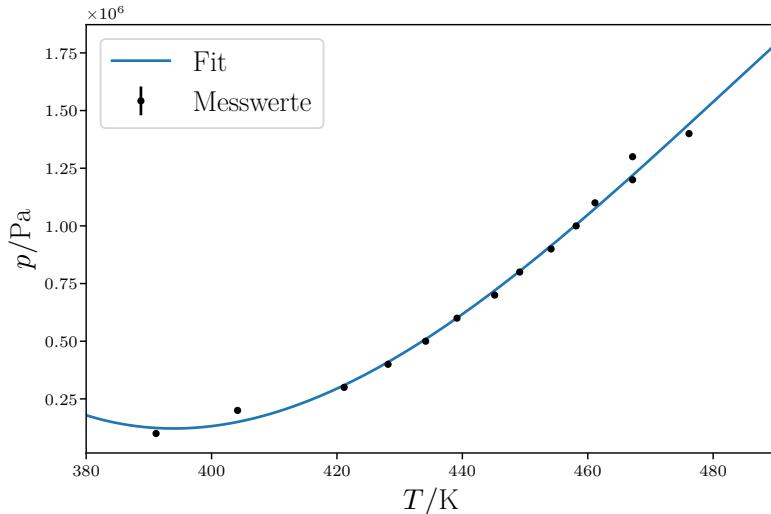


Abbildung 6: Ausgleichspolynom 3. Grades und Messwerte für $p > 1\text{bar}$

Es ergibt sich das Ausgleichspolynom der Form

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

und die resultierende Ableitung

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

mit den Werten der Parameter des Ausgleichspolynoms:

$$\begin{aligned} a &= -1,0 \pm 0,7 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} \\ b &= 1531 \pm 959 \frac{\text{Pa}^2}{\text{K}} \\ c &= -714\,342 \pm 415\,959 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \\ d &= 108\,512\,685 \pm 59\,968\,812 \text{Pa} \end{aligned}$$

Damit ist der Differentialkoeffizienten dp/dT über die Ausgleichsrechnung dargestellt. Nun ist es möglich, durch Einsetzen in Gleichung 2, umgestellt nach der Verdampfungswärme L , diese in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen.

$$L(T) = T \left(\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p} \right)^2 - \frac{a}{p}} \right) \frac{dp}{dT} \quad (14)$$

Diese Werte sind in Abbildung 7 und Abbildung 8 für die Fälle der Addition, sowie der Subtraktion der Wurzel aufgetragen.

negative wurzel

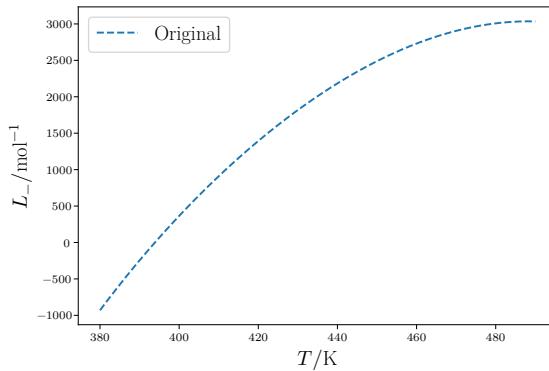


Abbildung 7: Verdampfungswärme bei Subtraktion der Wurzel

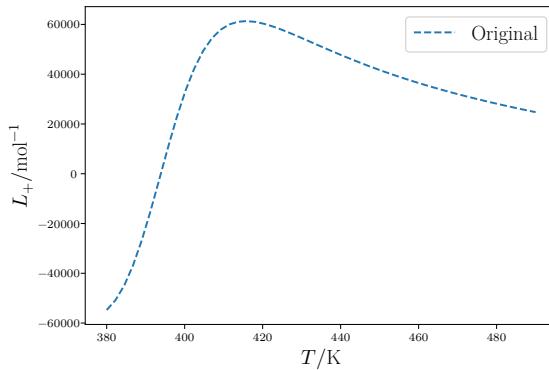


Abbildung 8: Verdampfungswärme bei Addition der Wurzel

5 Diskussion

Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Verdampfungswärme und dem Literaturwert lässt sich eine Abweichung von 21,1% feststellen. Während sich dieser auf $L = 40,8 \text{ kJ/mol}$ beläuft, wird bei dem Experiment der Wert $L = (3,22 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ erreicht [2]. Eine derartige Abweichung war zu erwarten, schließlich wurde angenommen, dass die Verdampfungswärme konstant sei. Darauf hinaus erfolgen sämtliche Veränderungen an der Installation per Hand, wodurch eine präzise Änderung der Kühlung oder Ähnlichem nicht garantiert werden kann. Grundsätzlich kann der Fall einer undichten Stelle nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei der Dokumentation der Messdaten muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass alle Werte per Augenmaß aufgenommen wurden, das wird vor Allem im Zweiten Teil des Experiments zum Verhängnis, da das Manometer aus genauer Frontansicht betrachtet werden muss. Nur so kann eine Temperatur bei einem (verhältnismäßig) genauen Druck abgelesen werden. Weiterhin ist bei dem zweiten Teil des Experiments wichtig, dass nur eine Lösung physikalisch relevant ist: Für $L(T)$ kann

durch die Wurzel ein negatives Ergebnis entstehen. Da die Verdampfungswärme eine stets positive Energie ist, welche für den Übergang von flüssig zu gasförmig aufgewendet wird, hat nur das positive Wurzelzeichen einen Sinn. Wäre es negativ, so würde das bedeuten, dass die Energie bei der Evaporation freigesetzt wird, das widersprüche allerdings dem physikalischen Prozess.

6 Anhang

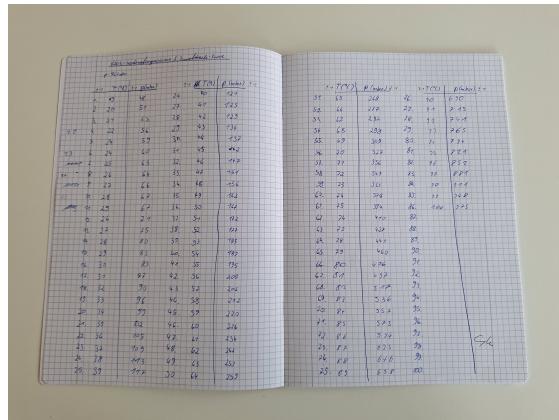


Abbildung 9: Teil 1

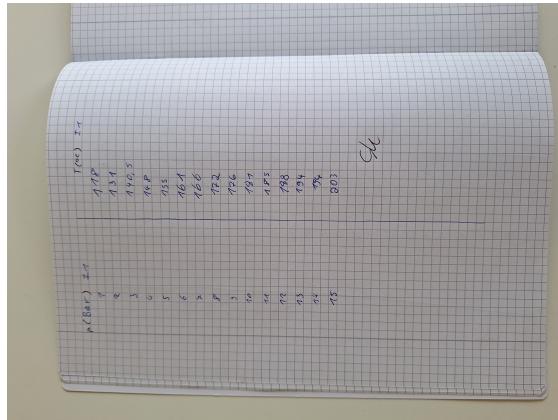


Abbildung 10: Teil 2

Literatur

- [1] Freie Universität Berlin-Autorenschaft. *Physik: Phasendiagramm von Wasser*. Abgerufen am 19. November 2024. 2024. URL: <https://shorturl.at/uYWIp> (besucht am 19. 11. 2024).

- [2] Chemie.de-Autorenschaft. *Wasser Stoffdaten*. Abgerufen am 25. November 2024. 2024. URL: [https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_\(Stoffdaten\).html](https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_(Stoffdaten).html) (besucht am 25.11.2024).
- [3] *Darstellung eines Kreisprozesses bei Verdampfung und Kondensation*. TU Dortmund. 2024.
- [4] *Messapparatur für einen Druck $p = 1 \text{ bar}$* . TU Dortmund. 2024.
- [5] *Messapparatur für einen Druck $p = 1 \text{ bar}$* . TU Dortmund. 2024.