

1 Einleitung

In dem Versuch „Die Dampfdruckkurve“ V203 wird die sog. Dampfdruckkurve ermittelt und wird in einem Koordinatensystem mit der Temperatur T gegen den Druck P aufgetragen, außerdem wird noch die Verdampfungswärme L bestimmt.

2 Theorie

Die allgemeine Gasgleichung ist eine fundamentale Gleichung der Thermodynamik mit:

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

R ist die allgemeine Gaskonstante.

Für die Auswertung der temperaturabhängigen Verdampfungswärme wird eine Vereinfachte Form der van-der-Waalsschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \quad (2)$$

mit einer stoffspezifischen Konstante a verwendet, mit der eine, im Vergleich zur allgemeinen Gasgleichung, bessere Beschreibung von realen Gasen möglich ist.

Die Clausius-Clapeyronische Gleichung

$$(V_D - V_F)dp = \frac{L}{T} \cdot dT \quad (3)$$

wird verwendet um Dampfdruckkurve eines Stoffes zu ermitteln, weiterhin lässt sich sagen, dass die Gleichung nur schwer integrierbar ist, da alle Variablen kompliziert von T abhängen. Für manche Temperaturbereiche ist die Integration jedoch vereinfacht möglich, damit folgt:

$$\ln(p) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4)$$

bzw.

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}} \quad (5)$$

Für die Auswertung wird

$$L_i := L - L_a \quad (6)$$

definiert, wobei L_a die Verdampfungswärme ist, die benötigt wird, um das Volumen V_F der Flüssigkeit auf das Volumen des Dampfes V_D auszudehnen.

3 Durchführung

Im ersten Versuchsteil soll der Druck $p \leq 1 \text{ Bar}$ sein. Zunächst wird der Druck im Mehrhalskolben auf ca. 40 mBar verringert, dies geschieht durch Öffnen des Absperrhahns und Drosselventils und schließen des Belüftungsventils an der woulffschen Flasche, sobald dies durch die Unterzuhilfenahme der Wasserstahlpumpe geschehen ist, wird der Absperrhahn verschlossen und die Wasserstahlpumpe abgestellt, danach wird auch das Drosselventil geschlossen und der Mehrhalskolben erhitzt, dabei wird noch der Rückflusskühler eingestellt, bei ca. 80 °C wird der Rückflusskühler langsam gedrosselt, da sonst höhere Temperaturen nur schwer zu erreichen sind. Temperaturen können jetzt ca. alle 2 Grad an den Thermometern und der Druck am Manometer abgelesen werden.

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Messapparatur aus Versuchsteil 1

Im zweiten Versuchsteil (s. Abb.4) wird der über den Aufbau für $p > 1 \text{ Bar}$ bestimmt. Bei dieser Messapparatur wird, entgegen der Anleitung, lediglich der Stahlbolzen erhitzt und nun wie schon zuvor Druck und Temperatur in bestimmten Abständen abgelesen. Abbildung 3 wurde leicht verändert, da weder eine Kühlschale existiert, noch wird die Verschraubung gelöst.

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Messapparatur aus Versuchsteil 2 Schematische Darstellung der Messapparatur (leicht verändert)

4 Auswertung

Im Folgenden sind die während des Versuchs aufgenommenen Messwerte und die aus diesen berechneten Größen tabellarisch dargestellt. An entsprechender Stelle sind Erklärungen zu den zu den Werten und Rechnungen gegeben.

Temperatur T [K]	Druck p [mbar]	Temperatur T [K]	Druck p [mbar]
349 ± 1	400 ± 1	361 ± 1	643 ± 10
351 ± 1	429 ± 1	363 ± 1	694 ± 10
353 ± 1	467 ± 1	365 ± 1	747 ± 10
355 ± 1	506 ± 10	367 ± 1	796 ± 10
357 ± 1	553 ± 10	368 ± 1	821 ± 10
359 ± 1	591 ± 10	369 ± 1	851 ± 10

Tabelle 1: Werte der Messung bei $p < 1$ bar

4.1 Bestimmung der Verdampfungswärme bei Drücken unter einem bar

In Tabelle 1 sind die, für diese Auswertung verwendeten, Messwerte für Temperatur und Druck dieses Teilversuches zu finden. Dabei sind die angegebenen Messunsicherheiten der Temperaturen durch die Einteilung Skala des Thermometers und die Unsicherheiten der Drücke durch die Anzeigegenauigkeit des verwendeten Barometers bestimmt. Letztere änderte sich im Verlauf des Versuchs, beziehungsweise musste im Verlauf des Versuchs angepasst werden, da sich die Fluktuation der auf dem Barometer angezeigten Messwerte vergrößerte.

Diese Messwerte sind zusammen mit einer Regressionskurve der Form (5) in Abbildung 3 aufgetragen, die wegen der halblogarithmischen Skalierung und der Definition $x := \frac{1}{T}$ eine Gerade der Form (4) darstellt.

Die mit Hilfe der Python Bibliothek *SciPy* **SciPy** bestimmten Parameter der Regressionsfunktion

$$f(x) = Ax + B \quad (7)$$

sind:

$$A = (-0,0491 \pm 0,0005) \text{ bar K} \quad (7a)$$

$$B = (13 \pm 11) \text{ bar} \quad (7b)$$

Mit der Steigung $A = -\frac{L}{R}$ und der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ **SciPy** lässt sich die Verdampfungswärme aus (7a) zu

$$L = (4,09 \pm 0,04) \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

berechnen. Der angegebene Fehler wurde dabei über (I) bestimmt.

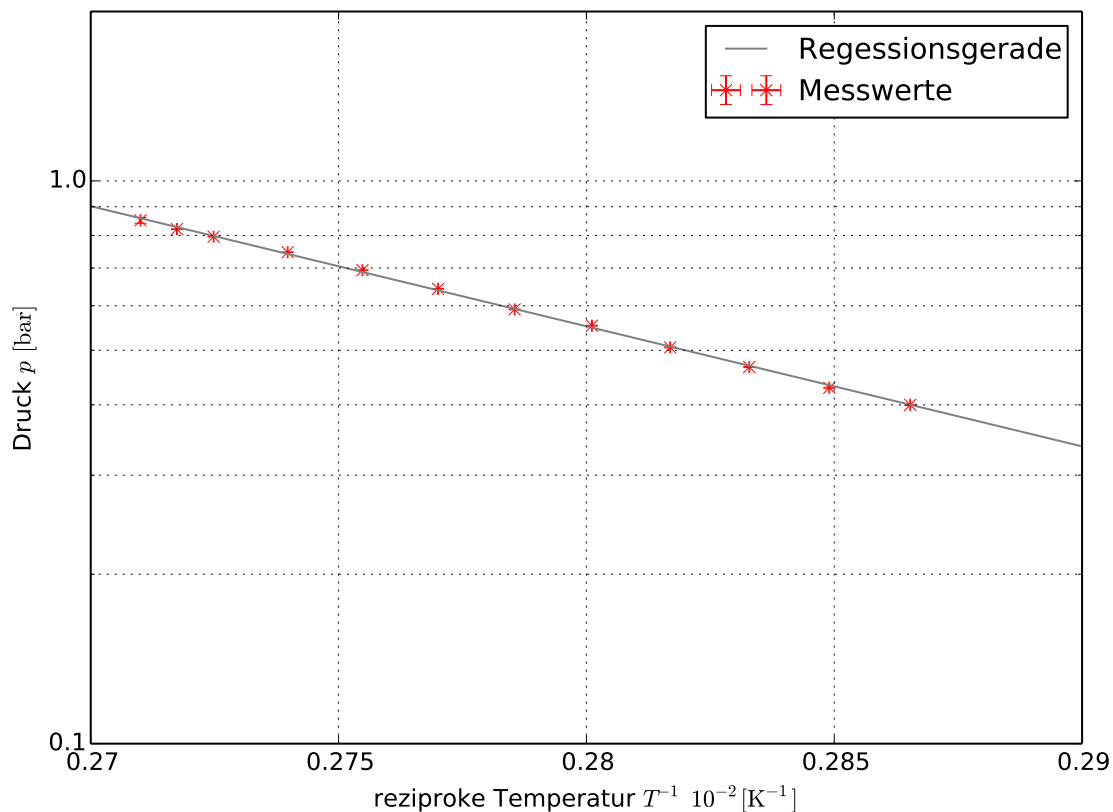


Abbildung 3: Halblogarithmische Darstellung der Messwerte mit Regressionsfunktion

4.2 Bestimmung der inneren Verdampfungswärme

Für die äußere Verdampfungswärme L_a erhält man unter Verwendung der allgemeinen Gasgleichung (1) und der Annahme $V_F \ll V_D$ die Näherung

$$L_a = RT. \quad (8)$$

Bei der gegebenen Temperatur $T = 373 \text{ K}$ ergibt sich damit die notwendige Energie, um das Volumen V_F auf V_D zu vergrößern zu

$$L_a = 3101 \text{ J mol}^{-1}.$$

Aus der gesamten L und äußeren Verdampfungswärme L_a lässt sich mit (6) die innere Verdampfungswärme bestimmen. Durch Skalierung mit der Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ **SciPy** und Umrechnung in $\text{eV}^\text{①}$, erhält man die für die Verdampfung eines einzelnen Wassermoleküls benötigte Energie

$$L_i = (0,391 \pm 0,004) \text{ eV}$$

^①1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ **SciPy**

Temperatur T [K]	Druck p [bar]	Temperatur T [K]	Druck p [bar]
343,2 ± 0,1	0,90 ± 0,01	413,2 ± 0,1	2,33 ± 0,01
348,2 ± 0,1	0,92 ± 0,01	418,2 ± 0,1	2,72 ± 0,01
353,2 ± 0,1	0,93 ± 0,01	423,2 ± 0,1	3,18 ± 0,01
358,2 ± 0,1	0,95 ± 0,01	428,2 ± 0,1	3,72 ± 0,01
363,2 ± 0,1	0,97 ± 0,01	433,2 ± 0,1	4,36 ± 0,01
368,2 ± 0,1	1,01 ± 0,01	438,2 ± 0,1	5,12 ± 0,01
373,2 ± 0,1	1,05 ± 0,01	443,2 ± 0,1	5,93 ± 0,01
378,2 ± 0,1	1,10 ± 0,01	448,2 ± 0,1	6,84 ± 0,01
383,2 ± 0,1	1,17 ± 0,01	453,2 ± 0,1	7,93 ± 0,01
388,2 ± 0,1	1,26 ± 0,01	458,2 ± 0,1	9,17 ± 0,01
393,2 ± 0,1	1,37 ± 0,01	463,2 ± 0,1	10,54 ± 0,01
398,2 ± 0,1	1,57 ± 0,01	468,2 ± 0,1	12,02 ± 0,01
403,2 ± 0,1	1,74 ± 0,01	473,2 ± 0,1	13,74 ± 0,01
408,2 ± 0,1	2,00 ± 0,01		

Tabelle 2: Werte der Messung bei $1 \leq p \leq 15$ bar

deren Fehler mit Hilfe von (II) berechnet wurde.

4.3 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme

Die für die folgende Auswertung verwendeten Werte für Druck und Temperatur der zweiten Messung, sind in Tabelle 2 dargestellt.

Diese Messwerte sind zusammen mit einem Regressionspolynoms 3. Grades der Form

$$f(x) = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D \quad (9)$$

in Abbildung 4 aufgetragen. Die unter Verwendung von *SciPy* **SciPy** bestimmten Regressionsparameter dieses Polynoms sind:

$$A = (0,97 \pm 0,02) \text{ bar K}^{-3} \quad (9a)$$

$$B = (-1062 \pm 19) \text{ bar K}^{-2} \quad (9b)$$

$$C = (3,89 \pm 0,08) \cdot 10^5 \text{ bar K}^{-1} \quad (9c)$$

$$D = (-4,7 \pm 0,1) \text{ bar} \quad (9d)$$

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme L , unter großen Drücken und Temperaturen, wird zunächst (3) umgestellt, um die Gleichung

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

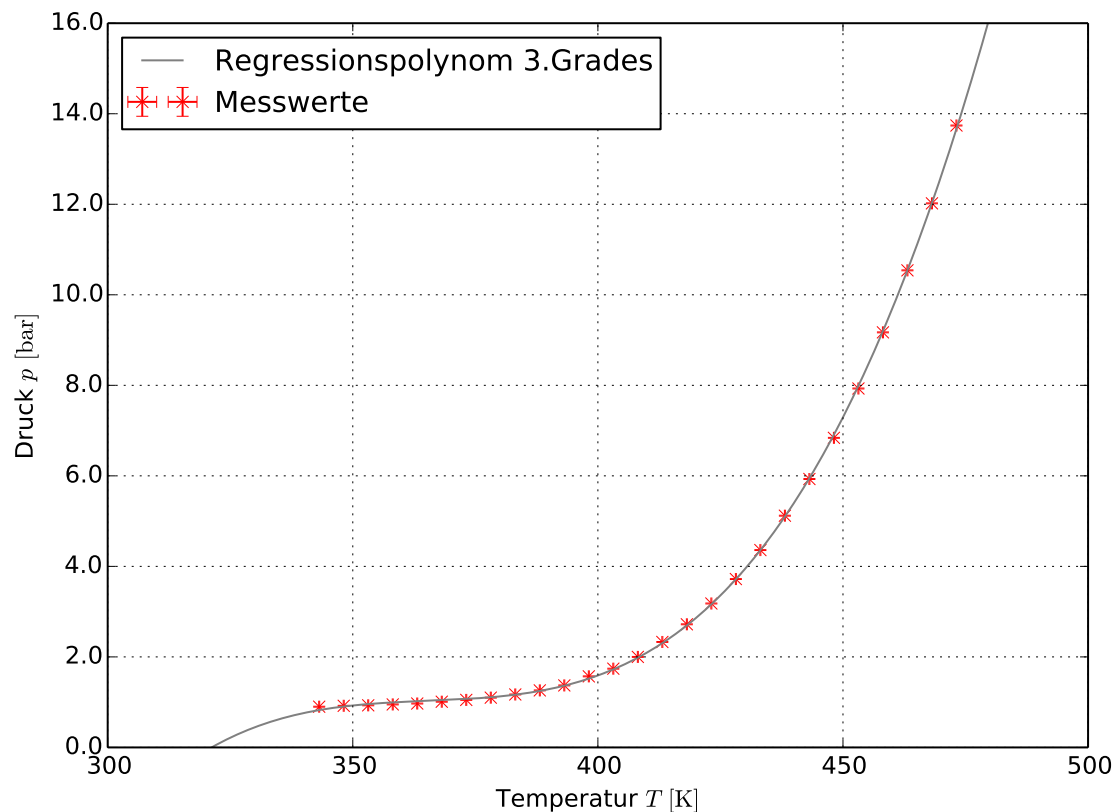


Abbildung 4: Messwerte und Regressionspolynom der Form $f(x) = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D$

zu erhalten. Der in dieser Gleichung auftretende Differentialquotient kann durch Differentiation des Regressionspolynoms (9) mit den Parametern (9a) bis (9d) zu

$$\frac{dp}{dT} = 3AT^2 + 2BT + C \quad (11)$$

bestimmen werden.

Zur Berechnung des Dampfvolumen V_D wird mit (2) eine im Vergleich zur allgemeinen Gasgleichung (1) bessere Näherung verwendet. Durch Auflösen dieser Gleichung nach V_D erhält man Mittels *pq-Formel* und mit der Konstanten $a = 0,9 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$ **V203** die zwei möglichen Volumina:

$$V_{D1,2} = \frac{RT}{2p} \pm \sqrt{\left(\frac{RT}{2p}\right)^2 - \frac{a}{p}} \quad (12)$$

Die Mittels (12) berechneten Volumina für die Temperaturen und Drücke aus Tabelle 2 sind in Tabelle 3 aufgelistet. Dabei sind für die Volumina keine Fehler angegeben, da diese für das relevante Volumen V_{D2} von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-8}$ sind.

Daraus ist ersichtlich, dass V_{D1} zwar Lösungen der Gleichung (12) sind, jedoch nicht zu dem verwendeten Versuchsaufbau passen, da der genutzten Stahlbolzen nicht das nötige Volumen hatte um mehrere Liter Wasserdampf zu fassen.

Volumen „+“ V_{D_1} [dm ³]	Volumen „-“ V_{D_2} [dm ³]	Volumen „+“ V_{D_1} [dm ³]	Volumen „-“ V_{D_2} [dm ³]
31,383	0,319	14,476	0,267
31,150	0,314	12,518	0,264
31,263	0,310	10,802	0,262
31,040	0,305	9,310	0,260
30,827	0,301	8,002	0,258
30,010	0,297	6,859	0,256
29,255	0,293	5,959	0,255
28,294	0,289	5,194	0,253
26,943	0,286	4,499	0,252
25,331	0,282	3,903	0,252
23,582	0,279	3,403	0,251
20,810	0,276	2,988	0,251
18,992	0,272	2,612	0,251
16,698	0,270		

Tabelle 3: Mögliche Dampfvolumina nach (12)

Mit dem Volumen $V_D := V_{D_2}$, den Temperaturen Tabelle 2, den entsprechenden Differentialquotienten (11) und der Näherung $V_F \ll V_D$ erhält man aus (10) die neben den Differentialquotienten in Tabelle 4 dargestellten Werte für die Verdampfungswärme L .

In Abbildung ?? sind die berechneten Verdampfungswärmen aus Tabelle 4 zusammen mit einem Regressionspolynom 2. Grades der Form

$$f(x) = Ax^2 + Bx + C \quad (13)$$

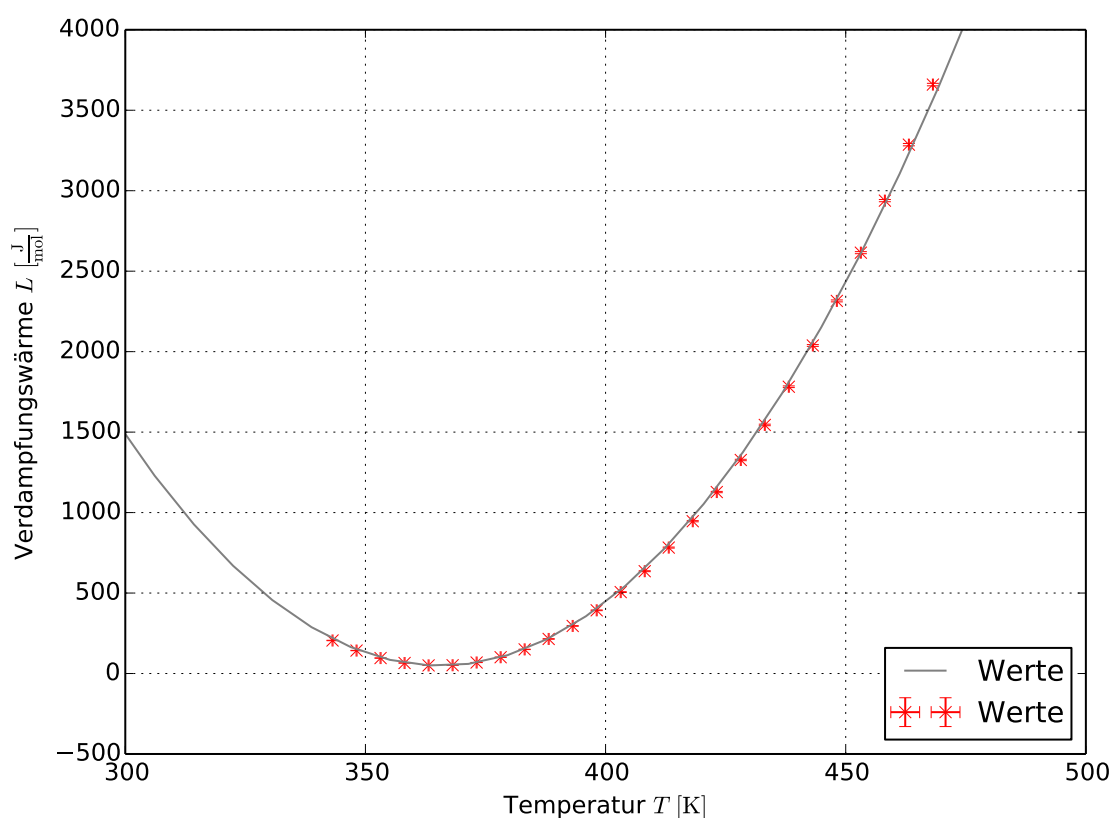
gegen die Temperaturen aus Tabelle 2 aufgetragen. Die mit SciPy bestimmten Regressionsparameter für dieses Polynom sind:

$$A = (0,334 \pm 0,002) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (13a)$$

$$B = (-244 \pm 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (13b)$$

$$C = (4,47 \pm 0,04) \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \quad (13c)$$

Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ [mbar K ⁻¹](III)	Verdampfungswärme L [J mol ⁻¹](IV)	Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ [mbar K ⁻¹]	Verdampfungswärme L [J mol ⁻¹]
18,8 ± 0,1	205 ± 1	71,0 ± 0,3	783 ± 3
13,1 ± 0,1	142 ± 1	85,6 ± 0,3	946 ± 4
8,78 ± 0,07	96,0 ± 0,8	101,7 ± 0,3	1128 ± 4
5,97 ± 0,04	65,3 ± 0,4	119,2 ± 0,4	1327 ± 4
4,61 ± 0,01	50,4 ± 0,1	138,2 ± 0,4	1545 ± 5
4,71 ± 0,02	51,4 ± 0,2	158,7 ± 0,4	1782 ± 5
6,25 ± 0,05	68,4 ± 0,5	180,6 ± 0,5	2038 ± 6
9,26 ± 0,08	101,2 ± 0,8	203,9 ± 0,5	2315 ± 6
13,7 ± 0,1	150 ± 1	228,8 ± 0,5	2615 ± 6
19,6 ± 0,1	215 ± 2	255,0 ± 0,5	2938 ± 7
27,0 ± 0,2	296 ± 2	282,7 ± 0,6	3286 ± 7
35,8 ± 0,2	393 ± 2	311,9 ± 0,6	3660 ± 8
46,1 ± 0,2	506 ± 3	342,5 ± 0,6	4064 ± 8
57,8 ± 0,3	636 ± 3		

Tabelle 4: Differentialquotient und Temperaturabhängige Verdampfungswärme

4.4 Fehlerrechnung

Nachfolgend sind die, Mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung bestimmten, Fehlergleichungen aufgelistet, die für die in Abschnitt 4 angegebenen Fehler verwendet wurden.

Den Fehler der in Unterabschnitt 4.1 bestimmten mittleren Verdampfungswärme L , erhält man vereinfacht durch:

$$\sigma_L = R \cdot \sigma_A \quad (\text{I})$$

Der Fehler der inneren Verdampfungswärme pro Molekül L_i aus Unterabschnitt 4.2 berechnet sich durch:

$$\sigma_{L_i} = \frac{L_a \cdot \sigma_L}{N_A \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}} \quad (\text{II})$$

Für die in Tabelle 4 angegebenen Differentialquotienten $\frac{dp}{dT} =: dp$ berechnet sich der Fehler aus:

$$\sigma_{dp} = \sqrt{9T^4\sigma_A^2 + 4T^2\sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_T^2(6AT + 2B)^2} \quad (\text{III})$$

Die temperaturabhängige Verdampfungswärme aus Tabelle 4 hat den Fehler:

$$\sigma_{L(T)} = \sqrt{T^2 V_D^2 \sigma_{dp}^2 + V_D^2 dp^2 \sigma_T^2} \quad (\text{IV})$$

5 Diskussion

In diesem Unterabschnitt werden, die durch die Auswertung erhaltenen Größen mit Literaturwerten verglichen, um eine Aussage über deren Richtigkeit machen zu können. Außerdem werden diese Vergleiche noch einmal mit dem Versuchsaufbau und der Versuchsdurchführung in Bezug gesetzt um eventuelle Fehler aufzuzeigen, die etwaig Abweichung der errechneten Größen von der Realität erklären können.

Um die in Unterabschnitt 4.1 bestimmte, gemittelte Verdampfungswärme L für Drücke $p < 1$ bar mit dem Literaturwert $L_{lit} = 2256 \text{ J g}^{-1}$ **Mende09** vergleichen zu können, muss diese mit der Molaren Masse eines Wassermoleküls $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ^② multipliziert werden, um die Verdampfungswärme pro Gramm mit $L = (2272 \pm 22) \text{ J g}^{-1}$ zu erhalten. Offensichtlich weicht die aus den Messwerten bestimmte Verdampfungswärme nur wenig vom angegebenen Literaturwert ab, diese qualitative Beobachtung lässt sich durch bilden der relativen Abweichung $\Delta_r L = \frac{|L - L_{lit}|}{L_{lit}} \approx 0,007 = 0,7 \%$ quantifizieren. Dies hohe Genauigkeit zeigt, dass die Messung in diesem Teilversuch quasi ohne systematische oder grobe Fehler erfolgte. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese hohe Maß an Übereinstimmung nur für die zwölf verwendeten und nicht für alle 32 aufgenommen Messwertpaare gilt, da gerade die Messwerte mit den geringsten Abweichungen zur Regressionsgerade für die Auswertung verwendet wurden.

Aus der hohen Genauigkeit der gemittelten Verdampfungswärme lässt sich darauf schließen, dass auch die in Unterabschnitt 4.2 bestimmte innere Verdampfungswärme L_i eine entsprechend oder zumindest vergleichbar hohe Übereinstimmung mit der Realität zeigt.

Die in Unterabschnitt 4.3 bestimmte Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme stellt ein Polynom zweiten Grades, eine nach oben geöffnete Parabel dar. Diese stellt für hohe Temperaturen $T > 375 \text{ K}$ einen plausiblen Verlauf dar, verliert jedoch an Plausibilität für geringere Temperaturen, da ein Ansteigen der Verdampfungswärme sowohl für größere als auch für geringere Temperaturen nicht realistisch ist. Der Verlauf in Form eines Polynoms zweiten Grades lässt sich durch die Bestimmung des Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ durch Differentiation des Regressionspolynoms dritten Grades aus Abbildung 4 erklären.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in diesem Versuch vorgenommenen Messungen eine, im Vergleich zur Literatur, geringe Abweichung aufwiesen, wodurch auf eine allgemein niedrige Fehleranfälligkeit des Versuchs zuschließen ist.

^②Berechnet aus den molaren Massen der Komponenten **Kuchling07**