

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Lukas Bertsch
lukas.bertsch@tu-dortmund.de

Steffen Kober
steffen.kober@tu-dortmund.de

Durchführung: 18.01.2022

Abgabe: 25.01.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	3
2 Theorie	3
2.1 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation	4
2.2 Differentialgleichung einer Dampfdruckkurve	5
2.3 Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung durch vereinfachende Annahmen	5
3 Durchführung	6
3.1 Messung im Druckbereich unter Atmosphärendruck	6
3.2 Messung im Druckbereich über Atmosphärendruck	8
4 Auswertung	8
4.1 Bestimmung der Verdampfungswärme zur ersten Messung	8
4.2 Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme über Atmosphärendruck	10
5 Diskussion	14
Literatur	14

1 Ziel

Mit diesem Experiment soll der Prozess der Phasenumwandlung von Wasser untersucht werden. Dazu wird die Dampfdruckkurve gemessen und die Verdampfungswärme L bestimmt. Die Verdampfungswärme wird dabei auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht.

2 Theorie

Damit dieses Ziel erreicht werden kann, muss zunächst verstanden werden was die Dampfdruckkurve beschreibt. Dies wird nun durch ein Beispiel mit Wasser erläutert. Wasser nimmt mit variierender Temperatur unterschiedliche Aggregatzustände an. Ein Aggregatzustand beschreibt soetwas wie die Bewegungen der Teilchen eines Stoffes in einem bestimmten Volumen. Die auf der Erde typischen Aggregatzustände sind fest, flüssig und gasförmig. Allerdings ist der Aggregatzustand eines Stoffes nicht nur temperaturabhängig. Der Umgebungsdruck eines Stoffes beeinflusst ebenfalls den Aggregatzustand. Durch diese beiden Abhängigkeiten lässt sich für einen Stoff ein Druck-Temperatur-Diagramm zeichnen. Ein solches Diagramm ist in Abbildung 1 dargestellt. Wird der Aggregatzustand

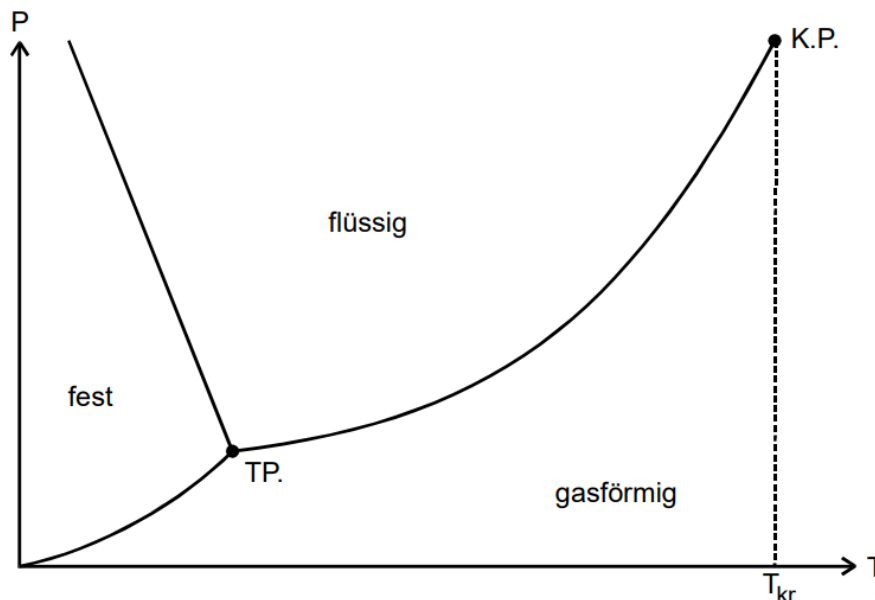


Abbildung 1: In dieser Abbildung ist der qualitative Verlauf eines Zustandsdiagramms dargestellt. [5]

von Wasser zu verschiedenen Temperaturen und Drücken untersucht, ergeben sich drei Bereiche im Diagramm, welche den drei genannten Aggregatzuständen entsprechen. Diese sind durch Grenzen getrennt, wie man in Abbildung 1 erkennen kann. Die Kurve zwischen den Bereichen der Aggregatzustände flüssig und gasförmig wird Dampfdruckkurve genannt. An genau dieser Grenze besitzt das System nur noch einen Freiheitsgrad, da bei Vorgabe eines Parameters der andere eindeutig definiert ist. Diese Kurve wird durch

die zwei Punkte T.P. und K.P. begrenzt, welche in Abbildung 1 eingezeichnet sind. Der Punkt T.P. ist der Tripelpunkt. An diesem Punkt kann Wasser alle drei Aggregatzustände annehmen, weshalb er keiner Grenzkurve eindeutig zugeordnet werden kann. Der K.P. ist ein Kritischer Punkt der Dampfdruckkurve. Ab diesem Punkt ist es auf der Dampfdruckkurve mit steigender Temperatur und steigendem Druck nicht mehr möglich zwischen den Aggregatzuständen "flüssig" und "gasförmig" zu unterscheiden. Daher wird die Dampfdruckkurve nur zwischen diesen beiden Punkten definiert. Eine wichtige Charakteristik der Dampfdruckkurve ist, dass sie im wesentlichen durch die Verdampfungswärme L beschrieben werden kann. Die Verdampfungswärme ist eine wichtige Eigenschaft von Stoffen. In gewissen Temperaturbereichen kann sie zwar als Konstante genähert werden, allerdings ist sie im Allgemeinen eine temperaturabhängige Größe.

2.1 Mikroskopische Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation

In diesem Versuch wird mit einer Flüssigkeit in einem evakuierten Gefäß gearbeitet. Eine Flüssigkeit in einem evakuierten Gefäß verdampft solange, bis der Druck in dem Gefäß einen Wert erreicht, der im Zustandsdiagramm im "flüssigen" Bereich liegt. Bei dem eben genannten Verdampfungsprozess geht ein Stoff vom flüssigen Zustand in den gasförmigen über. Dabei verlassen diejenigen Moleküle die Flüssigkeit, welche gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung die maximale kinetische Energie besitzen. Bei diesem Vorgang kann sich vorgestellt werden, dass die Moleküle aufgrund ihrer Geschwindigkeit aus der Flüssigkeitsoberfläche herausschießen. Damit dies geschieht, muss ein Molekül zunächst die molekulare Bindungsenergie überwinden. Daher muss ein Molekül um zu verdampfen, entweder eine externe energetische Anregung bekommen oder die notwendige Energie dem Wärmereservoir der Flüssigkeit entnehmen. Aufgrund dieser mikroskopischen Überlegung wird eine Größe L_{mol} der Einheit Joule/Mol definiert, welche molare Verdampfungswärme genannt wird. Diese beschreibt die nötige Energie um ein Mol einer Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur umzuwandeln. Sollte ein solches Mol an Gas wieder Kondensieren, also vom gasförmigen Zustand wieder in den Flüssigen wechseln, wird genau die Energie L_{mol} wieder frei, beziehungsweise geht dann in das Wärmereservoir der Flüssigkeit über. Da der Druck des Gases durch Stöße mit der Umgebung verursacht wird, kann es auch passieren, dass die Gasmoleküle mit der Flüssigkeitsoberfläche zusammenstoßen und dann wieder in die Flüssigkeit aufgenommen werden, also Kondensieren. Diese Vorgänge von Verdampfung und Kondensation finden kontinuierlich statt. Nach hinreichend langer Zeit bildet sich zwischen diesen Prozessen ein Gleichgewicht. Da der Verdampfungsprozess nicht mehr beobachtet werden kann, wird bei diesem Gleichgewicht davon gesprochen, dass „Flüssigkeit und Dampf koexistieren“. Es bildet sich ein konstanter Druck im Gas. Dieser wird Sättigungsdampfdruck genannt. Er muss mit zunehmender Temperatur ansteigen, da bei erhöhter kinetischer Energie die Moleküle häufiger Stoßen und deshalb mehr Moleküle aus der Flüssigkeit austreten können. Der Sättigungsdampfdruck hängt nicht vom Volumen des Gefäßes ab. Aus diesem Grund kann das gesättigte Gas nicht durch die Allgemeine Gasgleichung beschrieben werden.

2.2 Differentialgleichung einer Dampfdruckkurve

Damit die Dampfdruckkurve nicht nur durch experimentelle Regressionen dargestellt werden kann, ist es von Interesse eine theoretische Beschreibung der Dampfdruckkurve zu finden. Dazu wird ein reversibler Kreisprozess von Verdampfung und Kondensation betrachtet. Dieser wird in Abbildung 2 dargestellt.

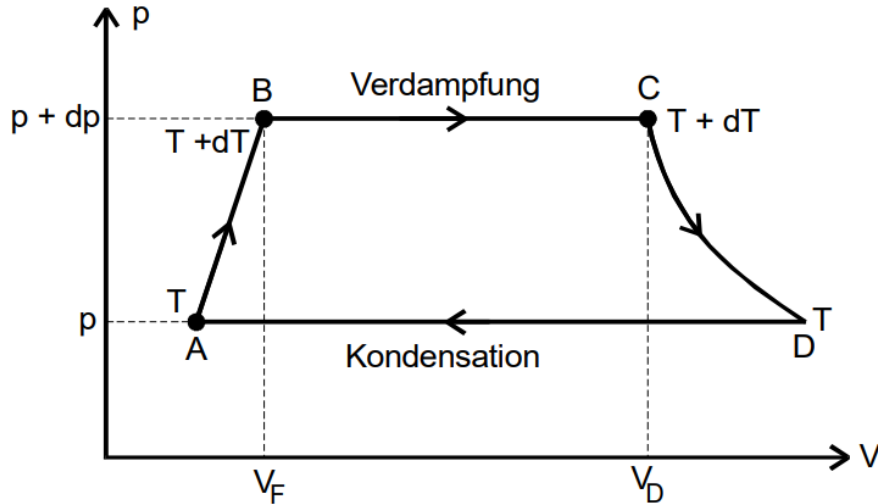


Abbildung 2: In dieser Abbildung ist ein Verdampfungs-Kondensations-Kreisprozess dargestellt. [5]

Wie im Unterabschnitt 2.1 beschrieben, wird bei Kondensation und Verdampfung Energie benötigt, beziehungsweise Energie abgegeben. Durch Aufstellen von Formeln für Arbeiten und Wärmemengen kann mit Hilfe der Hauptsätze der Thermodynamik die Differentialgleichung

$$(V_D - V_F) dp = \frac{L}{T} dT \quad (1)$$

aufgestellt werden, dessen Lösung die Dampfdruckkurve eines Stoffes beschreibt. V_D beschreibt dabei das Volumen des Gases und V_F das der Flüssigkeit. Diese Differentialgleichung wird Clausius-Clapeyronsche Gleichung genannt.

2.3 Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung durch vereinfachende Annahmen

Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ist im allgemeinen Fall schwierig, da sie durch komplizierte Temperaturabhängigkeiten ausgedrückt wird. Es werden Näherungen benötigt, welche die Integration ermöglichen. Daher soll in guter Näherung gelten, dass V_F gegenüber V_D vernachlässigbar klein ist. Außerdem muss V_D die ideale Gasgleichung

$$V_D(p, T) = R \frac{T}{p} \quad (2)$$

erfüllen. Die Verdampfungswärme L darf dafür nicht druck- und temperaturabhängig sein. Diese Näherungen können nur als hinreichend genau betrachtet werden, solange die Temperatur viel kleiner ist als die kritische Temperatur T_{kr} , welche in Abbildung 1 eingezeichnet ist. Sie beschreibt die obere Temperaturgrenze der Dampfdruckkurve. Mithilfe dieser Annahmen kann nun die Differentialgleichung integriert werden. Aus Gleichung 1 und Annahme der Gleichung 2 ergibt sich durch Integration Gleichung 3.

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

Da Gleichung 3 nur noch von den Variablen p und T abhängt, lässt sich diese Gleichung nach Variablen trennen. Es folgt

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = -\frac{L}{R} \frac{1}{T}, \quad (4)$$

woraus die Verdampfungswärme L bestimmt werden kann. Aus dieser lässt sich wiederum die innere Verdampfungswärme

$$L_i = L - L_a \quad (5)$$

bestimmen, wobei L_a die äußere Verdampfungswärme beschreibt.

3 Durchführung

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckkurve wird in diesem Versuch in zwei verschiedenen Druckbereichen durchgeführt. Im Bereich der negativen Druckdifferenz wird von 25 mbar bis zum Atmosphärendruck von etwa 1000 mbar gemessen, während bei einer zweiten Messung im Druckbereich von 1 bar bis 15 bar gemessen wird. Für die beiden Druckbereiche wird jeweils ein unterschiedlicher Versuchsaufbau verwendet.

3.1 Messung im Druckbereich unter Atmosphärendruck

Zur Messung der Dampfdruckkurve im Bereich unter Atmosphärendruck wird der in Abbildung 3 dargestellte Aufbau verwendet. Vor Beginn der Messung werden der Atmosphärendruck p_0 und die Außentemperatur T_0 notiert. Um die Apparatur zu evakuieren wird die Wasserstrahlpumpe eingeschaltet. Das Drosselventil und der Absperrhahn müssen dabei geöffnet werden, während das Belüftungsventil verschlossen bleibt. Auf dem digitalen Druckmessgerät lässt sich der Druck innerhalb der Messapparatur ablesen. Sobald ein Druck von ca. 25 mbar erreicht wird, werden die zuvor geöffneten Ventile verschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgestellt. Die Messung kann gestartet werden, sobald die Kühlwasserzufuhr und die Heizhaube eingeschaltet sind. Während die Temperatur im Inneren des Kolbens steigt, werden Wertepaare von Druck und Temperatur zu einer Schrittweite von 1 °C notiert. Die Temperatur wird dabei an demjenigen Thermometer abgelesen, welches sich im Dampfraum des Kolbens befindet. Bei Erreichen eines Druckes von über 1000 mbar wird die Messreihe beendet. Die Heizhaube wird ausgeschaltet. Aus den Messwerten kann ein Wert für die mittlere Verdampfungswärme im untersuchten Druckbereich bestimmt werden.

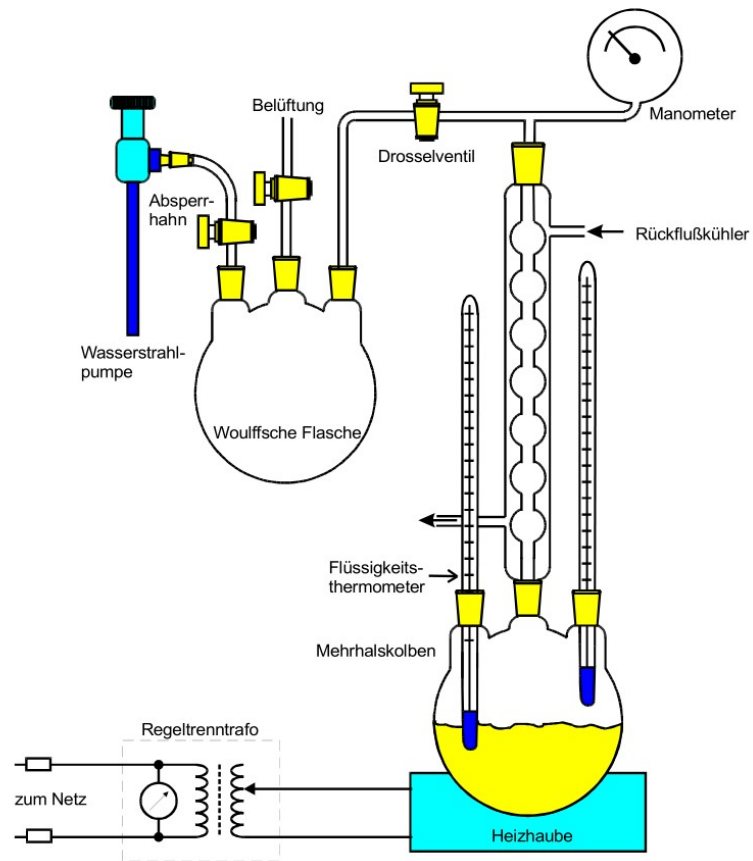


Abbildung 3: Skizze zur Messung der Dampfdruckkurve im Bereich von $p \leq 1$ bar [5].

3.2 Messung im Druckbereich über Atmosphärendruck

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme wird ein Druckbereich von 1 bar bis 15 bar betrachtet. Der hierzu verwendete Aufbau kann Abbildung 4 entnommen werden.

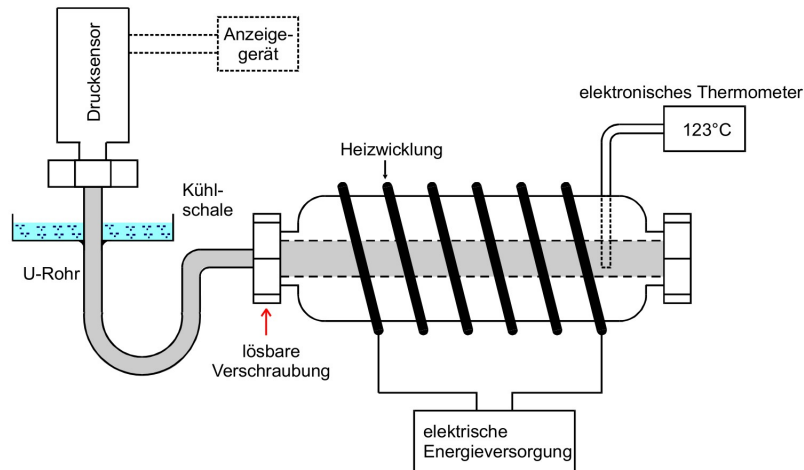


Abbildung 4: Skizze zur Messung der Dampfdruckkurve im Bereich von $p \geq 1$ bar [5].

Im Hohlraum des abgebildeten Stahlgefäßes befindet sich destilliertes und entgastes Wasser. Dieses wird mithilfe der Heizvorrichtung erhitzt. Zu Beginn der Messung sollte die Apparatur auf ca. 100 °C vorgeheizt werden. Ist diese Temperatur erreicht, sollte sich die Druckanzeige des Manometers dem Wert von 1 bar nähern, an welchem die Messreihe begonnen werden kann. Es werden Wertepaare von Druck und Temperatur in Abständen von 1 bar genommen, bis ein Druck von 15 bar erreicht wird.

4 Auswertung

Die Fehler- und Ausgleichsrechnung des folgenden Kapitels wird in *Python* unter Verwendung der Pakete *scipy* [3] und *uncertainties* [4] durchgeführt. Sie genügen der gaußschen Fehlerfortpflanzung und dem Standardfehler des Mittelwerts. Die verwendeten Grafiken werden mit *matplotlib* [2] erstellt. Vor Beginn der Messung wird der Atmosphärendruck zu $p_0 = 1010 \text{ mbar} = 101 \text{ kPa}$ und die Außentemperatur zu $T_0 = 19,5^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Messwerte können den Tabellen 1 und 2 oder dem Anhang entnommen werden.

4.1 Bestimmung der Verdampfungswärme zur ersten Messung

Unter der Annahme, dass die Verdampfungswärme in dem hier untersuchten Druckbereich keine Temperatur- und Druckabhängigkeit aufweist, lässt sich nach Gleichung 4 feststellen, dass der Logarithmus des Relativdruckes in Abhängigkeit zur reziproken Temperatur eine Geradengleichung der Form $f(x) = mx + b$ beschreibt. Der Parameter m der

Geradengleichung entspricht dabei dem Faktor $-L/R$, woraus sich der Mittelwert der Verdampfungswärme L im betrachteten Druckbereich bestimmen lässt.

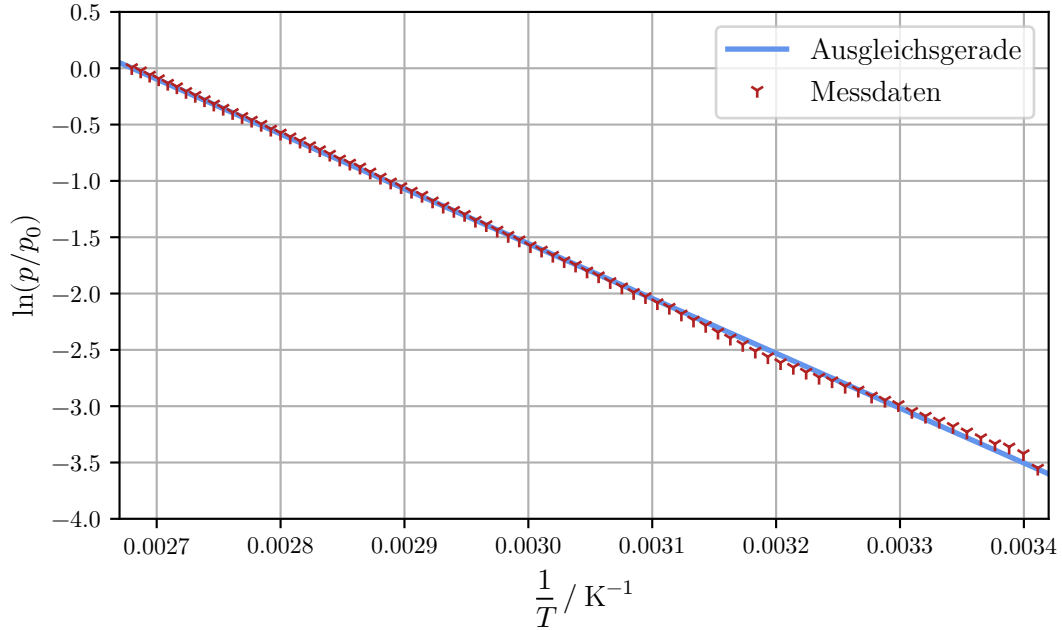


Abbildung 5: Messdaten zur Bestimmung der Verdampfungswärme im Druckbereich $25 \text{ mbar} \leq p \leq p_0$ und zugehörige Ausgleichsgerade.

In Abbildung 5 ist der beschriebene Zusammenhang des Logarithmus des Druckes zum Kehrwert der Temperatur zu sehen. Eine lineare Regression mittels *scipy* [3] ergibt die Parameter

$$m = (-4868 \pm 13) \text{ K} \qquad b = 14,67 \pm 0,04$$

der Ausgleichsgeraden. Damit folgt für $L = -mR$ mit der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J K/mol}$ [3] der Wert $L = (40\,474 \pm 122) \text{ J/mol}$. Die äußere Verdampfungswärme L_a lässt sich mithilfe der idealen Gasgleichung (2) abschätzen. Für die Temperatur $T = 373 \text{ K}$ folgt $L_a = 3101 \text{ J/mol}$. Mit der Relation (5) ergibt sich für die innere Verdampfungswärme

$$L_i = L - L_a = (37\,372 \pm 122) \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Durch Division durch die Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ [3] kann der Wert dieser Größe pro Molekül bestimmt werden. In eV ergibt sich

$$L_{i, \text{ Molekül}} = (0,3873 \pm 0,0013) \text{ eV}.$$

4.2 Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme über Atmosphärendruck

Für einen Druckbereich $p_0 \geq 1$ bar kann L nicht mehr als konstant angenommen werden. Mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (1) lässt sich der Zusammenhang

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

für $L(T)$ aufstellen. Hierzu wird jedoch das Volumen V_D des Dampfes benötigt. Das Volumen V_F wird als vernachlässigbar klein gegenüber V_D angenommen. Da die allgemeine Gasgleichung in diesem Bereich nicht mehr gilt, wird die Näherung

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

verwendet. Mit dieser Näherung ergeben sich die Lösungen V_+ und V_- des Volumens zu

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

Durch Einsetzen der Lösungen für das Dampfvolumen V_D in Gleichung 6 ergibt sich

$$L_{\pm}(p, T) = \frac{1}{p} \left(\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4} - ap} \right) \frac{dp}{dT} \cdot T. \quad (7)$$

Anhand der Daten der zweiten Messreihe lässt sich eine Ausgleichsfunktion ermitteln, mit der die Temperaturabhängigkeit des Druckes p modelliert werden kann. Als Funktion wird ein Polynom dritten Grades der Form $p(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gewählt. Die entsprechenden Messdaten und die Ausgleichsfunktion sind in Abbildung 7 abgebildet. Die Regression mittels *scipy* [3] ergibt die Parameter

$$\begin{aligned} a &= (0,65 \pm 0,11) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3} & b &= (-669 \pm 142) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2} \\ c &= (2,29 \pm 0,6) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} & d &= (-2,62 \pm 0,86) \cdot 10^7 \text{Pa}. \end{aligned}$$

Diese Parameter liefern Gleichungen für den Druck $p(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d$ und dessen Ableitung $\frac{dp}{dT}(T) = 3aT^2 + 2bT + c$, mit denen sich die beiden Lösungen L_+ und L_- in Abhängigkeit zur Temperatur darstellen lassen. Die so entstehenden Funktionen können den Abbildungen 7 und 8 entnommen werden.

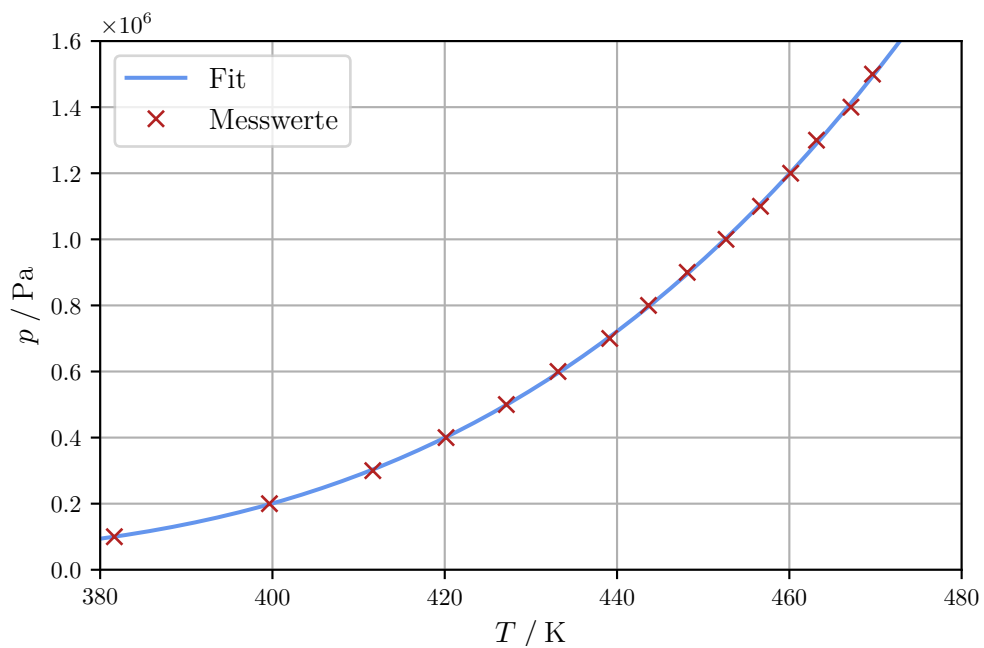


Abbildung 6: Messwerte im Druckbereich $p_0 \leq p \leq 15$ bar und Ausgleichspolynom dritten Grades.

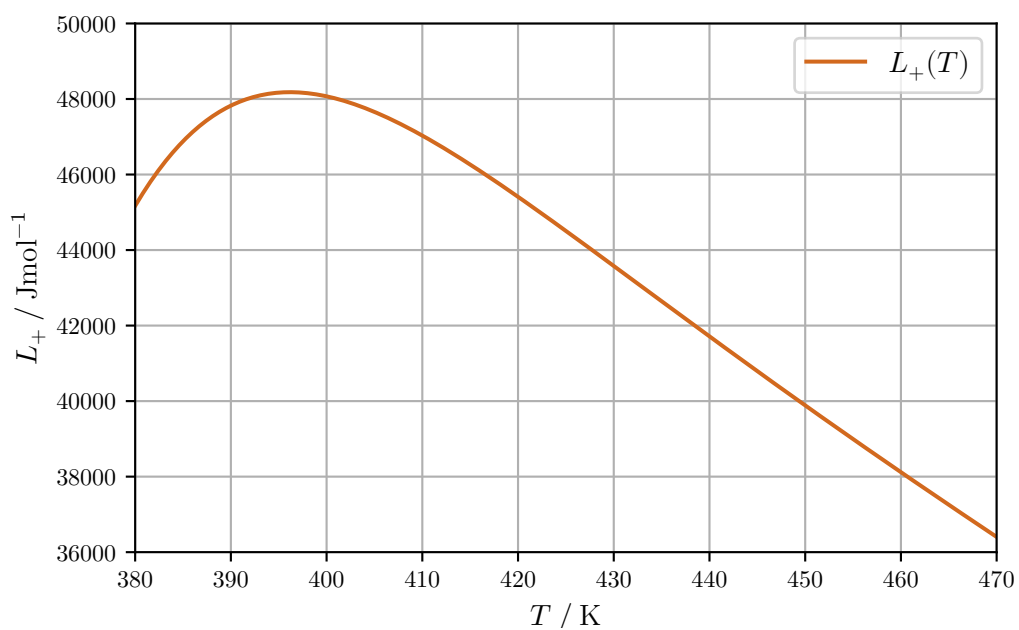


Abbildung 7: Ergebnis L_+ der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme im Bereich $p \geq 1$ bar.

Tabelle 1: Messdaten für $p \leq p_0$.

$T / ^\circ\text{C}$	p / mbar	$T / ^\circ\text{C}$	p / mbar
20	29	61	220
21	33	62	229
22	35	63	240
23	36	64	252
24	38	65	262
25	40	66	276
26	42	67	286
27	44	68	297
28	46	69	311
29	48	70	327
30	51	71	339
31	53	72	353
32	55	73	368
33	58	74	384
34	60	75	402
35	63	76	420
36	65	77	435
37	68	78	451
38	71	79	471
39	74	80	490
40	78	81	508
41	82	82	529
42	87	83	549
43	92	84	568
44	97	85	588
45	103	86	614
46	108	87	637
47	114	88	658
48	121	89	682
49	126	90	708
50	133	91	735
51	138	92	764
52	145	93	794
53	152	94	822
54	160	95	857
55	167	96	884
56	176	97	920
57	183	98	950
58	192	99	987
59	201	100	1016
60	209	0	0

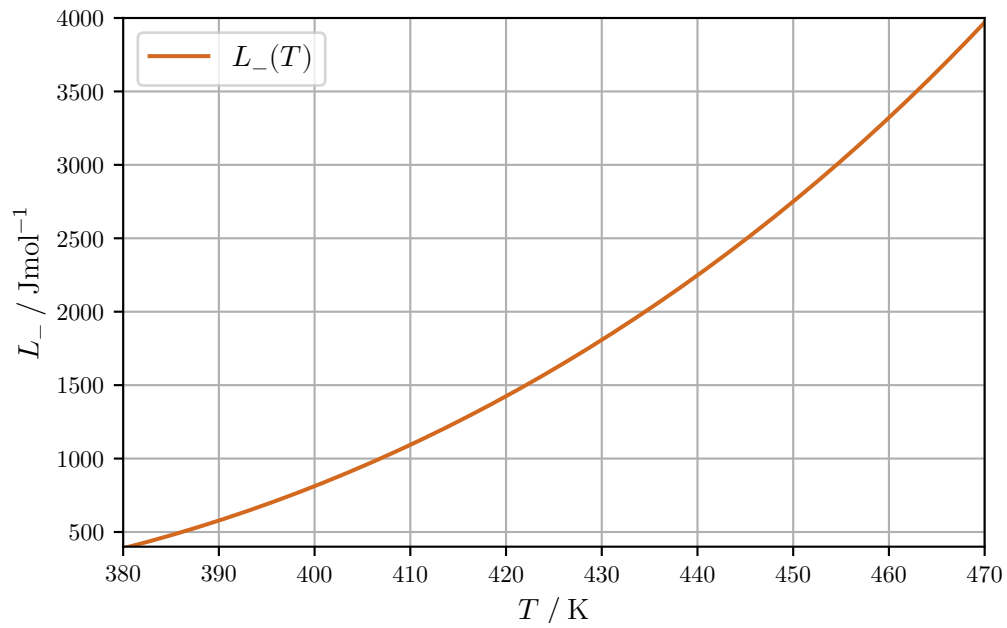


Abbildung 8: Ergebnis L_- der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme im Bereich $p \geq 1$ bar.

Tabelle 2: Messdaten für $p \geq p_0$.

p / bar	$T / ^\circ\text{C}$
1	108,5
2	126,5
3	138,5
4	147
5	154
6	160
7	166
8	170,5
9	175
10	179,5
11	183,5
12	187
13	190
14	194
15	196,5

5 Diskussion

Zunächst wird der Literaturwert [1] der Verdampfungswärme mit dem experimentellen Wert verglichen.

$$L_{\text{exp}} = (40,47 \pm 0,12) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$L_{\text{lit}} = 40,66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Abweichung zum Literaturwert liegt bei circa 0.46%. Das Experiment bestätigt im Rahmen der Messunsicherheiten eindeutig den Literaturwert. Betrachtet man die temperaturabhängige Verdampfungswärme fällt auf, dass sich mathematisch zwei Lösungen ergeben. Allerdings kann lediglich der Graph von L_+ als physikalisch sinnvoll angenommen werden, da die Verdampfungswärme bei steigender Temperatur abnehmen muss. Dies wurde bereits im Abschnitt 2 erklärt.

Literatur

- [1] Horst Czichos und Manfred Hennecke. *Das Ingenieurwissen*. Springer Verlag, 2012. ISBN: 978-3-642-22850-6.
- [2] 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/>.
- [3] Eric Jones, Travis E. Oliphant, Pearu Peterson u. a. *SciPy: Open source scientific tools for Python*. Version 0.16.0. URL: <http://www.scipy.org/>.
- [4] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [5] *V203 - Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*. TU Dortmund. URL: https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1712438/mod_resource/content/1/V203.pdf (besucht am 19.01.2022).