

V203

Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve

Toby Teasdale
toby.teasdale@tu-dortmund.de

Erich Wagner
erich.wagner@tu-dortmund.de

Durchführung: 14.12.2021

Abgabe: 21.12.2021

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Ziel	3
2	Theorie	3
3	Durchführung	6
3.1	Messung bis 1 bar	6
3.2	Messung von 1 bis 15 bar	7
4	Fehlerrechnung	8
5	Auswertung	8
5.1	Messung bis 1 bar	8
5.2	Messung von 1 bis 15 bar	11
6	Diskussion	14
	Literatur	15

1 Ziel

Das Ziel des Versuchs „Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve“ ist es, die Verdampfungswärme von Wasser zu bestimmen und die Dampfdruckkurve darzustellen. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme überprüft.

2 Theorie

Mit der Phase eines Stoffes wird ein räumlich abgegrenzter Bereich in einem abgeschlossenen System beschrieben, in dem sich der Stoff in einem physikalisch homogenen Zustand befindet. Darunter gelten unter anderem die Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig.

In einem sogenannten Phasendiagramm, wie dem in Abbildung 1, besitzt ein System innerhalb eines abgegrenzten Bereichs zwei Freiheitsgrade, den Druck p und die Temperatur T . Das heißt, dass diese ohne Phasenänderung variiert werden können, solange keine Grenzlinie überschritten wird.

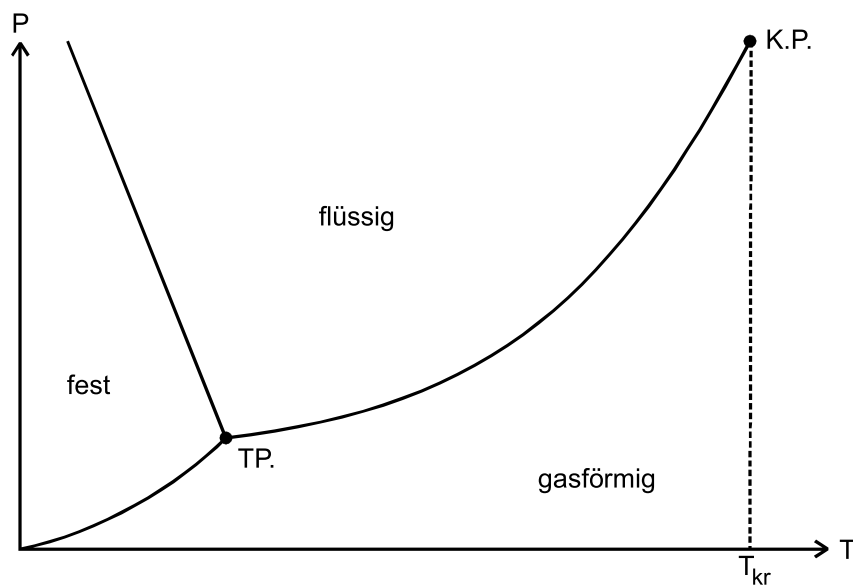


Abbildung 1: Qualitatives Phasendiagramm von Wasser [8].

Zur Untersuchung des Übergangs von flüssig zu gasförmig, wird die Grenzlinie zwischen dem Tripelpunkt (TP.) und den kritischen Punkt (K.P.) betrachtet, der sogenannten

Dampfdruckkurve. An dem Tripelpunkt liegen alle drei Phasen gleichzeitig vor, während entlang der Kurve bis zum kritischen Punkt die flüssige und gasförmige Phase koexistieren.

Die Form dieser Dampfdruckkurve ist durch einen temperaturabhängigen Parameter festgelegt, der molaren *Verdampfungswärme* L . Sie ist eine stoffspezifische Größe und gibt an, wie viel Wärmeenergie nötig ist, um ein Mol einer Flüssigkeit isotherm und isobar zu verdampfen. Alle sich im System befindenden Teilchen haben dabei eine nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung vorgegebene Geschwindigkeit. Teilchen mit einer ausreichend hohen Geschwindigkeit können demnach die flüssige Phase verlassen und in die gasförmige übergehen, nachdem sie die molekularen Bindungskräfte überwunden haben. Die dazu nötige Energie muss entweder von außen hinzugefügt werden oder dem Wasser entzogen werden, wodurch dieses abkühlt. Da die Teilchen in der gasförmigen Phase ebenfalls nach Maxwell verteilte Geschwindigkeiten haben, erfolgt dieser Prozess auch umgekehrt. Die Verdampfungswärme wird also bei der Kondensation wieder freigesetzt.

Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation ein. Der Druck, der dann herrscht, wird *Sättigungsdampfdruck* genannt. Da dieser Druck nicht vom Volumen des Gasraumes abhängt, kann dieser nicht mithilfe der idealen Gasgleichung

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

mit der allgemeinen Gaskonstanten $R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1, S. 467], berechnet werden.

Zur Berechnung der Dampfdruckkurve wird dagegen der Kreisprozess der Verdampfung und Kondensation von Wasser in Abbildung 2 betrachtet.

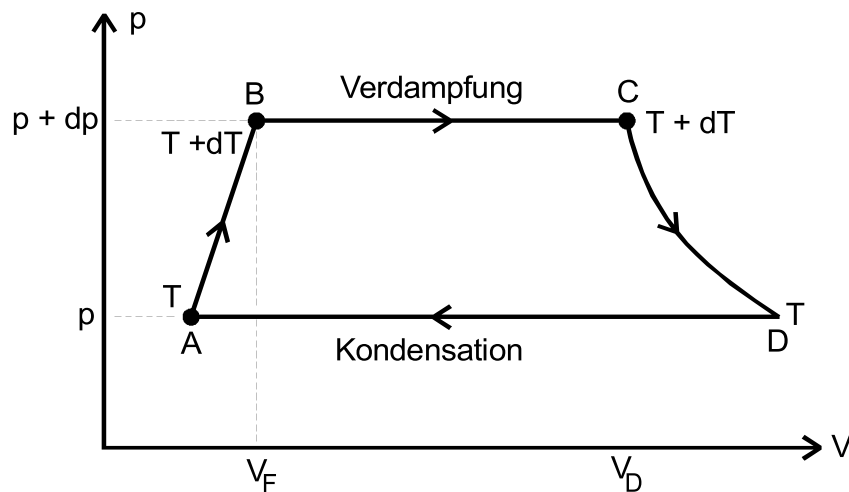


Abbildung 2: Kreisprozess von Wasser im p - V -Diagramm [8].

Zunächst wird ein Mol einer Flüssigkeit um eine Temperatur dT erhitzt, wobei sich der Druck um dp erhöht und das Volumen auf V_F ansteigt ($A \rightarrow B$).

Nach Zufuhr der Verdampfungswärme geht die Flüssigkeit isobar und isotherm in ein Gas über. Das Volumen dehnt sich dabei von V_F auf V_D aus ($B \rightarrow C$).

Anschließend kühlt sich der Dampf wieder auf die Ursprungstemperatur T ab und hat dann auch wieder den Ursprungsdruck p ($C \rightarrow D$).

Bei der nun isobar und isotherm erfolgenden Kondensation wird die Verdampfungswärme wieder freigesetzt ($D \rightarrow A$).

Werden alle Wärmeenergien der vier Vorgänge addiert und mit der insgesamt verrichteten Arbeit gleichgesetzt, so ergibt sich die Gleichung

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

C_F und C_D sind dabei die Molwärmen im flüssigen beziehungsweise gasförmigen Zustand. dL beschreibt die Differenz der nötigen Verdampfungswärmen, da diese bei höheren Temperaturen sinkt. Da hier ein reversibler Kreisprozess vorliegt, gilt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für die Summe der reduzierten Wärmemengen

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \frac{C_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0 . \quad (3)$$

Nach einer Vereinfachung der zweiten Summe ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

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

Liegt die Temperatur T weit unter der kritischen Temperatur T_{kr} , also hinter der gestrichelten Linie in Abbildung 1, dann sind folgende Annahmen möglich:

- V_F ist gegenüber V_D vernachlässigbar,
- V_D ist nach (1) berechenbar und
- L ist temperatur- und druckunabhängig.

Mithilfe dieser Voraussetzungen nähert sich (4) der Gleichung

$$\frac{R}{p} dp = \frac{L}{T^2} dT . \quad (5)$$

Schließlich folgt nach Integration der Näherung die Formel

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad \text{bzw.} \quad \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{L}{RT} . \quad (6)$$

3 Durchführung

3.1 Messung bis 1 bar

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve im Druckbereich $p \leq 1$ bar wird die in Abbildung 3 zu sehende Messapparatur verwendet.

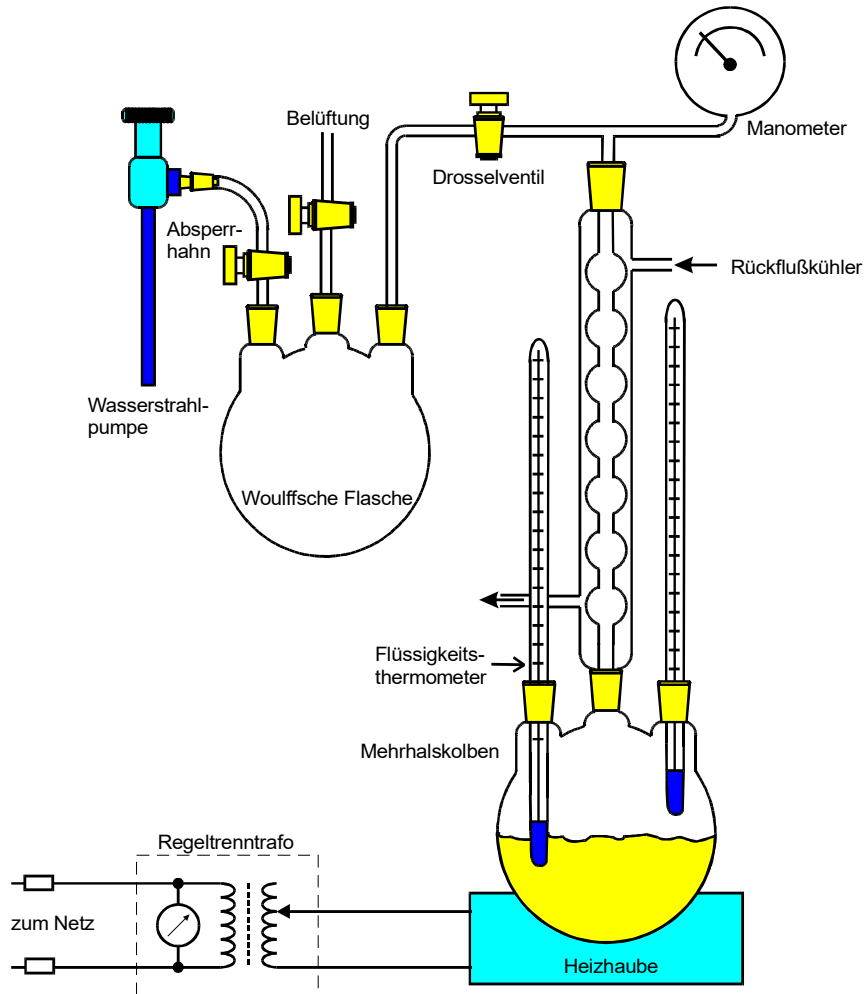


Abbildung 3: Aufbau der Messapparatur für den Druckbereich $p \leq 1$ bar [8, S. 6].

Zu Beginn wird der Umgebungsdruck gemessen, bevor die Apparatur evakuiert wird. Hierzu müssen der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet und das Belüftungsventil geschlossen werden. Die Wasserstrahlpumpe wird angestellt, bis sich ein konstanter Druck einstellt. Sobald sich der Druck eingestellt hat, werden der Absperrhahn und das

Drosselventil geschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgestellt. Anschließend wird die Wasserkühlung angestellt, um den aufsteigenden Dampf wieder zu kondensieren. Die Heizhaube wird angestellt, um die Flüssigkeit im Mehrhalskolben zu erhitzen. Während des Erhitzungsvorgangs wird die Kühlung immer wieder verringert. Die Temperatur und der zugehörige Druck werden konstant am Thermometer im Gasraum beziehungsweise am Manometer abgelesen. Die Datenpaare werden bei allen ganzzahligen Temperaturen notiert. Diese Messung wird durchgeführt, bis der Umgebungsdruck von 1 bar erreicht ist.

3.2 Messung von 1 bis 15 bar

Zur Aufnahme der Dampfdruckkrurve im Druckbereich $p \in [1, 15]$ bar wird die in Abbildung 4 zu sehende Messapparatur verwendet.

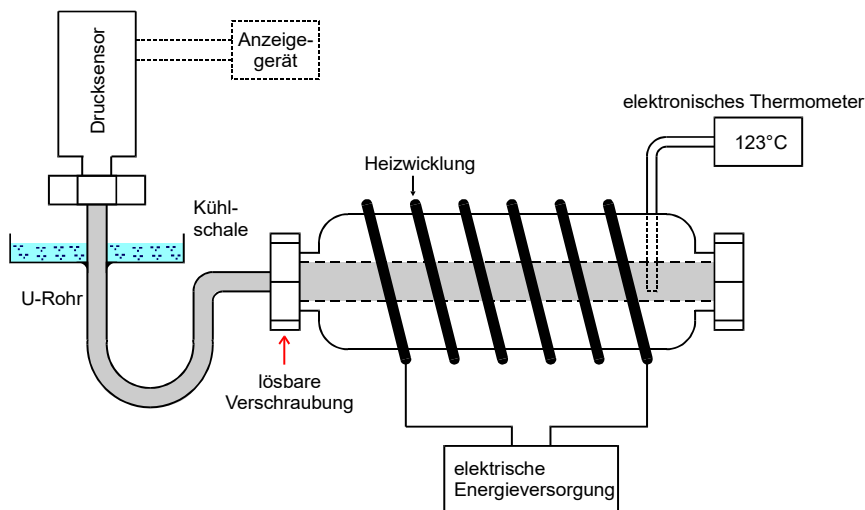


Abbildung 4: Aufbau der Messapparatur für den Druckbereich $p \in [1, 15]$ bar [8, S. 8].

Die in Abbildung 4 zu sehende Apparatur ist vor dem Beginn des Versuches bereits mit Wasser gefüllt. Allerdings wird bei dieser Messung auf eine Kühl-schale verzichtet, da das verwendete Druckmessgerät ausreichend isoliert ist. Die Heizung wird angestellt und es werden die Datenpaare von Druck und Temperatur pro 1 bar notiert. Die Messung wird solange durchgeführt, bis 15 bar erreicht sind.

4 Fehlerrechnung

Im Folgenden wird die allgemeine Fehlerrechnung und alle wichtigen Größen der entsprechenden Rechnung erklärt. Die wichtigsten Werte dabei sind der

$$\text{Mittelwert} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^n x_i \quad \text{und die} \quad (7)$$

$$\text{Standartabweichung} \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=0}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (8)$$

Dabei entspricht x_i einer N -fach gemessenen Größe, die jeweils mit einem Fehler versehen ist.

Entstehen mehrere Unbekannte in einer Messung, folgen daraus auch mehrere Messunsicherheiten, die in dem weiteren Verlauf der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Es gilt die *Gaußsche Fehlerfortplanzung*

$$\Delta f(y_1, y_2, \dots, y_N) = \sqrt{\left(\frac{df}{dy_1} \Delta y_1\right)^2 + \left(\frac{df}{dy_2} \Delta y_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{df}{dy_N} \Delta y_N\right)^2}. \quad (9)$$

5 Auswertung

5.1 Messung bis 1 bar

Zur Berechnung der Verdampfungswärme L wird die in (6) hergeleitete Gleichung

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

verwendet. Der zu Beginn gemessene Umgebungsdruck beträgt dabei

$$p_0 = 1013 \cdot 10^2 \text{ kPa}. \quad (11)$$

Aus den gemessenen Wertepaaren (p, T) in Tabelle 1 und einer linearen Ausgleichsrechnung wird mittels SCIPY [4] die Ausgleichsgerade der Form

$$y = ax + b \quad (12)$$

in Abbildung 5 dargestellt. Es sei angemerkt, dass aufgrund von Problemen bei der Messung einige Daten nicht aufgezeichnet wurden, was die Lücke bei der Messreihe erklärt.

Tabelle 1: Messwerte des Drucks p bis 1 bar

$T / ^\circ\text{C}$	T / K	p / mbar	p / kPa	$T / ^\circ\text{C}$	T / K	p / mbar	p / kPa
18	291.15	52	5.2	56	329.15	246	24.6
19	292.15	81	8.1	57	330.15	250	25.0
20	293.15	87	8.7	58	331.15	258	25.8
21	294.15	94	9.4	59	332.15	260	26.0
22	295.15	100	10.0	60	333.15	267	26.7
23	296.15	104	10.4	61	334.15	278	27.8
24	297.15	106	10.6	62	335.15	285	28.5
25	298.15	108	10.8	63	336.15	289	28.9
26	299.15	112	11.2	64	337.15	290	29.0
27	300.15	117	11.7	65	338.15	301	30.1
28	301.15	122	12.2	66	339.15	317	31.7
29	302.15	127	12.7	67	340.15	320	32.0
30	303.15	130	13.0	68	341.15	334	33.4
31	304.15	136	13.6	69	342.15	343	34.3
32	305.15	138	13.8	70	343.15	350	35.0
33	306.15	142	14.2	78	351.15	464	46.4
34	307.15	143	14.3	79	352.15	478	47.8
35	308.15	146	14.6	80	353.15	500	50.0
36	309.15	148	14.8	81	354.15	528	52.8
37	310.15	152	15.2	82	355.15	549	54.9
38	311.15	155	15.5	83	356.15	563	56.3
39	312.15	160	16.0	84	357.15	575	57.5
40	313.15	162	16.2	85	358.15	599	59.9
41	314.15	166	16.6	86	359.15	629	62.9
42	315.15	167	16.7	87	360.15	643	64.3
43	316.15	173	17.3	88	361.15	666	66.6
44	317.15	177	17.7	89	362.15	696	69.6
45	318.15	186	18.6	90	363.15	715	71.5
46	319.15	187	18.7	91	364.15	748	74.8
47	320.15	195	19.5	92	365.15	793	79.3
48	321.15	198	19.8	93	366.15	809	80.9
49	322.15	200	20.0	94	367.15	839	83.9
50	323.15	207	20.7	95	368.15	862	86.2
51	324.15	216	21.6	96	369.15	898	89.8
52	325.15	222	22.2	97	370.15	919	91.9
53	326.15	226	22.6	98	371.15	962	96.2
54	327.15	231	23.1	99	372.15	986	98.6
55	328.15	238	23.8	100	373.15	1016	101.6

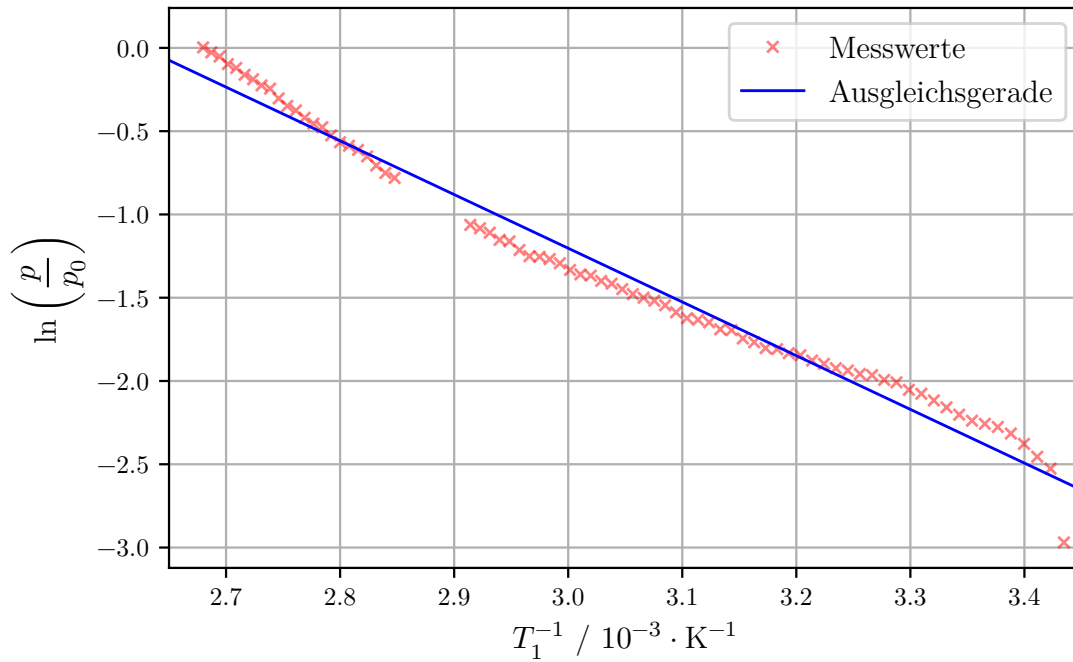


Abbildung 5: Ausgleichsgerade im Druckbereich $p \leq 1$ bar.

Für die Parameter ergeben sich somit

$$a = (-3,225 \pm 0,060) \cdot 10^3 \quad \text{und} \\ b = 15,38 \pm 0,17.$$

Wird die Beziehung der Steigung a aus (6) verwendet, lässt sich L damit durch

$$a = -\frac{L}{R} \quad \Rightarrow \quad L = -a \cdot R \quad (13)$$

ausdrücken. Somit ergibt sich die Verdampfungswärme zu

$$L = (26,8 \pm 0,5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (14)$$

Die äußere Verdampfungswärme L_a ist die benötigte Energie, um das Volumen eines Mols der Flüssigkeit auf das Volumen eines Mols des Gases zu vergrößern. Wird die dabei verrichtete Volumenarbeit $W = pV$ gleich der idealen Gasgleichung (1) gesetzt, ergibt sich bei $T = 373 \text{ K}$ für die äußere Verdampfungswärme

$$L_a = W = pV = RT = 3,101 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (15)$$

Die benötigte innere Energie L_i um die molekularen Bindungskräfte bei der Verdampfung zu überwinden ist damit

$$L_i = L - L_a = (23,7 \pm 0,5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (16)$$

Eine Division durch die Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ ergibt die innere Energie pro Molekül. Somit lautet das Ergebnis in Elektronenvolt

$$L_i = (0,246 \pm 0,005) \text{ eV}. \quad (17)$$

5.2 Messung von 1 bis 15 bar

Tabelle 2: Messwerte des Drucks im Bereich $p \in [1, 15] \text{ bar}$

$T / ^\circ\text{C}$	T / K	p / bar	p / kPa
118	391.15	1	100
130	403.15	2	200
141	414.15	3	300
148	421.15	4	400
155	428.15	5	500
161	434.15	6	600
166	439.15	7	700
171	444.15	8	800
176	449.15	9	900
181	454.15	10	1000
184	457.15	11	1100
188	461.15	12	1200
191	464.15	13	1300
193	466.15	14	1400
197	470.15	15	1500

Mithilfe der Messdaten in Tabelle 2 soll nun die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme L untersucht werden. Dafür wird (4) nach L umgestellt. Es gilt

$$L = T(V_D - V_F) \frac{dp}{dT}. \quad (18)$$

Obwohl V_F weiterhin vernachlässigbar ist, kann V_D nicht mehr durch (1) ausgedrückt werden. Eine bessere Näherung stellt die Gleichung

$$\left(p + \frac{A}{V_D^2}\right) V_D = RT \quad \text{mit} \quad A = 0,9 \frac{\text{J m}^3}{\text{mol}^2} \quad (19)$$

$$\Rightarrow V_D = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \quad (20)$$

dar. Somit ergibt sich für (18)

$$L = T \left[\frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\frac{R^2 T^2}{4p^2} - \frac{A}{p}} \right] \frac{dp}{dT} = \frac{T}{p} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2} \right)^2 - Ap} \right] \frac{dp}{dT}. \quad (21)$$

Um den auftretenden Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ zu bestimmen, wird aus den gemessenen Wertepaaren (p, T) ein Ausgleichspolynom 3. Grades der Form

$$p(T) = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \quad \text{bzw.} \\ \frac{dp}{dT} = 3a \cdot T^2 + 2b \cdot T + c$$

in Abbildung 6 dargestellt.

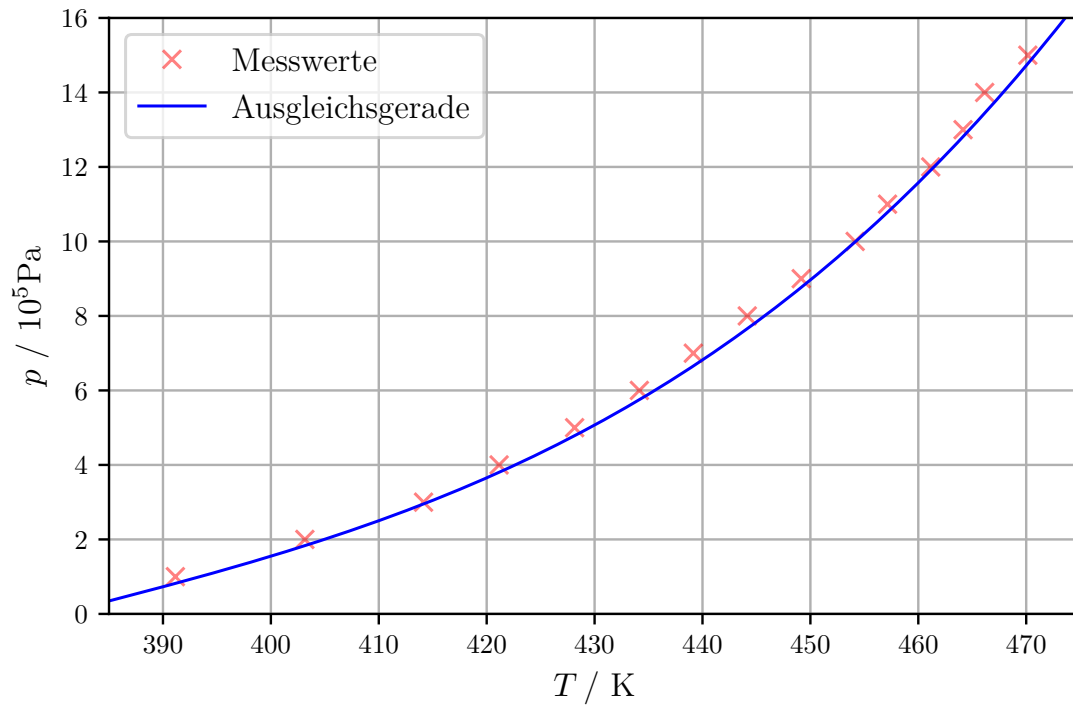


Abbildung 6: Ausgleichspolynom im Druckbereich $p \in [1, 15]$ bar.

Damit ergibt sich für die Parameter

$$\begin{aligned} a &= (1,108 \pm 0,341) \frac{\text{Pa}}{\text{K}^3}, \\ b &= (-1,263 \pm 0,442) \cdot 10^3 \frac{\text{Pa}}{\text{K}^2}, \\ c &= (4,877 \pm 1,903) \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \text{ und} \\ d &= (-6,367 \pm 2,727) \cdot 10^7 \text{ Pa}. \end{aligned}$$

Werden nun $p(T)$ und $\frac{dp}{dT}$ in 21 eingesetzt, ergibt sich die Gleichung

$$L(T) = \frac{T(3aT^2 + 2bT + c)}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A(aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right] \quad (22)$$

$$= \frac{3aT^3 + 2bT^2 + cT}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \left[\frac{RT}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2}\right)^2 - A(aT^3 + bT^2 + cT + d)} \right]. \quad (23)$$

Die daraus resultierenden temperaturabhängigen Verdampfungswärmen sind in den Abbildungen 7 und 8 aufgetragen.

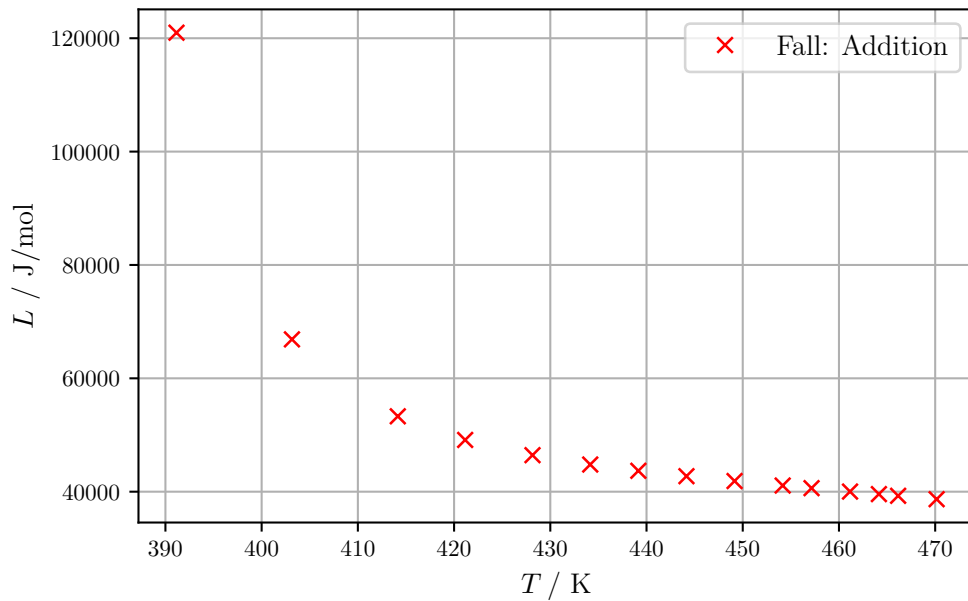


Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme im Falle der Addition.

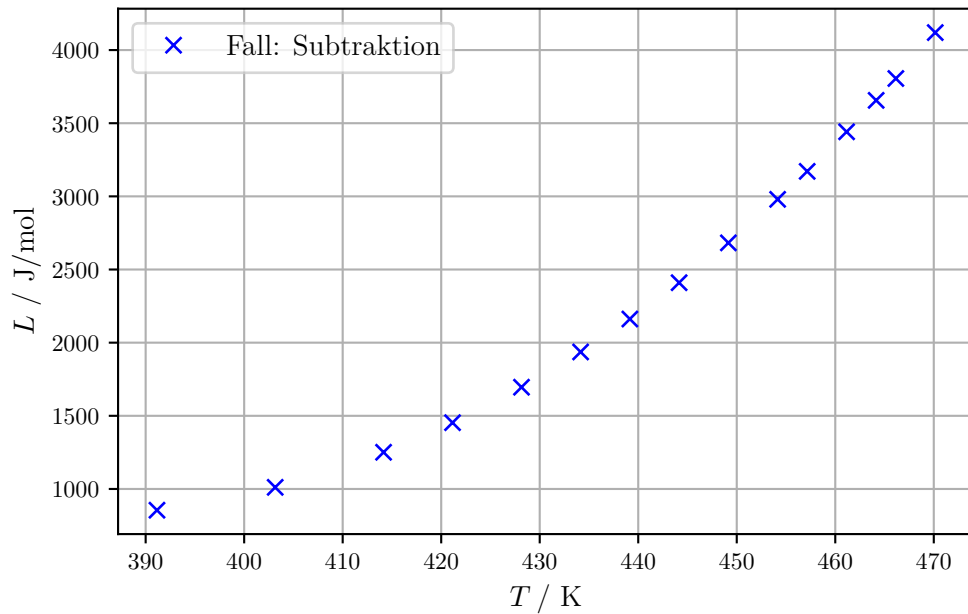


Abbildung 8: Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme im Falle der Subtraktion.

6 Diskussion

Im Vergleich zum Literaturwert [2] fällt auf, dass der berechnete Wert für die Verdampfungswärme L nur circa halb so groß ist. Ursache dafür ist unter anderem, dass die Verdampfungswärme als konstant angenommen wurde. Um dem entgegen zu wirken, wurde die Kühlung stetig verringert. Da dies allerdings manuell geschah, kann nicht sichergestellt werden, dass die Kühlung in einer passenden Rate herunter gedreht wurde. Des Weiteren war die Wasserstrahlpumpe nicht stark genug, um die Apparatur gut genug zu evakuieren. Schließlich ist es erwähnenswert, dass die Apparatur zu schnell erhitzt wurde, sodass das Messgerät sich nicht schnell genug einstellen konnte und Messung die Messung erschwerte.

Bei der Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme ist vorerst festzustellen, dass nur der erste Fall, in Abbildung 8 dargestellt, physikalisch sinnvoll ist. Dies liegt daran, dass sich die Verdampfungswärme bei steigender Temperatur verringern muss, damit sie am kritischen Punkt null wird, um zu ermöglichen, dass die gasförmige und flüssige Phase koexistieren können. Auch fällt der sehr hohe Anfangswert von L auf, dessen Fehler vermutlich durch das anfängliche einstellen des Gleichgewichtszustands erklärt werden kann. Ab dem Temperaturwert 420 K folgen die Daten in etwa dem Trend der Literaturdaten [2].

Literatur

- [1] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1. Mechanik und Wärme*. Springer Spektrum, 2018. ISBN: 978-3-662-54846-2.
- [2] Xinlei Ge und Xidong Wang. „Calculations of Freezing Point Depression, Boiling Point Elevation, Vapor Pressure and Enthalpies of Vaporization of Electrolyte Solutions by a Modified Three-Characteristic Parameter Correlation Model“. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48.4 (2009), S. 2229–2235. DOI: 10.1007/s10953-009-9433-0.
- [3] 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/>.
- [4] 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/>.
- [5] Eric O. Lebigot. *Uncertainties: a Python package for calculations with uncertainties*. Version 2.4.6.1. URL: <http://pythonhosted.org/uncertainties/>.
- [6] 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/>.
- [7] The pandas development team. *pandas-dev/pandas: Pandas*. Version latest. Feb. 2020. DOI: 10.5281/zenodo.3509134. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3509134>.
- [8] *Versuchsanleitung „Verdampfungswärme und Dampfdruckkurve“*. TU Dortmund, Fakultät Physik. 2021.