

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve

Umut Aydinli
umut.aydinli@tu-dortmund.de

Muhammed-Sinan Demir
sinan.demir@tu-dortmund.de

Durchführung: 21.01.2022

Abgabe: 28.01.2022

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung	3
2 Theorie	3
2.1 Einleitung und Erklärung der Dampfdruckkurve und der Verdampfungs- wärme	3
2.3 Herleitung der Berechnung von der Dampfdruckkurve	4
2.4 Die Anwendung der Clausius-Clapeyronsche Gleichung	6
3 Versuchsaufbau und Versuchdurchführung	6
3.1 Messung bis 1 bar	6
3.2 Messung von 1 bis 15 bar	7
4 Auswertung	8
4.1 Messung von 1 bis 15 bar	11
5 Diskussion	15
6 Anhang	15
Literatur	18

1 Zielsetzung

In dem Versuch 203 wird durch die Bestimmung der Verdampfungswärme von Wasser eine Dampfdruckkurve erstellt und die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme überprüft.

2 Theorie

2.1 Einleitung und Erklärung der Dampfdruckkurve und der Verdampfungswärme

Unter einer Phase wird ein räumlich abgegrenzter Bereich in einem abgeschlossenen System, in welchem ein Stoff einen physikalisch homogenen Zustand hat, verstanden. Aggregatzustände sind demnach auch Phasen, welche als flüssig, gasförmig oder fest vorhanden sein können. Bei diesem Versuch wird die Umwandlung von flüssig zu gasförmig und umgekehrt betrachtet und näher untersucht. In einem Zustandsdiagramm, wie in Abbildung 1 zu sehen, kann das Verhältnis der Phase gut beschrieben werden. Dabei werden zwei sogenannte Freiheitsgrade betrachtet, welche in diesem Fall Temperatur T und Druck p sind.

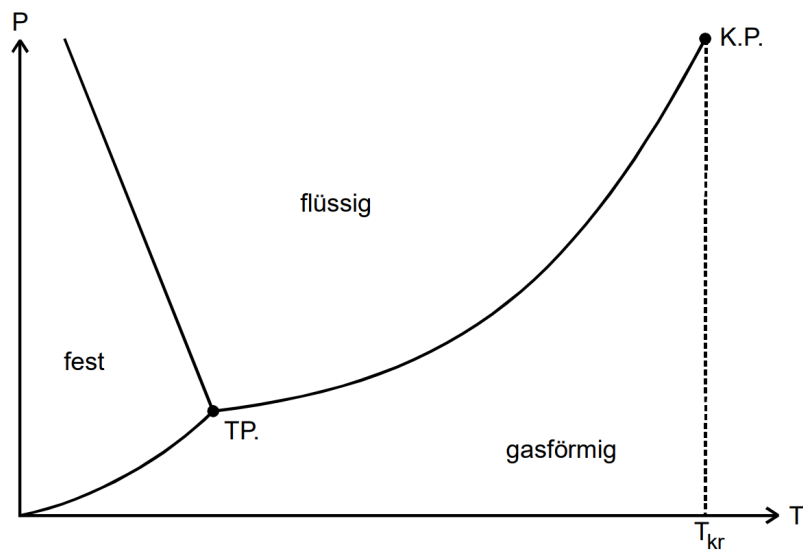


Abbildung 1: Das Zustandsdiagramm mit den 3 Phasen [2].

Da in diesem Versuch die Umwandlung von flüssig zu gasförmig und umgekehrt relevant ist, fällt der Fokus auf die Kurve von TP., den Tripelpunkt, zu K.P., dem kritischen Punkt. Der Tripelpunkt ist der Punkt an dem die drei Phasen gleichzeitig vorliegen und der kritische Punkt ist der Punkt an dem die flüssige, sowie die gasförmige Phase des Wassers gleichzeitig vorhanden ist. Diese Kurve, die beide Punkte verbindet, wird auch

Dampfdruckkurve genannt. In diesem Fall sind die beiden Freiheitsgrade nicht mehr frei wählbar. Bei einer bestimmten Temperatur T ist der Druck p durch die Dampfdruckkurve gegeben. Somit minimiert sich der Freiheitsgrad auf eins, und zwar T . Der Verlauf der Dampfdruckkurve ist durch einen temperaturabhängigen Parameter, welcher in einigen Bereichen jedoch als konstant betrachtet wird, festgelegt. Diese Größe wird als Verdampfungswärme L gekennzeichnet. Diese Größe verschwindet, je näher der Verlauf der Kurve sich dem kritischen Punkt nähert, weil an diesem Punkt kein Unterschied mehr zwischen diesen Phasen existiert. Der Wert bei dem L als praktisch konstant angenommen wird, wird mithilfe dieses Experimentes ermittelt und die dazugehörige Dampfdruckkurve bestimmt.

2.2

Wenn in ein evakuiertes Gefäß, Flüssigkeit hinzugefügt wird steigt der Druck überhalb der Wasseroberfläche, aufgrund des Verdampfens von einem Teil der Flüssigkeitsmenge, an. Unter dem Verdampfungsvorgang wird das Verlassen der auf der Flüssigkeitsoberfläche befindenden Moleküle, welche nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung eine maximale kinetische Energie besitzen, verstanden. Dabei wird Arbeit gegen die Molekularkräfte aufgewandt, welche entweder durch von außen zugeführte Energie oder die Entnahme des Wärmeverrats der Flüssigkeit, erbracht wird. Die molare Verdampfungswärme L ist hierbei die Energie, mit der ein Mol an Flüssigkeit in gleichwarmen Dampf umgewandelt wird. Ebenfalls kommt die Energie bei Kondensation, also dem umgekehrten Vorgang, wieder frei, aufgrund der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung. Der Druck der entsteht, wenn nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation herrscht, wird Sättigungsdruck genannt. Dadurch, dass der Sättigungsdruck unabhängig vom Volumen des Gasraumes ist, kann dieser nicht durch die ideale Gasgleichung

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

bestimmt werden. Das R steht hierbei für die allgemeine Gaskonstante welche $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ beträgt.

2.3 Herleitung der Berechnung von der Dampfdruckkurve

Zu Beginn wird erst einmal der reversiblen Kreisprozess der Verdampfung und Kondensation betrachtet.

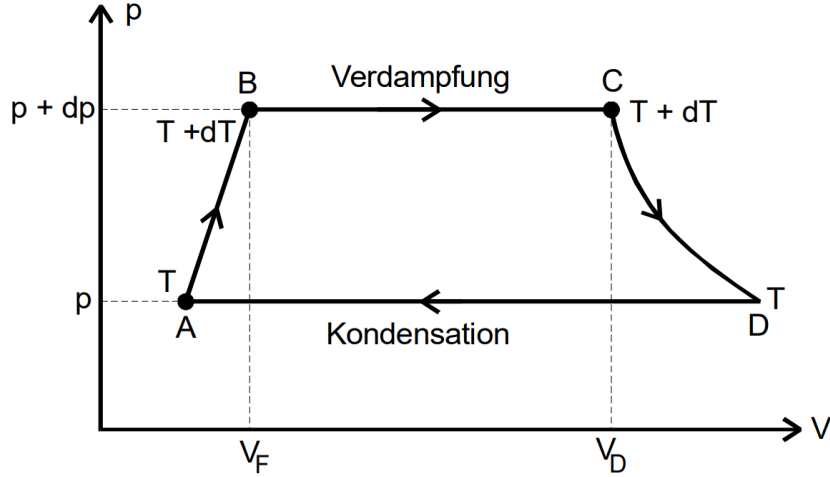


Abbildung 2: Der Kreisprozess in einem Druck-Volumen-Diagramm [2].

Der Verlauf startet bei dem Ausgangszustand **A**, sowie der Temperatur T und dem Druck p . Die Flüssigkeit wird dann um eine Temperatur dT erhitzt, wodurch dann ebenfalls der Druck um dp auf ein Volumen V_F steigt, Zustand **B**. Durch Zufuhr von Verdampfungswärme wird die Flüssigkeit isotherm und isobar und geht in eine Gasform über. Das Volumen dehnt sich dabei auf V_D aus, Zustand **C**.

Der Dampf kühlt sich dann anschließend wieder auf die Ausgangstemperatur T ab, mit dem Ausgangsdruck p , Zustand **D**. Die darauffolgende Kondensation erfolgt dann durch Zufuhr mechanischer Energie und gelangt somit wieder zum Ausgangszustand **A**. Die ganzen Prozesse werden nun aufeinander summiert und mit der gesamtverrichteten Arbeit gleichgesetzt, erster Hauptsatz der Thermodynamik, wodurch man folgende Gleichung erhält:

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

Die Parameter C_F und C_D geben die Molwärme des Dampfes an und dL gibt den Unterschied der benötigten Verdampfungswärme an, da bei höheren Temperaturen die Unterschiede kleiner sind. Dadurch, dass dies ein reversibler Kreisprozess ist, gilt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (3)$$

Durch Umformen und die Formeln (2) und (3) ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

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

2.4 Die Anwendung der Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung kann nun die Berechnung der Dampfdruckkurve erfolgen, jedoch muss diese erst weiter vereinfacht werden, da Werte wie V_D , V_F und L prinzipiell aus schwierigen Funktionen der Temperatur sein können.

Deswegen wird diese etwas vereinfacht, indem über die Temperaturbereiche, der vorher genannten Werte, Näherungsannahmen getroffen. Die getroffenen Annahmen sind, dass V_F gegenüber V_D vernachlässigbar ist, V_D sich mit der idealen Gasgleichung (1) berechnen lässt und L temperatur- und druckunabhängig ist.

Durch diese Annahmen und Integration folgt die Formel

$$\ln(p) = -\frac{L}{RT} + \text{const} \quad (5)$$

bzw.

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{L}{RT}}.$$

3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

3.1 Messung bis 1 bar

Der Versuch wird wie in Abbildung 3 aufgebaut. Nach dem Aufbau wird zuerst der Druck der Umgebungsluft gemessen und notiert. Danach wird der Mehrhalskolben evakuiert, indem der Absperrhahn sowie das Drosselventil geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen werden. Als nächstes wird die Wasserstrahlpumpe angemacht und laufen gelassen, bis das Manometer einen konstanten Druck anzeigt. Wenn ein konstanter Druck herrscht, wird erst das Drosselventil, dann der Absperrhahn und als letztes die Wasserstrahlpumpe geschlossen und die Wasserkühlung wird angestellt, damit der Dampf wieder kondensiert. Die Heizhaube wird angestellt und je später es im Erhitzungsvorgang wird umso mehr wird die Wasserkühlung verringert. Nun werden insgesamt 50 Wertepaare, zusammensetzend aus Temperatur und Druck, aufgenommen in einem gleichbleibenden Abstand. Beendet wird die Messung wenn das Manometer 1 bar anzeigt, also Umgebungsdruck.

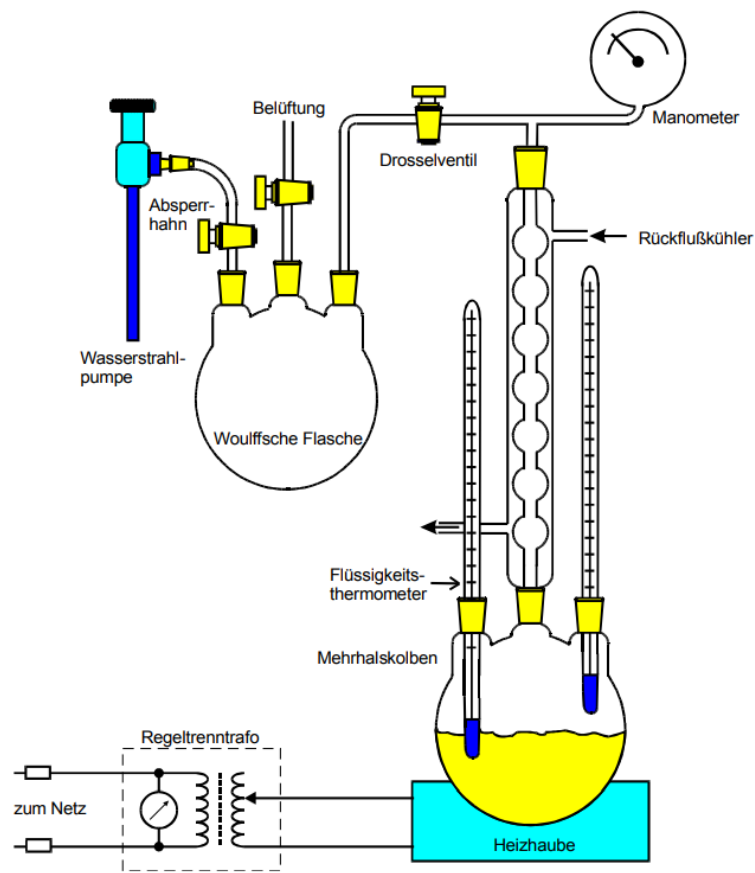


Abbildung 3: der Aufbau des ersten Versuchs [2].

3.2 Messung von 1 bis 15 bar

In dem nächsten Versuchsteil wird die Apparatur gewechselt und der Aufbau sieht aus wie in Abbildung 4. Hierbei wird vor Beginn der Stahlbolzen komplett mit destilliertem und entgastem Wasser gefüllt. Anschließend wird die Heizwicklung aktiviert und es werden wieder Datenpaare wie in dem ersten Versuch aufgenommen. Diesmal sind es wieder Druck und Temperatur, jedoch werden diese Werte bei jedem halben bar anstieg notiert.

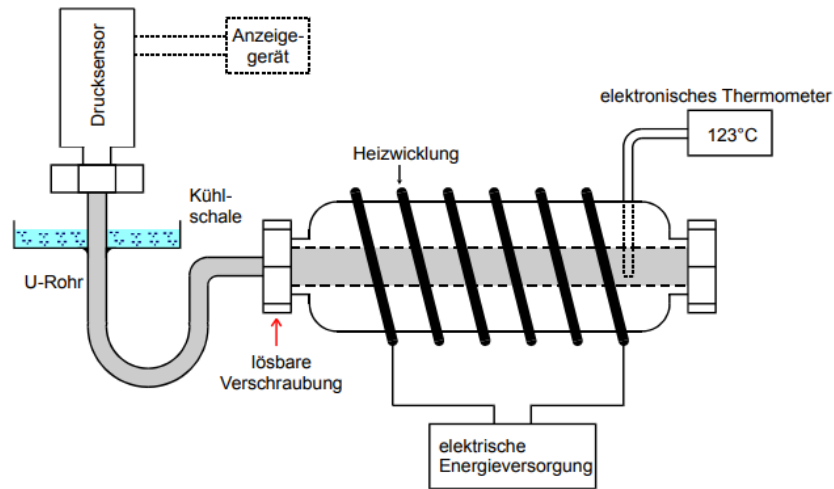


Abbildung 4: Der Aufbau des zweiten Versuchs [2].

4 Auswertung

Im ersten Teil des Versuches wird die Verdampfungswärme L bestimmt. Der Umgebungsdruck beträgt

$$p_0 = 1023 \text{ mbar} = 1023 \cdot 10^2 \text{ Pa}.$$

Die hergeleitete Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme, mit Hilfe aus der Formel (5), lautet

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

Die Wertepaare aus der Tabelle 1 und 2 werden in einem Verhältnis zueinander gebracht, dazu wird der Logarithmus vom Druck zum Umgebungsdruck gegen den Kehrwert der Temperatur aufgestellt und in Abbildung 5 dargestellt.

Tabelle 1: Messwerte des ersten Versuches.

$p / 10^2 \text{ Pa}$	T / K	$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$	$\frac{1}{T} / 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$
23	291,15	-3,79	3,43
31	291,15	-3,49	3,43
34	292,15	-3,40	3,42
45	296,15	-3,12	3,37
65	304,15	-2,75	3,28
85	311,15	-2,48	3,21
105	316,15	-2,27	3,16
125	321,15	-2,10	3,11
145	325,15	-1,95	3,07
165	327,65	-1,82	3,05
185	330,15	-1,71	3,02
205	332,15	-1,60	3,01
225	334,65	-1,51	2,98
245	338,15	-1,42	2,97
265	339,65	-1,35	2,95
285	341,65	-1,27	2,94
305	342,65	-1,21	2,93
325	342,65	-1,14	2,91
345	344,15	-1,08	2,90
365	346,15	-1,03	2,88
385	347,15	-0,97	2,88
405	348,15	-0,92	2,87
425	349,15	-0,87	2,86
445	351,15	-0,83	2,84
465	352,15	-0,78	2,83
485	353,15	-0,74	2,83
505	354,15	-0,70	2,82
525	354,65	-0,66	2,81
545	356,15	-0,62	2,80
565	357,15	-0,59	2,79
585	357,65	-0,55	2,79
605	359,15	-0,52	2,78
625	360,15	-0,49	2,77
645	361,15	-0,46	2,76

Tabelle 2: Messwerte des ersten Versuches.

$p / 10^{-3} \text{ bar}$	T / K	$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$	$\frac{1}{T} / 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$
665	361,65	-0,43	2,76
685	362,15	-0,40	2,76
705	363,15	-0,37	2,75
725	364,15	-0,34	2,74
745	365,15	-0,31	2,73
765	365,65	-0,29	2,73
785	366,15	-0,26	2,73
805	367,15	-0,23	2,72
825	367,65	-0,21	2,71
845	368,15	-0,19	2,71
865	369,15	-0,16	2,70
885	369,65	-0,14	2,70
905	310,15	-0,12	2,70
925	370,65	-0,10	2,69
945	371,15	-0,07	2,69
965	371,65	-0,05	2,69
985	372,15	-0,03	2,68
1002	373,15	-0,01	2,67

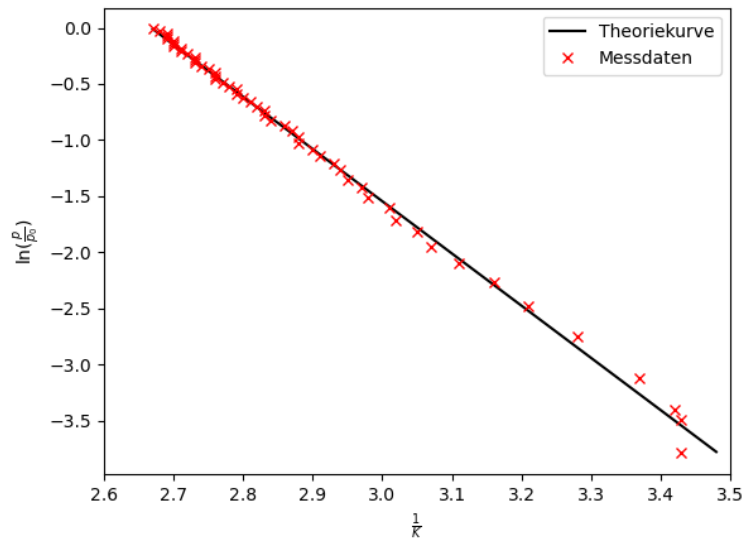


Abbildung 5: Die Lineare Regression der Datenpaare bis 1 bar.

Die Ausgleichsgerade liefert

$$\begin{aligned} a &= (-2.14 \pm 0.01) \cdot 10^3 \text{ K} \\ b &= (2.668 \pm 0.002) . \end{aligned}$$

Durch die Gleichung (5) und die Ausgleichsgerade lässt sich die Verdampfungswärme durch die Funktion

$$a = -\frac{L}{R} \rightarrow L = -a \cdot R \quad (7)$$

bestimmen. Daraus folgt

$$L = (17.79 \pm 0.083) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} .$$

Für die Volumenarbeit $W = p \cdot V$, wofür die äußere Verdampfungsenergie L_a benötigt wird, um das Volumen eines Mols der Flüssigkeit auf das Volumen eines Gases zu vergrößern, lässt sich mit der idealen Gasgleichung aus der Formel (1) gleichsetzen. Somit folgt mit der Temperatur $T = 373 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} L_a &= W = pV = RT \\ &= 3.101 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} . \end{aligned} \quad (8)$$

Anschließend für die innere Energie L_i

$$\begin{aligned} L_i &= L - L_a \\ &= (14.689 \pm 0.520) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} . \end{aligned} \quad (9)$$

Die Energie wird benötigt, um die molekulare Bindungskraft zu überwinden. Zur Verdeutlichung der inneren Energie pro Molekül wird die innere Energie durch die Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ geteilt. Zudem wird das Ergebnis in Elektronenvolt angegeben. Das führt zu

$$L_i = (0,152 \pm 0,004) \text{ eV} .$$

4.1 Messung von 1 bis 15 bar

Die Messung wird mit der Apparatur aus Abbildung 4 durchgeführt. Dabei wird die Verdampfungswärme in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Dafür wird die Gleichung (4) benötigt und umgestellt zu

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT} . \quad (10)$$

Es ist zu beachten, dass sich V_D nicht mehr durch die Gasgleichung aus der Formel (1) ausdrücken lässt:

$$\left(p + \frac{A}{V_D^2}\right) V_D = RT$$

$$V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \quad (11)$$

mit $A = 0.9 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}$

Durch die Formel (10) folgt

$$L = T \left[\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right] \frac{dp}{dT}$$

$$= \frac{T}{p} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - Ap} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (12)$$

Zudessen, wird ein Ausgleichspolynom dritten Grades aufgestellt, um $\frac{dp}{dT}$ auszudrücken.

Tabelle 3: Messwerte des zweiten Versuches.

$p / \cdot 10^5 \text{Pa}$	T / K	$p / \cdot 10^5 \text{Pa}$	T / K
0,5	367,65	8,0	443,15
1,0	381,15	8,5	445,15
1,5	391,65	9,0	447,15
2,0	393,15	9,5	449,15
2,5	404,15	10,0	452,15
3,0	411,15	10,5	453,15
3,5	415,15	11,0	456,15
4,0	420,15	11,5	458,15
4,5	423,15	12,0	459,15
5,0	426,15	12,5	461,15
5,5	429,15	13,0	463,15
6,0	432,15	13,5	465,15
6,5	435,15	14,0	466,15
7,0	438,15	14,5	467,15
7,5	440,15	15,0	468,15

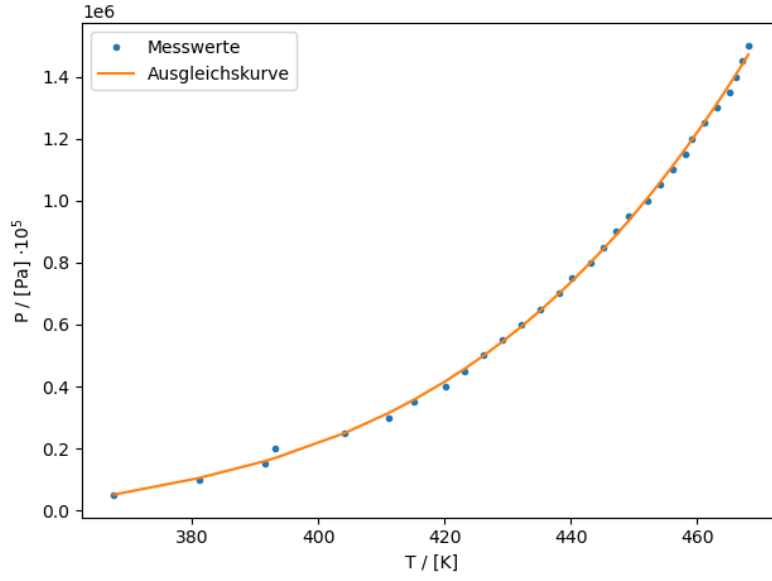


Abbildung 6: Das Ausgleichspolynom aus den Messpaaren.

Dabei hat das Polynom die Form:

$$P(T) = aT^3 + bT^2 + cT + d \quad (13)$$

$$\frac{dp}{dT} = 3aT^2 + 2bT + c \quad (14)$$

$$a = (0.8308 \pm 0.1187) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}$$

$$b = (-8.9432 \pm 1.5020) \cdot 10^2 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}$$

$$c = (3.2418 \pm 0.6313) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

$$d = (-3.9544 \pm 8.8206) \cdot 10^7 \text{ Pa}.$$

Die zwei Gleichungen, (13) und (14), werden in die Formel (12) eingesetzt und anschließend umgeformt zu

$$L(T) = \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2} \right)^2 - A \cdot (aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] \cdot \frac{3aT^3 + 2bT^2 + cT}{aT^3 + bT^2 + cT + d}. \quad (15)$$

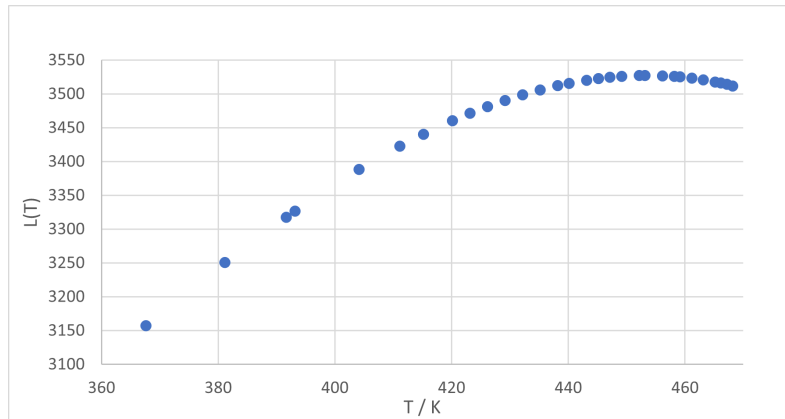


Abbildung 7: Verdampfungswärme erster Fall für Addition der Wurzel.

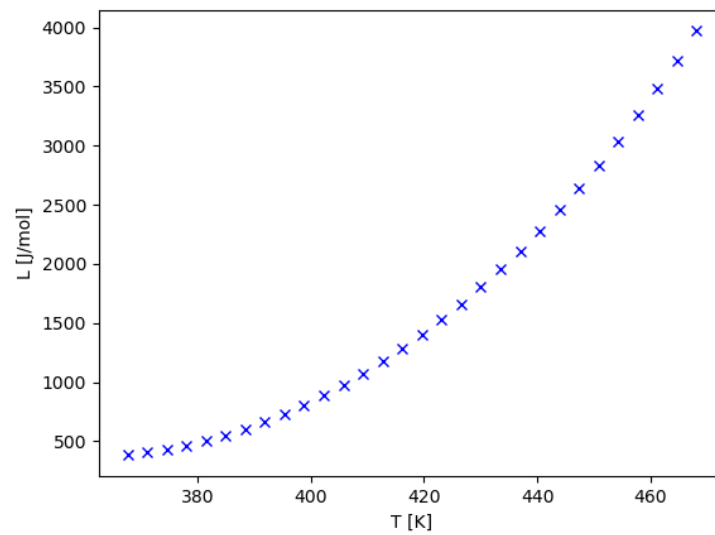


Abbildung 8: Verdampfungswärme zweiter Fall für Subtraktion der Wurzel.

5 Diskussion

Im ersten Teil des Versuches sind die Messpaare im Toleranzbereich, dies wird durch die jeweiligen Graphen, Abbildung 5, verdeutlicht. Die Messwerte liegen ebenso auf der Theoriekurve, mit Ausnahme von einigen Werten. Verglichen mit dem Literaturwert [1] und dem ausgerechneten Wert, folgt für die relative Abweichung

$$\begin{aligned}L_{\text{gemessen}} &= (17.79 \pm 0,083) \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\L_{\text{Wasser,Lit}} &= 40.8 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\&\rightarrow \text{relative Abweichung} = 55.5\%.\end{aligned}$$

Wie zu erkennen ist der gemessene Wert halb so groß wie der Literaturwert. Die Abweichung würde sich durch das Ablesen der Temperaturen zurückführen. Zudem wurde die Temperatur nicht konstant gemessen, sondern immer wieder durch das Regulieren der Wasserpumpe beeinflusst. Dies führte dazu, dass der Druck ab und zu auf dem Messgerät schwankte. Im zweiten Teil des Versuches ist es auffällig, dass die Messwerte nah an der Ausgleichskurve liegen. Am Anfang des ersten Falles ist ein Abstand der Temperaturen zu erkennen, wodurch sich ein hoher Anstieg der Temperatur bemerkbar macht. Da es sich um ein abgeschlossenen System handelt, wird die Apparatur schnell erhitzt.

6 Anhang

V204				Umgebungsdruck $p_0 = 1023 \text{ mb}$			
Messung 100 A bar				Evakuiert bei			
$\frac{A}{T} / 10^{-3}$	$p / 10^{-3} \text{ bar}$	T / K	$T / ^\circ C$	$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0}$
343	23	18	291,15 K	-379	985	99	372,15
					1005	100	373,15
243	31	18	291,15	-319			
242	34	15	292,15	-34			
347	15	23	296,15	-312			
278	45	31	304,15	-275			
371	85	38	311,15	-248			
316	105	43	316,15	-227			
311	125	48	321,15	-211			
2187	145	52	325,15	-185			
3105	165	54	327,15	-182			
3102	185	57	330,15	-171			
3101	205	59	332,15	-160			
2138	225	61	334,15	-151			
2197	245	63	336,15	-142			
2195	265	65	338,15	-135			
2194	285	66	339,15	-127			
2193	305	68	341,15	-121			
2191	325	69	342,15	-114			
219	345	71	344,15	-108			
2188	365	73	346,15	-103			
2188	385	74	347,15	-97			
2187	405	75	348,15	-92			
2186	425	76	349,15	-87			
2184	445	78	351,15	-83			
2183	465	79	352,15	-78			
2183	485	80	353,15	-74			
2182	505	81	354,15	-70			
2181	525	81	354,15	-66			
218	545	83	356,15	-62			
2179	565	84	357,15	-59			
2179	585	84	358,15	-55			
2178	605	86	359,15	-51			
2177	625	87	360,15	-49			
2176	645	88	361,15	-46			
2176	665	88	361,15	-43			
2176	685	89	362,15	-40			
2175	705	90	363,15	-37			
2174	725	91	364,15	-34			
2173	745	92	365,15	-31			
2173	765	92	365,15	-29			
2173	785	93	366,15	-26			
2172	805	94	367,15	-23			
2171	825	94	367,15	-21			
2171	845	95	368,15	-19			
217	865	96	369,15	-16			
217	885	96	369,15	-14			
217	905	97	370,15	-12			
2169	925	97	370,15	-10			
2169	945	98	371,15	-9			
2169	965	98	371,15	-9			

Messung	von	1	bis	15 bar
in bar				°C
0,5			94,5	387,65
1			108	381,85
1,5			108,5	391,65
2			120	393,15
2,5			131	404,15
3			131	411,15
3,5			142	415,15
4			147	426,15
4,5			150	423,15
5			153	426,15
5,5			156	429,15
6			159	432,15
6,5			162	435,15
7			165	438,15
7,5			167	440,15
8			170	443,15
8,5			172	445,15
9			174	447,15
9,5			176	448,15
10			179	452,15
10,5			181	453,15
11			183	456,15
11,5			185	458,15
12			186	459,15
12,5			188	461,15
13			190	463,15
13,5			192	465,15
14			193	466,15
14,5			194	467,15
15			195	468,15

R.F.

Literatur

- [1] Chemie.de. *Wasser (Stoffdaten)*. 2022. URL: https://www.chemie.de/lexikon/Wasser_%28Stoffdaten%29.html (besucht am 27.01.2022).
- [2] TU Dortmund. *Verdampfungswärme und Dampfdruck-Kurve*. 2021. URL: https://moodle.tu-dortmund.de/pluginfile.php/1716952/mod_resource/content/1/V203.pdf (besucht am 21.01.2022).