

Praktikumsprotokoll zur Wärmelehre

Messung der Dampfdruckkurve von Wasser

Marcel Kniffler, Simon Klüttermann, Yuriy Popovych, Lucas Heine

November 2016

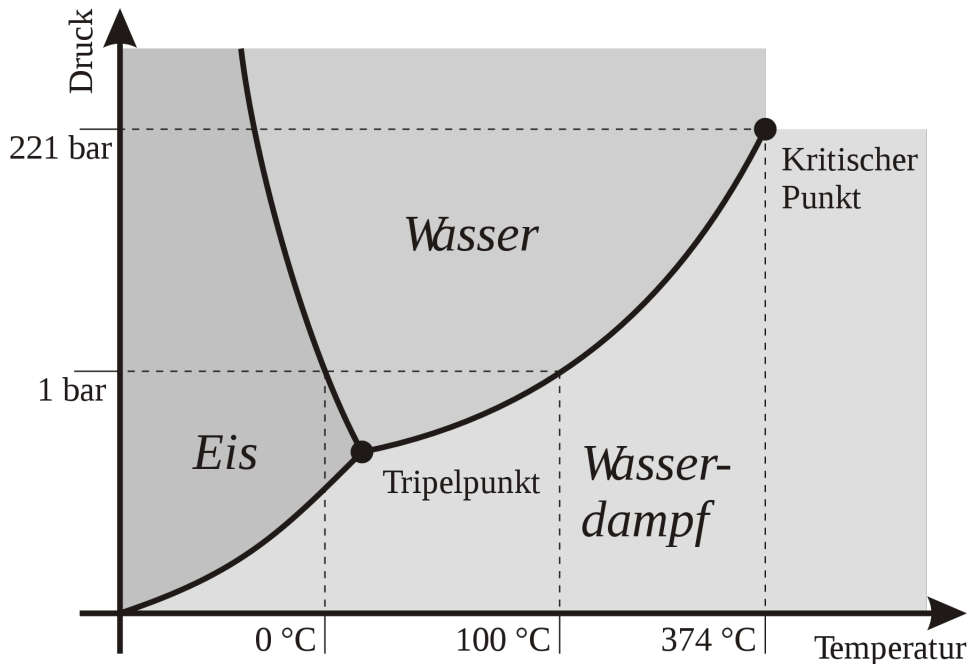
Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsbeschreibung	1
2	Versuchsdurchführung	2
2.1	Rauschmessung	3
2.2	Kalibrierung	4
2.3	Dichtigkeitsmessung	5
2.4	Messung der Dampfdruckkurve	5
3	Auswertung	6
3.1	Rauschmessung	6
3.2	Kalibrierung	8
3.3	Dichtigkeitsmessung	10
3.4	Messung der Dampfdruckkurve	11

1 Versuchsbeschreibung

Im folgenden Versuch soll die Dampfdruckkurve von Wasser aufgezeichnet werden. Auf Basis davon wird anschließend die Verdampfungswärme von Wasser bestimmt.

Für Wasser gilt folgendes Phasendiagramm:



Die Dampfdruckkurve ist dabei der obere rechte Ast zwischen flüssig und gasförmig. Ein wichtiges Gesetz in der Wärmelehre ist das ideale Gasgesetz:

$$pV = NkT \quad \text{oder :} \quad pV = \nu RT$$

Dabei ist $N = \nu \cdot N_A$ mit ν als Stoffmenge, k als Boltzmannkonstante und R als allgemeine Gaskonstante mit $R = 8.31 \frac{J}{molK}$ definiert.

Dieses Gesetz lässt sich jedoch für Wasser in dieser Form nicht anwenden. Dafür wird die reale Gasgleichung (oder Van-der-Waals-Gleichung) benötigt.

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

Der erste Term auf der rechten Seite ($\frac{\nu^2 a}{V^2}$) wird dabei als Binnendruck bezeichnet. Dieser beschreibt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen. (νb) ist das Kovolumen, welches das Volumen beschreibt, welches die Teilchen durch ihre Eigengröße einnehmen.

Zur Bestimmung der Verdampfungswärme wird die Clausius-Clapeyron-Gleichung benötigt:

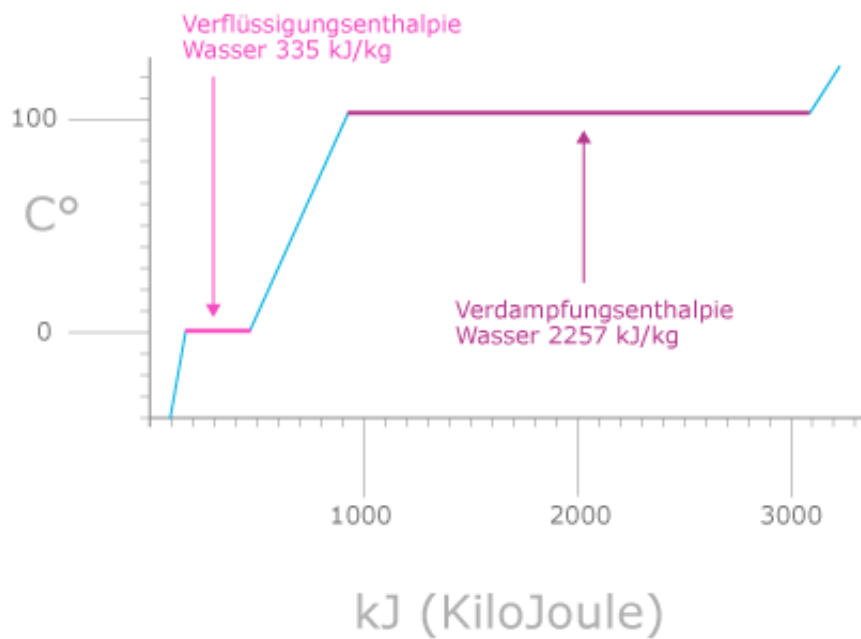
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\nu \Lambda}{T(V_1 - V_2)}$$

In Integrierter Form lautet diese:

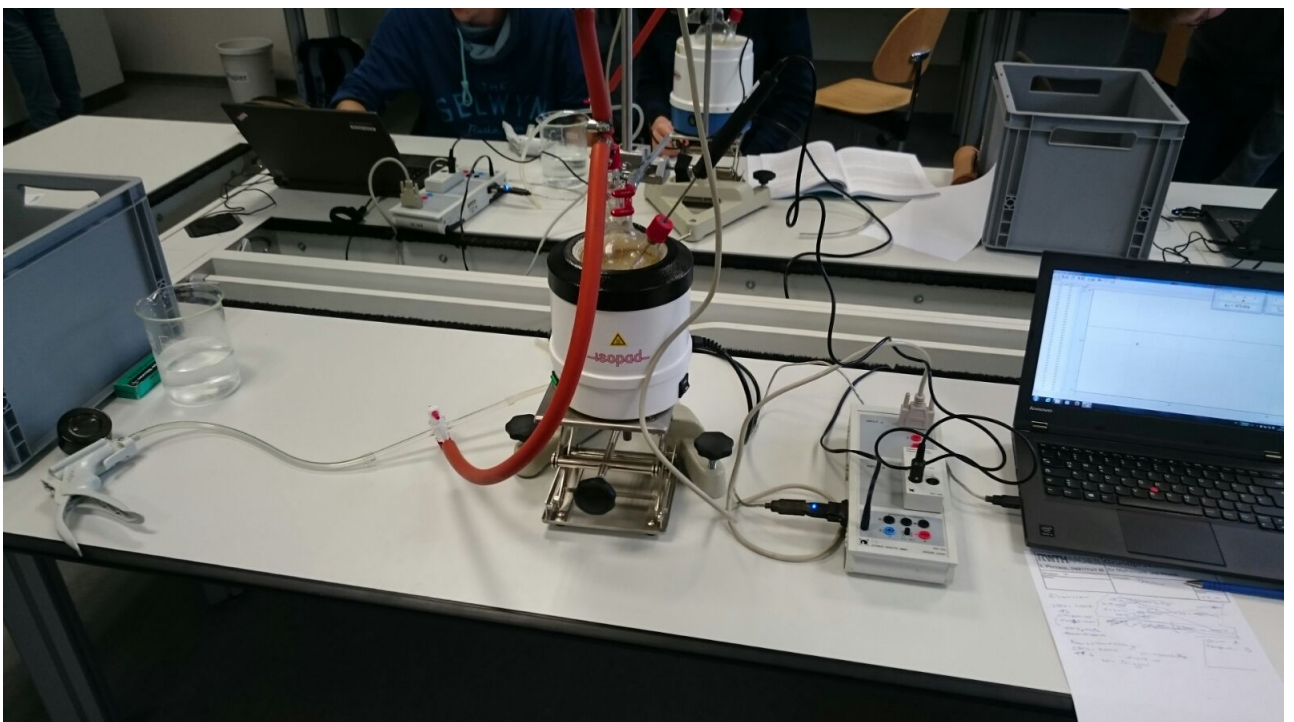
$$\ln(p/p_0) = -\frac{\Lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dabei ist Λ die molare Verdampfungswärme.

Die Phasenübergänge mit der entsprechenden Enthalpie sind im folgenden Diagramm dargestellt.



2 Versuchsdurchführung



Es werden folgende Geräte für den Versuch benötigt:

- Sensor-CASSY
- Heizhaube
- Absolutdrucksensor mit Stativstange
- 6-poliges Verbindungskabel
- B-Box
- Temperatursensor
- Temperaturbox
- Kolben
- Messbecher
- Glasventil
- Handpumpe
- Stativ mit Stange
- Schläuche
- Verbindungsstücke
- Muffen

Alle beschriebenen Versuche wurden jeweils von zwei Gruppen einzeln durchgeführt.

2.1 Rauschmessung

Zuerst werden Rauschmessungen für Temperatur und Druck durchgeführt. Dabei wird beides jeweils mit dem entsprechenden Sensor im Raum für eine kurze Zeit gemessen daraus wird der statistische Fehler bestimmt.

Für die beiden Gruppen wurden folgende Messwerterfassungseinstellungen verwendet:

- Gruppe 1 (Simon und Yuriy)
 - Temperatur
 - * Messbereich: [250 - 400K]
 - * Messintervall: 10 ms

- * Messzeit: 20 s
- * kein Trigger
- Druck (2 Messreihen)
 - * Messbereich: [0 - 1500hPa]
 - * Messintervall: 20 ms, 10 μ s
 - * Messzeit: 10 s, 160 ms
 - * kein Trigger
- Gruppe 2 (Lucas und Marcel)
 - Temperatur
 - * Messbereich: [250 - 400K]
 - * Messintervall: 1 s
 - * Messzeit: 213 s
 - * kein Trigger
 - Druck
 - * Messbereich: [0 - 1500 hPa]
 - * Messintervall: 1 s
 - * Messzeit: 213 s
 - * kein Trigger

2.2 Kalibrierung

Ziel der Kalibrierung ist es den Offset der Sensoren zu bestimmen, um diesen im Hauptversuch entsprechend zu verrechnen. Dabei werden bekannte Temperaturen und Drücke mit den Sensoren gemessen und mit dem Literaturwert verglichen. Für die Temperaturkalibrierung wird diese in Eiswasser ($0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{K}$) und in kochendem Wasser ($100^{\circ}\text{C} = 373.15\text{K}$) gemessen. Beim Druck wird wie bei der Rauschmessung der Atmosphärendruck von etwa 1005.1 hPa genommen.

Bei den gleichen Messbereichen wie in der Rauschmessung und wieder unter der Verwendung von keinem Trigger wurden für die beiden Gruppen folgende Messwertfassungseinstellungen verwendet:

- Gruppe 1 (Simon und Yuriy)
 - Temperatur (3 Messreihen Eiswasser, 1 kochend)
 - * Messintervall: 1 s
 - * Messzeit: 215 s (Eiswasser), 250 s (kochend)
 - Druck (2 Messreihen)
 - * Messintervall: 100 ms
 - * Messzeit: 10 s
- Gruppe 2 (Lucas und Marcel)
 - Temperatur

- * Messintervall: 1 s
- * Messzeit: 101 s (Eiswasser), 126 s (kochend)
- Druck (es wurde die Rauschmessung dafür verwendet)
 - * Messintervall: 1 s
 - * Messzeit: 213 s

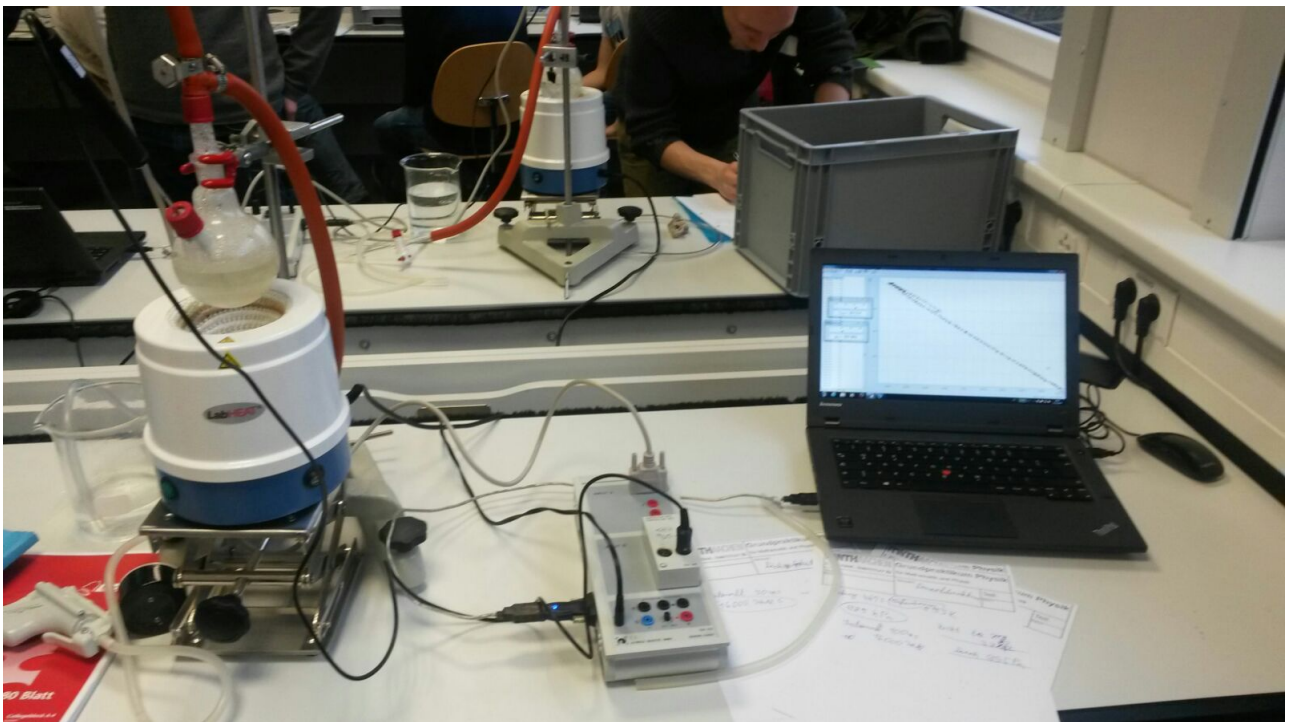
2.3 Dichtigkeitsmessung

Bei diesem Vorversuch wird die Dichtigkeit bzw. die Leckrate der verwendeten Apparatur gemessen, die beim Hauptversuch mit betrachtet werden sollen. Zur Messung wird im Gefäß ein Unterdruck von etwa 200 hPa erzeugt und die Apparatur abgeschlossen. Nun wird die Veränderung der Druckes aufgezeichnet.

Bei den gleichen Messbereichen wie in den Vorversuchen und wieder unter der Verwendung von keinem Trigger wurden für die beiden Gruppen folgende Messwertereinstellungen verwendet:

- Gruppe 1 (Simon und Yuriy)
 - Messintervall: 50 ms
 - Messzeit: 350 s
- Gruppe 2 (Lucas und Marcel)
 - Messintervall: 200 ms
 - Messzeit: 600 s

2.4 Messung der Dampfdruckkurve



Im Hauptversuch wird zunächst der Glaskolben erhitzt bis das Wasser kocht. Zu dem

Zeitpunkt wird noch die zweite Kalibrierung des Temperatursensors durchgeführt. Nun wird der Heizpilz ausgeschaltet und das Wasser kühlt ab. Dabei werden Druck und Temperatur aufgezeichnet. Der Temperatursensor befindet sich dabei im flüssigen Wasser.

Bei den gleichen Messbereichen wie in den Vorversuchen und wieder unter der Verwendung von keinem Trigger wurden für die beiden Gruppen folgende Messwerterfassungseinstellungen verwendet:

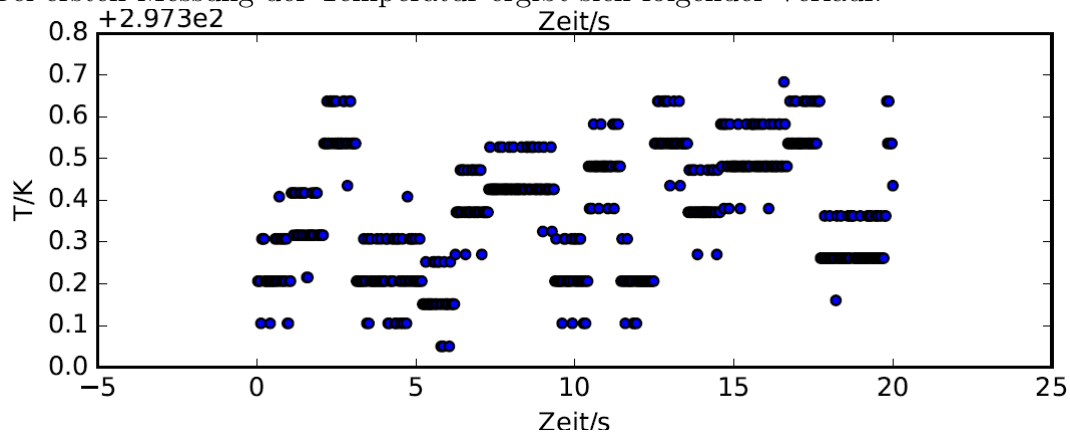
- Gruppe 1 (Simon und Yuriy)
 - Messintervall: 100 ms
 - Messzeit: 1600 s + 1072 s (zwei Messungen)
- Gruppe 2 (Lucas und Marcel)
 - Messintervall: 1 s
 - Messzeit: 1851 s

3 Auswertung

Im Folgenden wird jeweils die Auswertung von Gruppe 1 (Simon und Yuriy) im Detail exemplarisch dargestellt. Von der 2. Gruppe (Lucas und Marcel) werden meistens nur die Endergebnisse vorgestellt. Es wurde mit den Datensätzen beider Gruppen gleich verfahren.

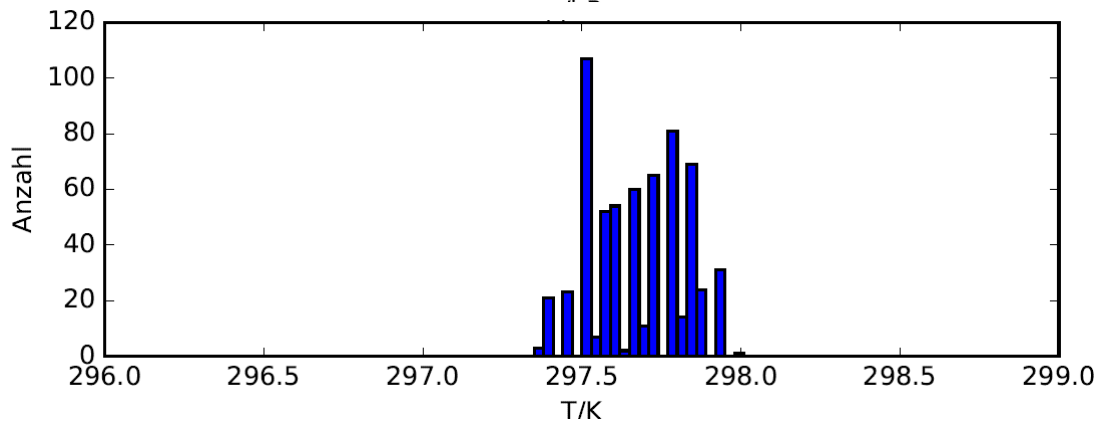
3.1 Rauschmessung

Bei ersten Messung der Temperatur ergibt sich folgender Verlauf:

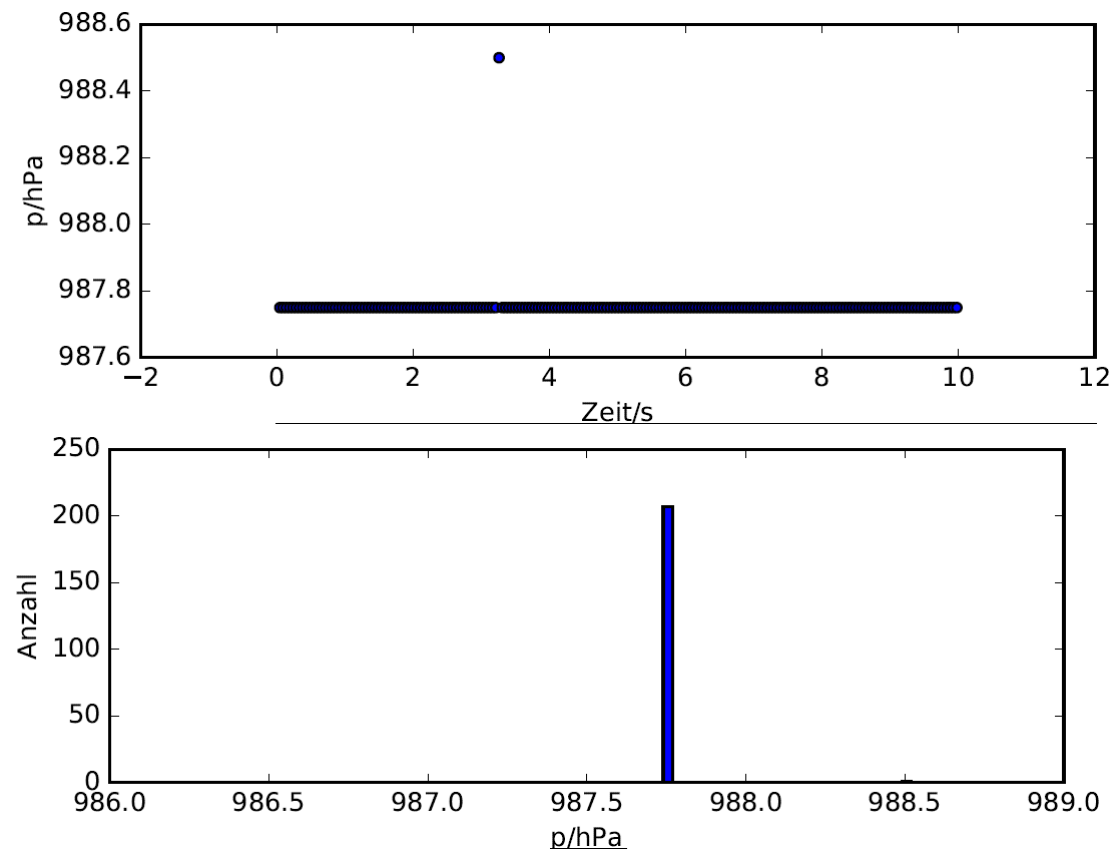


Daraus folgt folgende Häufigkeitsverteilung:

3 AUSWERTUNG



Analog ergeben sich folgende Graphen für den Druck:



Der Mittelwert mit dem entsprechenden Fehler berechnet sich so:

$$X_{mittel} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \sigma_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{mittel})^2}{n-1}}$$

Damit ergeben sich für Temperatur und Druck folgende Werte mit ihren Fehlern:

$$\begin{aligned} T_1 &= (297.67 \pm 0.147)K & T_2 &= (297.99 \pm 0.104)K \\ p_1 &= (987.75 \pm 0.052)hPa & p_2 &= (987.75 \pm 0.068)hPa \end{aligned}$$

Diese werden nach der Anzahl der Messwerte gemittelt:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \sigma_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{X_i}^2 \cdot n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}}$$

Dabei ist n_i die Anzahl der Messwerte der jeweiligen Messung. Es ergeben sich folgende Werte:

$$T_{G1} = (297.88 \pm 0.125)K \quad p_{G1} = (987.75 \pm 0.067)hPa$$

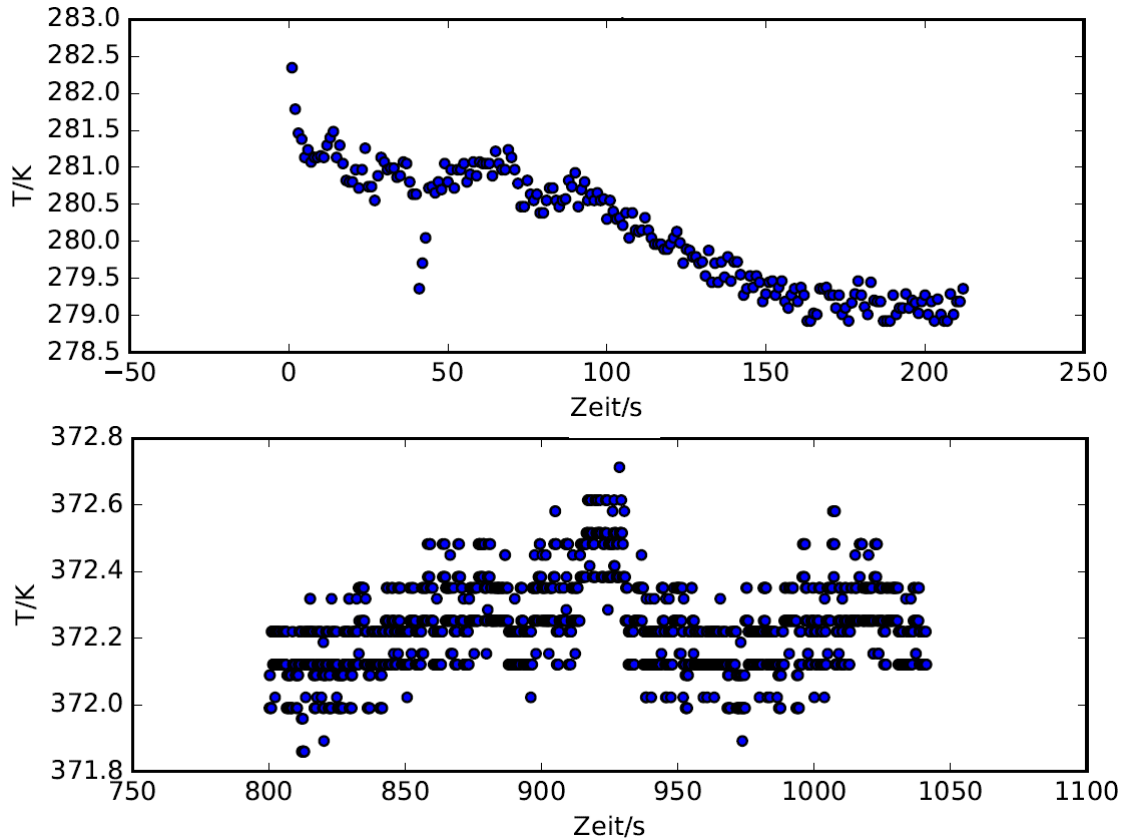
Für die Messungen der anderen Gruppe ergeben sich analog folgende Werte:

$$T_{G2} = (297.12 \pm 0.195)K \quad p_{G2} = (974.31 \pm 0.216)hPa$$

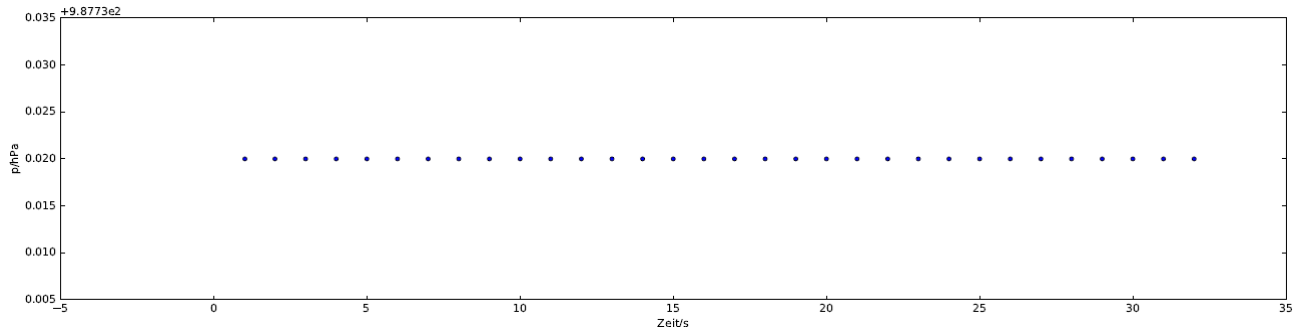
Es fällt auf, dass die Fehler auf die Werte der 1. Gruppe deutlich kleiner sind.

3.2 Kalibrierung

Für die Kalibrierungen von Temperatur (Eiswasser und Kochendes Wasser) und Druck ergeben sich folgende Verläufe:



3 AUSWERTUNG



Für die Temperaturkalibrierung in Eiswasser wurden drei Messungen durchgeführt:

$$T_{Eis_1} = (279.18 \pm 0.162)K \quad T_{Eis_2} = (274.77 \pm 0.245)K \quad T_{Eis_3} = (274.96 \pm 0.200)K$$

Diese wurden anschließend mit der Methode des gewichteten Mittelwertes verrechnet:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad \sigma_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}}}$$

Die Kalibrierung in kochendem Wasser wurde nur einmal durchgeführt:

$$T_{kochend} = (372.19 \pm 0.0027)K$$

Ebenfalls die Druckkalibrierung:

$$p = (987.750 \pm 0.289)hPa$$

Der Fehler entspricht dabei $\frac{1}{\sqrt{12}}$. Dieser ergibt sich aus der Digitalisierung. Daraus folgen folgende Werte:

$$T_{Eis_{G1}} = (274.91 \pm 0.0094)K \quad T_{kochend_{G1}} = (372.19 \pm 0.0027)K \quad p_{G1} = (987.750 \pm 0.289)hPa$$

Es fällt auf, dass sich für die beiden Temperaturkalibrierungen verschiedene Offsets ergeben. Diese werden entsprechend mit der Methode des gewichteten Mittelwertes verrechnet. Daraus ergeben sich folgende Offset Werte:

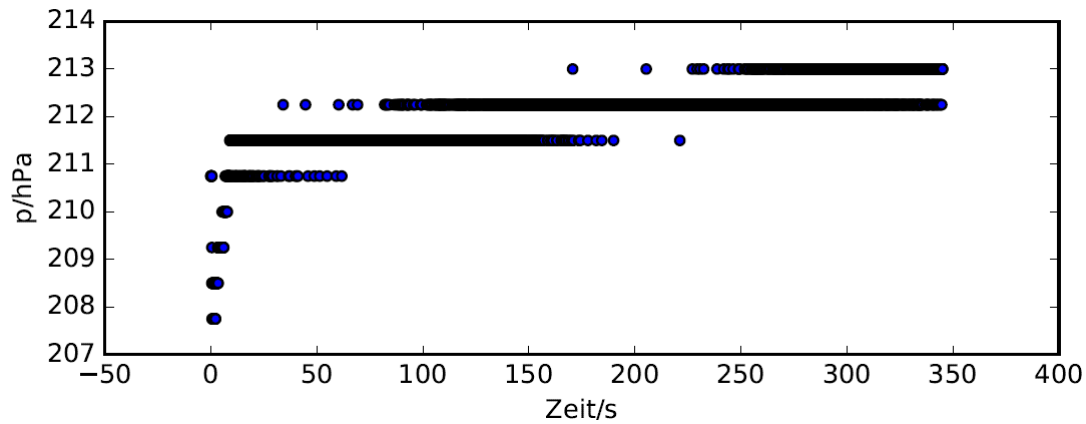
$$O_{T_{G1}} = (-0.75 \pm 0.0026)K \quad O_{p_{G1}} = (-17.350 \pm 0.289)hPa$$

Analog ergeben sich folgende Offset Werte für die andere Gruppe:

$$O_{T_{G2}} = (-0.77 \pm 0.0084)K \quad O_{p_{G2}} = (-30.79 \pm 0.015)hPa$$

3.3 Dichtigkeitsmessung

Aus den Messwerten entsteht folgender Graph:



Dabei wurde am Anfang ein Unterdruck von etwa 211.25 hPa erzeugt. Hinter dieser Verteilung wird eine Gerade vermutet und entsprechend eine lineare Regression durchgeführt. Wie man sieht passen die ersten Werte nicht zu einer Geraden. Diese wurden auch nicht in die Anpassung mit hineingenommen, da sie aufgezeichnet wurden während der Schlauch noch nicht ganz geschlossen war. Daraus ergibt sich folgende Steigung:

$$a = (0.0045 \pm 3.74 \cdot 10^{-5}) \frac{\text{hPa}}{\text{s}}$$

Dies entspricht gerade unserer gesuchten Leckrate L . Der y-Achsenabschnitt der Geraden ist unserer Startwert.

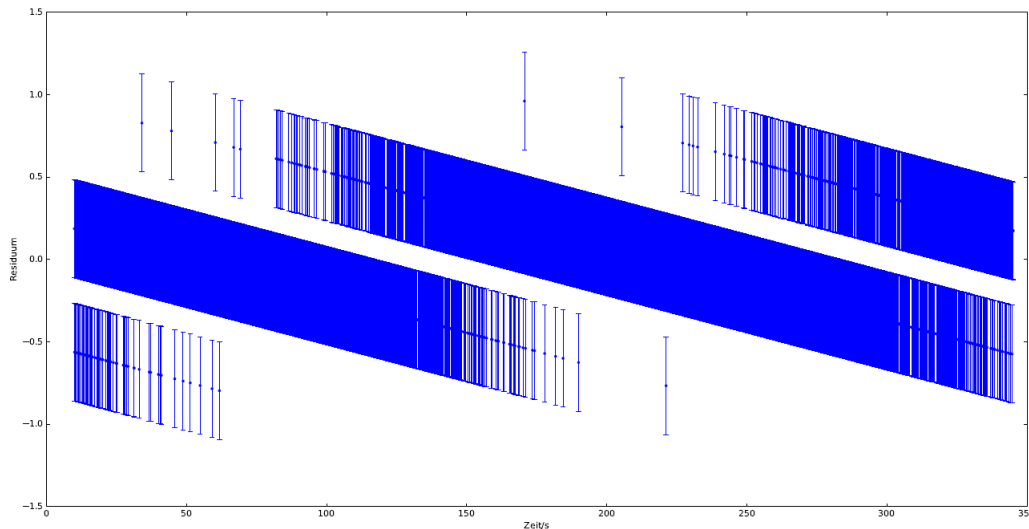
Die Qualität unserer Anpassung wird durch das χ^2 folgendermaßen bestimmt:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - f(x_i))^2}{\sigma_{y_i}^2}$$

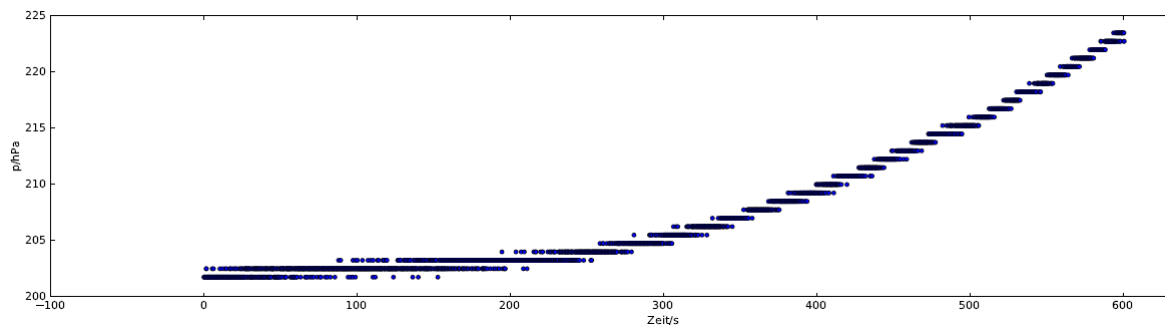
Dabei y_i der gemessene Wert und $f(x_i)$ der durch die Anpassung erwartete Wert. Wir erhalten folgende Werte für χ und χ pro Freiheitsgrad f :

$$\chi_{G1}^2 = 5085.99 \quad \frac{\chi^2}{f_{G1}} = 0.76$$

Es kommt daher folgende Residuenverteilung zustande:



Die Residuenverteilung weist kein erkennbares Muster auf. Dass die Verteilung Ansätze einer Regelmäßigkeit aufweist, ist auf die schlechte Auflösung zurückzuführen. Daraus lässt sich schließen, dass die verwendete Anpassung akzeptabel ist. Für die andere Gruppe ergibt sich folgende Verteilung der Messwerte:



Es ist zu erkennen, dass man diese Verteilung nicht komplett durch eine Gerade anpassen kann. Da es aber naheliegend ist, dass die Funktion der Leckrate linear ist, wird davon ausgegangen, dass der spätere exponentielle Anstieg durch andere Effekte zustande kommt.

Es ergeben sich folgende Werte für χ^2 und $\frac{\chi^2}{f}$:

$$\chi_{G2}^2 = 1080.99 \quad \frac{\chi^2}{f_{G2}} = 0.85$$

Somit ist auch diese Anpassung gut genug.

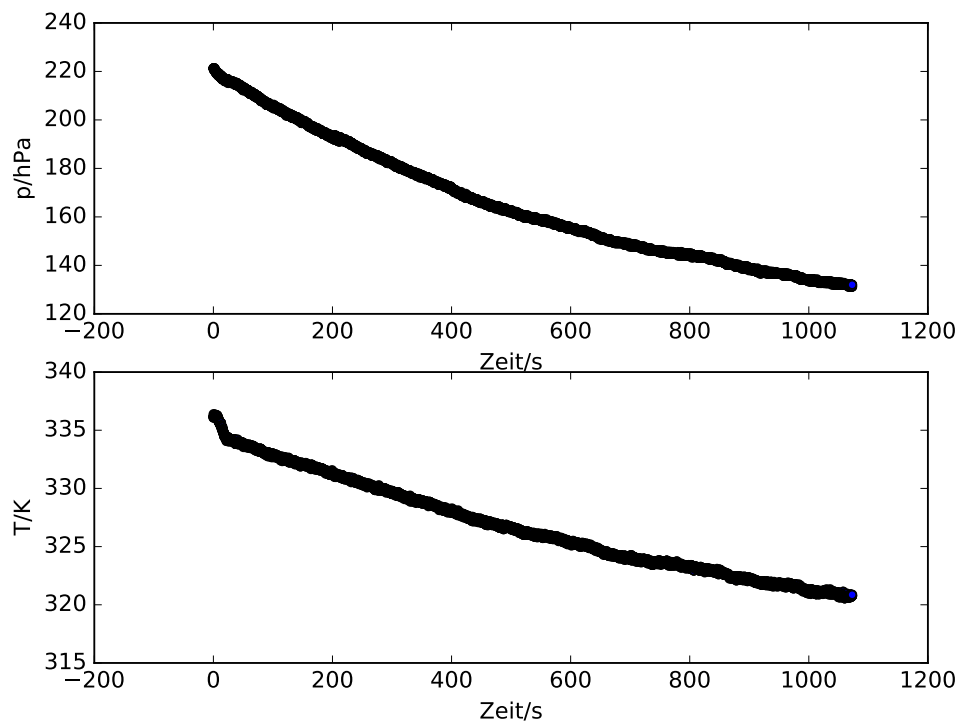
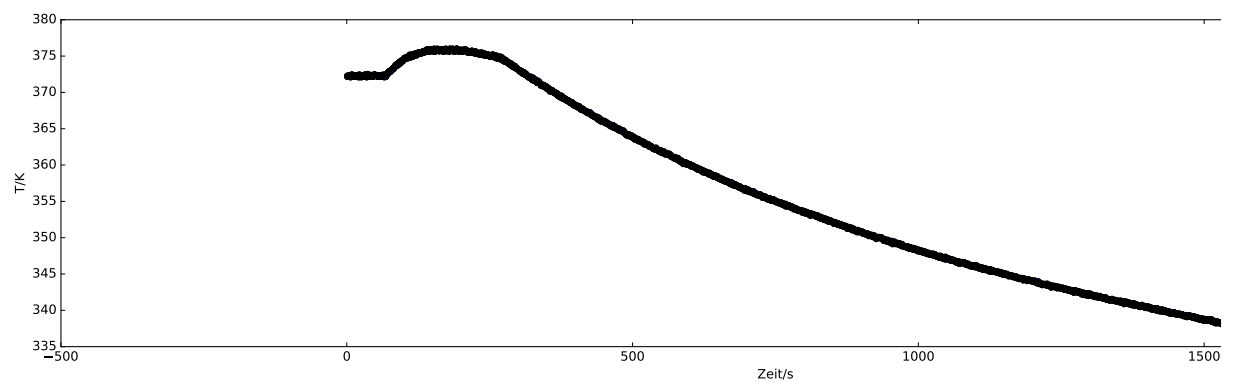
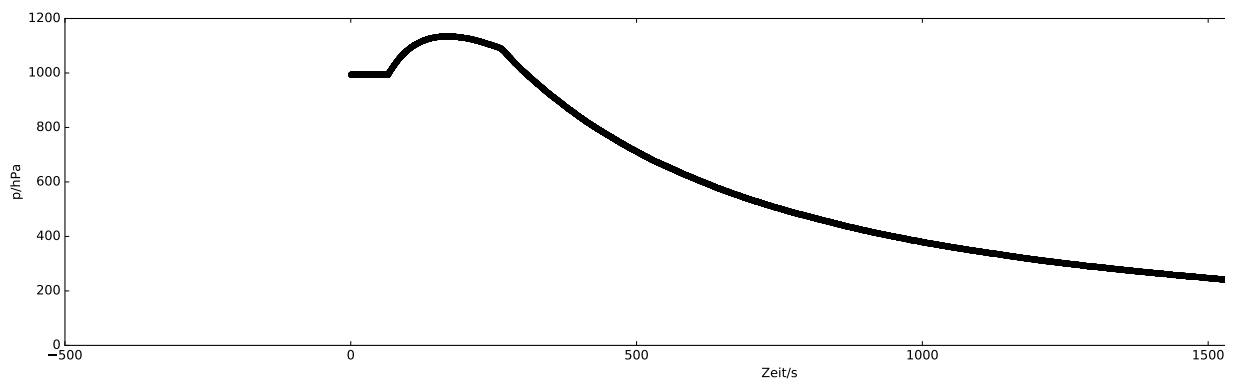
Somit ergeben sich folgende Werte für die beiden Leckraten:

$$L_{G1} = (0.0045 \pm 3.74 \cdot 10^{-5}) \frac{hPa}{s} \quad L_{G2} = (0.0073 \pm 0.00013) \frac{hPa}{s}$$

3.4 Messung der Dampfdruckkurve

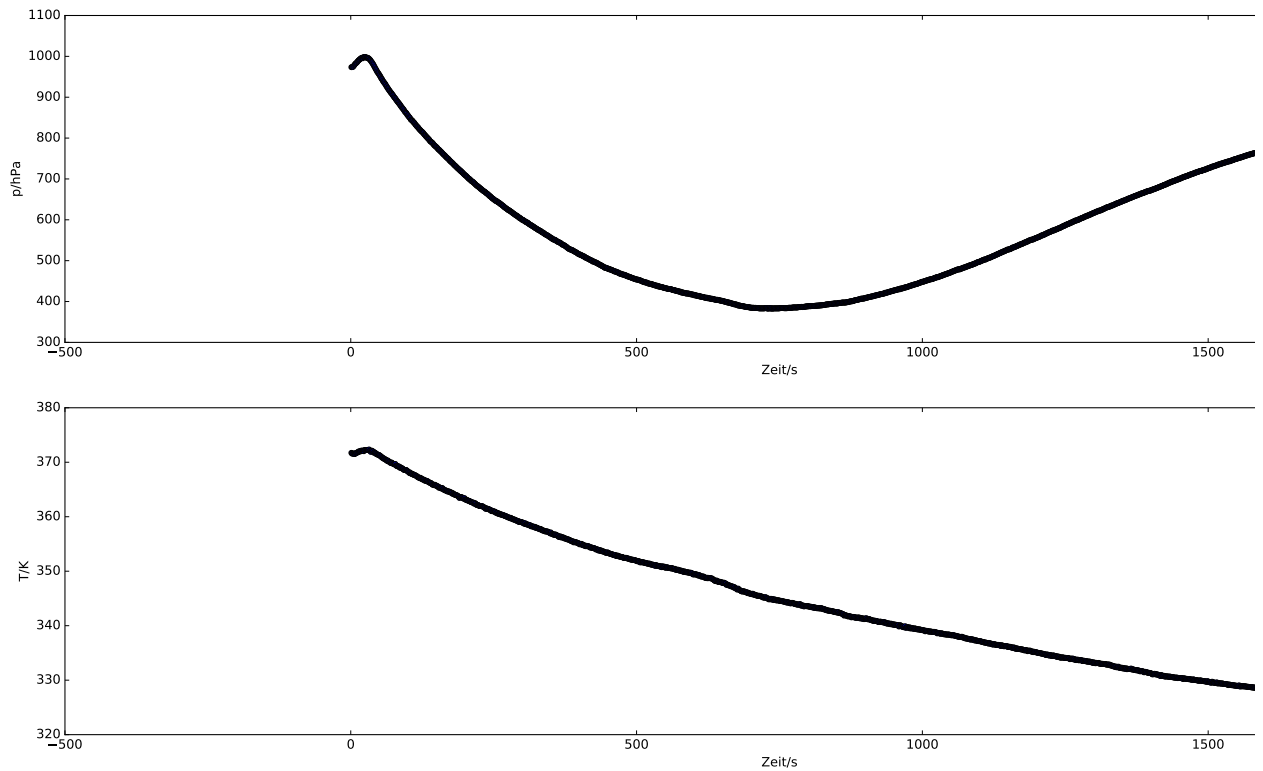
Bei dem Hauptversuch ergeben sich für die erste Gruppe folgende p-t und T-t Diagramme:

3 AUSWERTUNG



Die zweite Gruppe erhält hingegen folgenden Verlauf:

3 AUSWERTUNG



(Da aufgrund der hohen Leckrate nur der vordere Bereich zu verwerten ist, wurde dieser extra geplottet und für die folgenden Berechnungen verwendet.)

Wenn man $\ln(p)$ gegen $\frac{1}{T}$ nach einer Offsetkorrektur aufzeichnet und eine lineare Regression durchführt, kann man mit der integrierten Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung

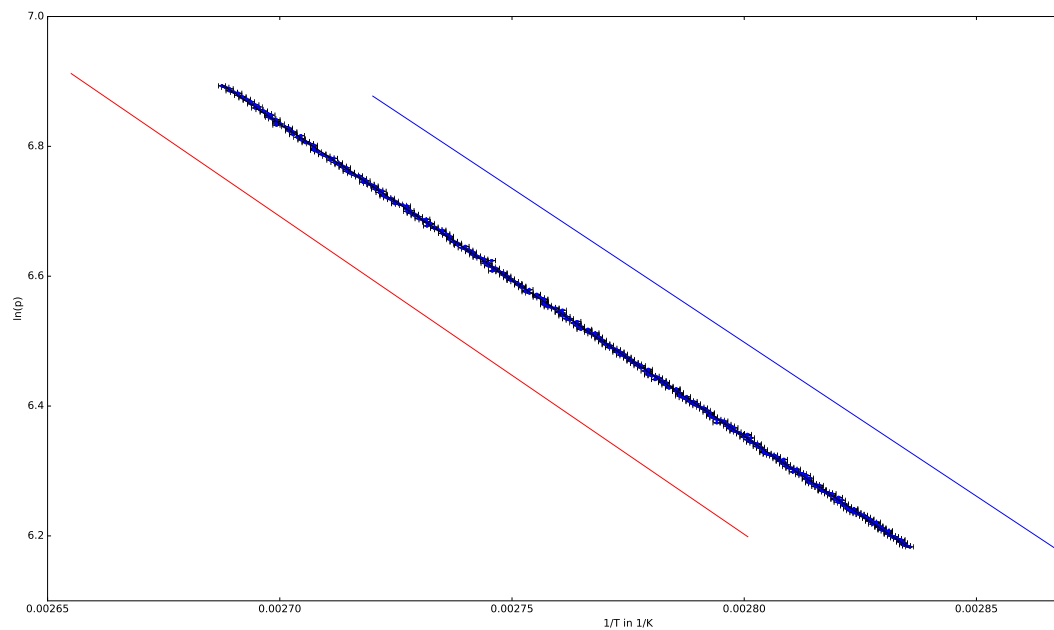
$$\ln(p/p_0) = -\frac{\Lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

die Verdampfungswärme Λ an der Steigung ablesen.

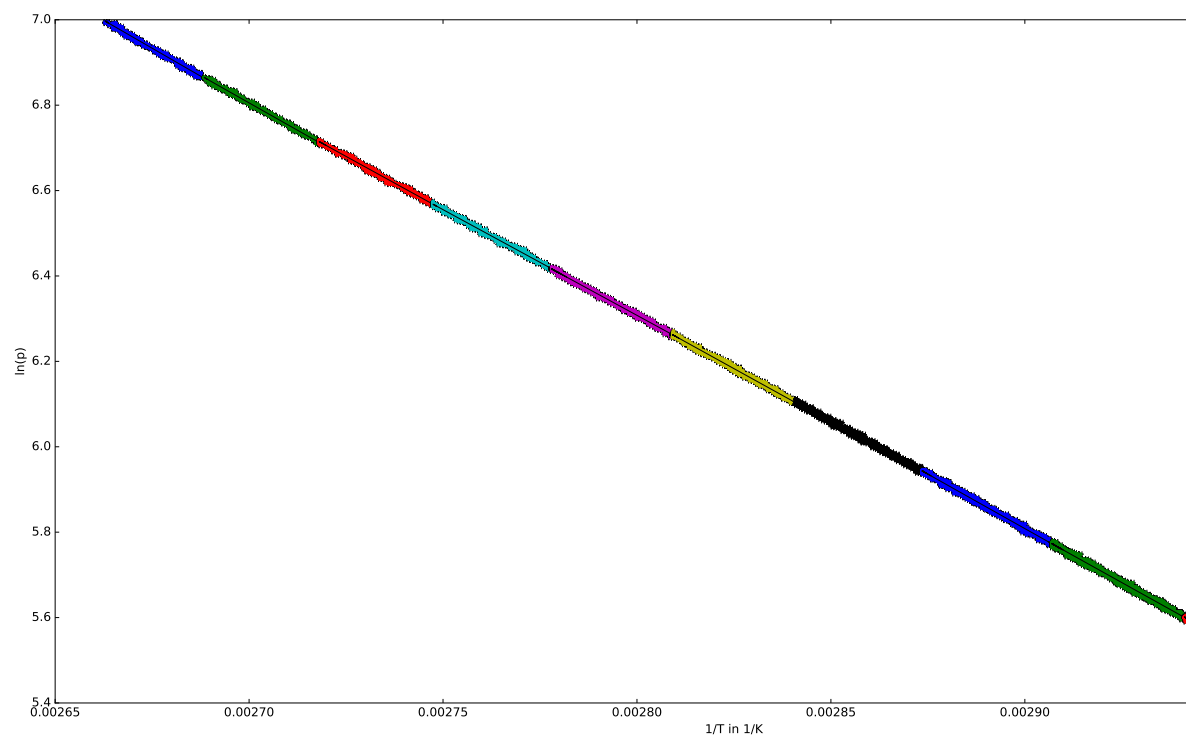
$$-aR = \Lambda$$

3 AUSWERTUNG

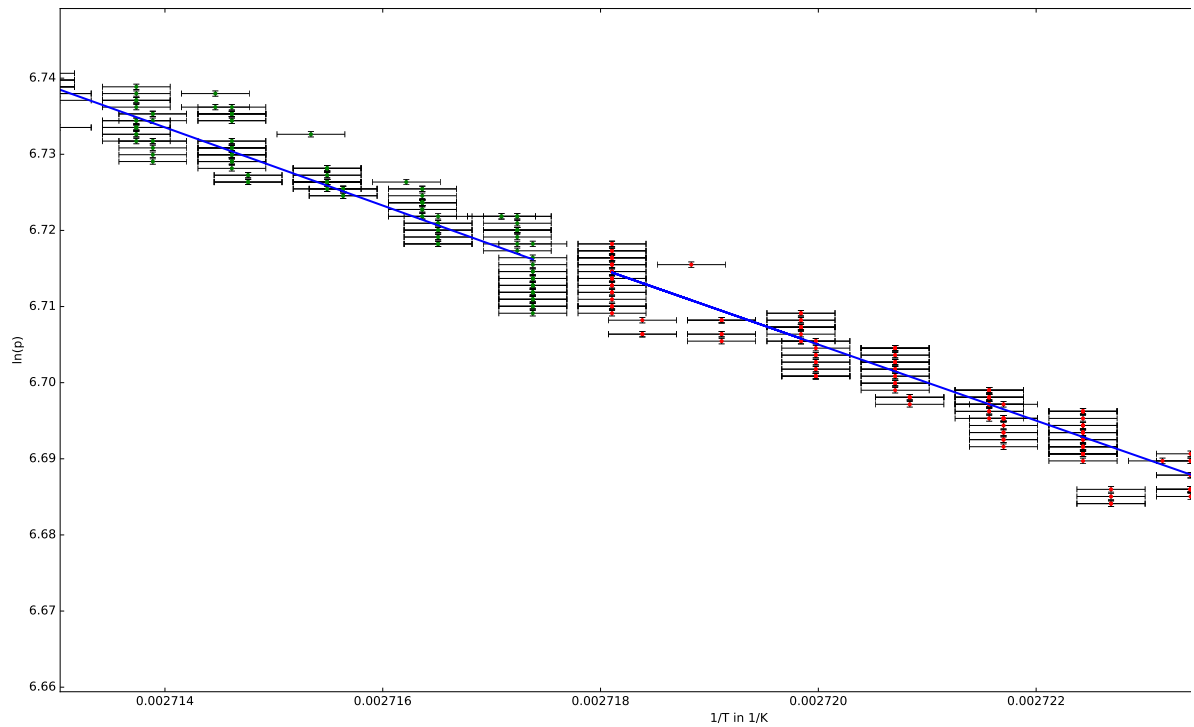
(Dabei ist a die Steigung der Geraden.)



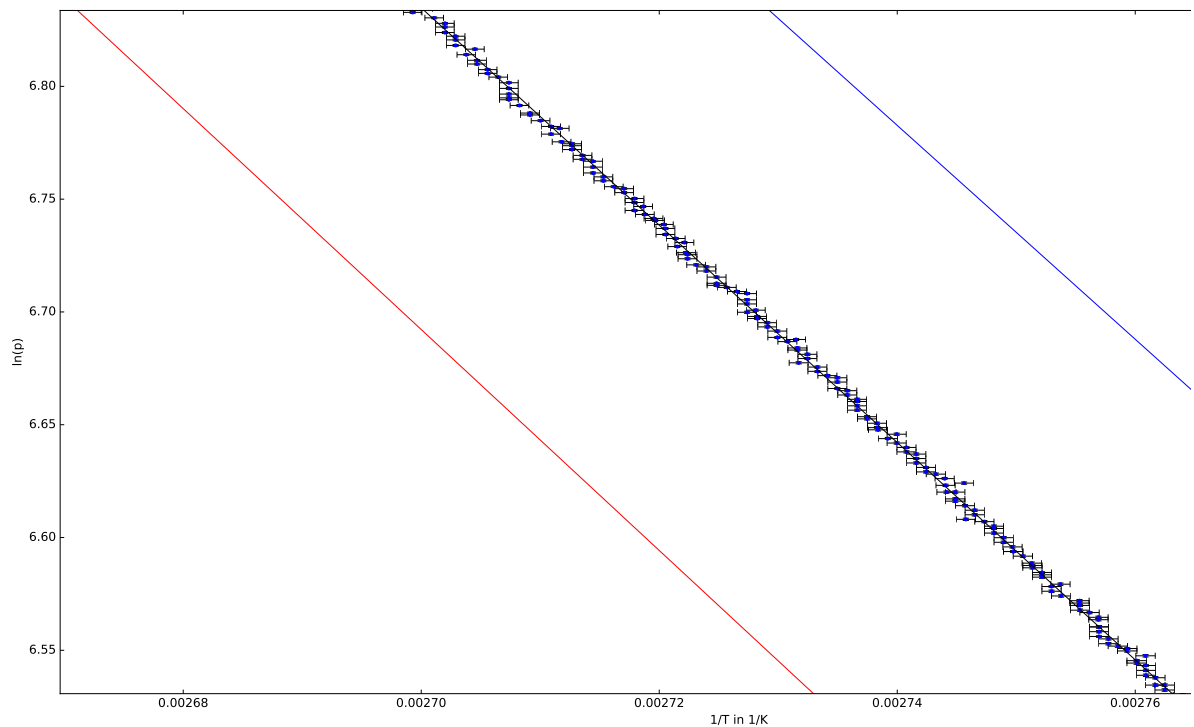
Um auch die Systematischen Fehler abschätzen zu können werden alle Messpunkte wie in der oben gezeigten Grafik verschoben und auch auf sie eine lineare Regression angewendet. Aus den Differenzen der Steigungen ergeben sich dann die Systematischen Fehler auf Λ .



3 AUSWERTUNG



Wie man sieht haben die Verschiedenen Teilgraden unterschiedliche Steigungen.



(Die ersten drei Graphiken zeigen die Daten von Gruppe 1 und die letzte einen Zoom in die von Gruppe 2.)

Da bei Gruppe 1 praktisch der gesamte Datensatz verwertbar war, musste aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme Λ der Datensatz in 10 Teile

gestückelt werden, damit man nur Bereiche betrachtet in denen der Temperaturunterschied sehr klein ist.

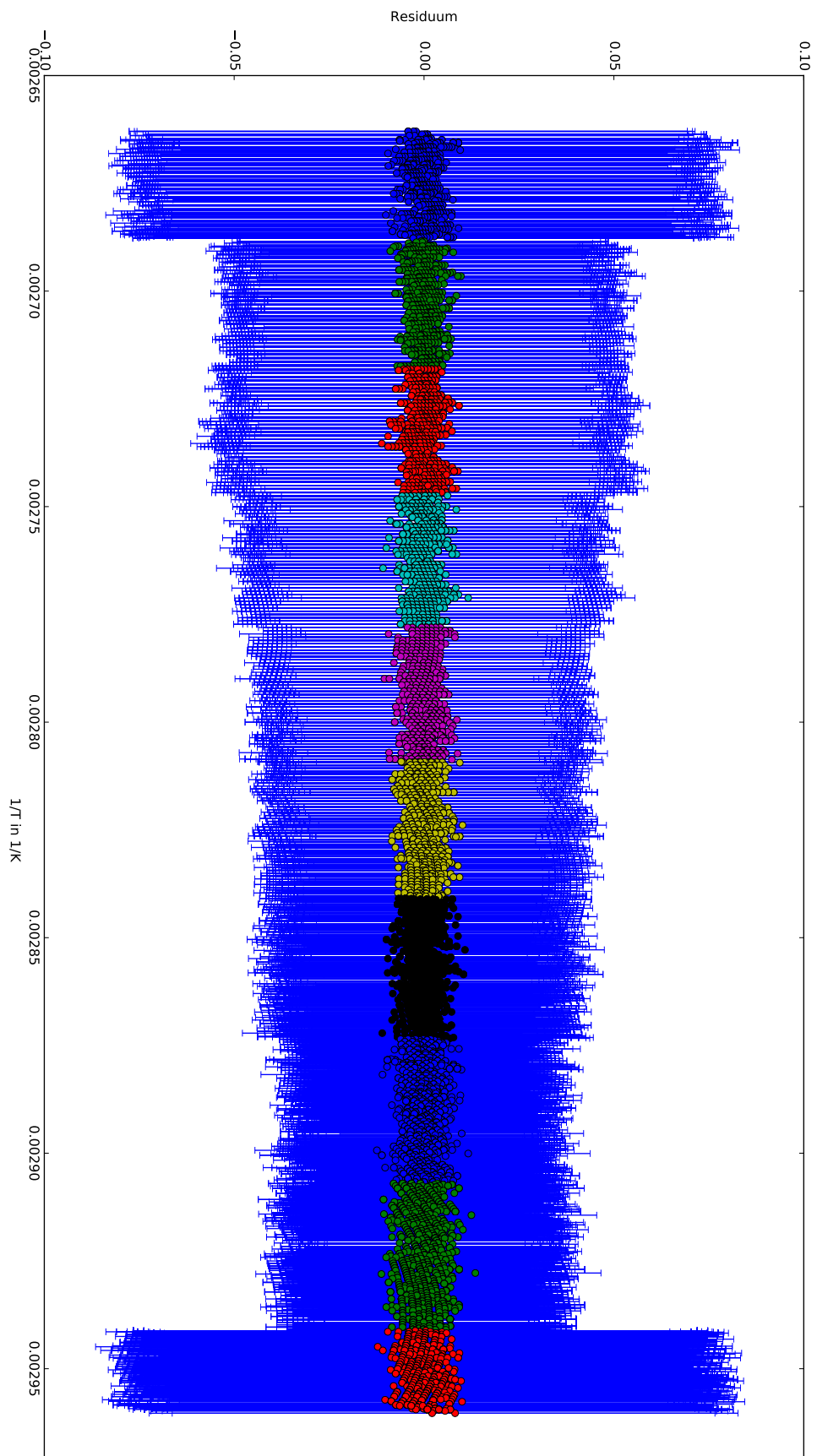
Wie zuvor wird die Qualität der Anpassung durch das χ^2 pro Freiheitsgrad bestimmt. Für die in Teilstücke zerlegte Grade der Gruppe 1 ergeben sich folgende χ^2 pro Freiheitsgrad:

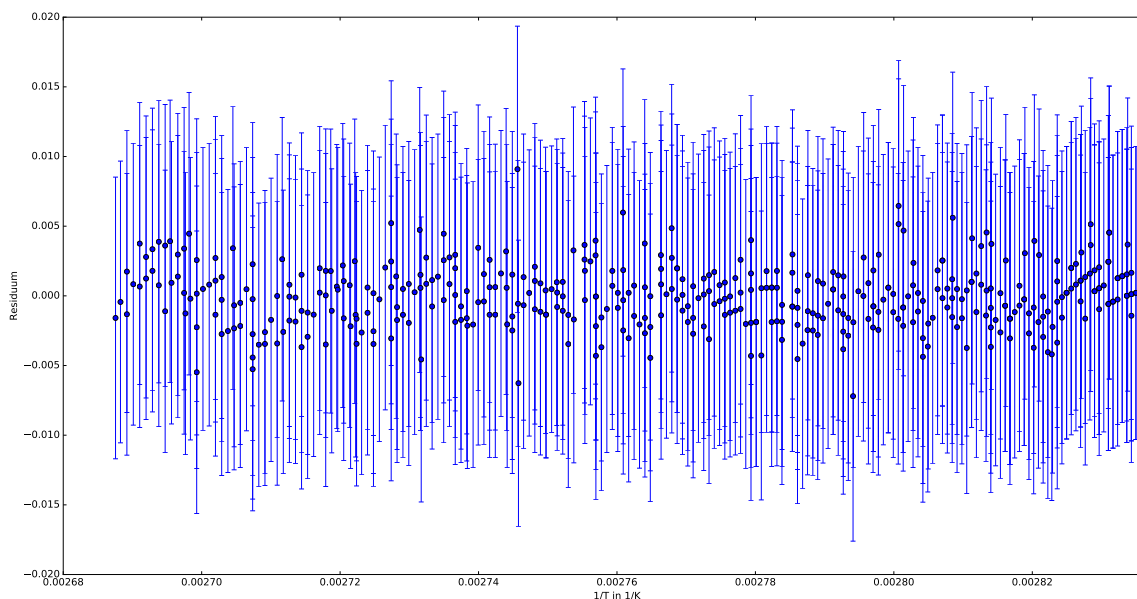
Teilgrade:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{\chi^2}{f}$:	4.88	3.82	4.07	3.79	3.34	3.29	3.38	2.78	3.21	2.58

Es ist anzumerken, dass die χ^2 alle ziemlich groß sind. Dies könnte daran liegen, dass durch gewisse Unsauberkeiten in der Messung und Auswertung (der Vorversuche) der Messverlauf trotz Stückelung nicht ideal an eine Gerade anpassbar ist.

Für die Anpassung einer einzigen Grade an die Ergebnisse der Gruppe 2 ein χ^2 pro Freiheitsgrad von 0.306. Dies weist eine gute Anpassung auf.

Die Residuen Verteilungen sehen wie folgt aus:





Hier ist zu erkennen das bei einer Aufteilung des Intervalls das Residuum rein statistisch um die Null Schwankt also die Systematik der Temperaturabhängigkeit auf diesen kleineren Intervallen kaum zum tragen kommt, während man im zweiten Residuenplot, welcher zu einer Anpassung an nur eine Gerade mit den Messwerten der Gruppe zwei gehört klar erkennt das noch eine Systematik in der Anpassung nicht bedacht wurde.

Die Fehler wurden hierbei wie folgt errechnet:

σ_a und σ_b wurden der zur Verfügung gestellten Pythonroutien zur linearen Regression entnommen. $\sigma_R = 5.7 \cdot 10^{-7} \frac{J}{mol}$ wurde nachgeschlagen.

$$\sigma_{\Lambda} = \sqrt{(R \cdot \sigma_a)^2 + (a \cdot \sigma_R)^2}$$

$$\sigma_{Residuum} = \sqrt{\sigma_{ln(p)}^2 + \left(\frac{1}{T}\right)^2 + \left(a\sigma_{\frac{1}{T}}\right)^2 + \sigma_b^2}$$

$$\sigma_{ln(p)} = \frac{1}{p} \sigma_p$$

$$\sigma_{\frac{1}{T}} = \frac{1}{T^2} \sigma_T$$

Somit erhält man folgende Verdampfungswärme: Für die einzelnen Teilgraden:

Teilgrade	Λ_{G1} in $\frac{J}{mol}$	σ_{Λ} in $\frac{J}{mol}$	$\sigma_{\Lambda_{Sys}}$ in $\frac{J}{mol}$
1	43534.66	161.81	487.65
2	42673.19	105.71	481.09
3	41535.62	108.14	471.66
4	41045.94	93.26	469.49
5	41096.32	82.78	473.59
6	41704.73	78.75	484.33
7	41101.94	75.48	481.18
8	42435.69	65.11	500.74
9	41988.44	66.34	499.75
10	41072.92	148.14	494.56

Mittelt man diese Werte über den gewichteten Mittelwert ergibt sich folgendes Ergebnis mit statistischem und systematischem Fehler:

$$\Lambda_{G1} = (41765.25 \pm 27.53 \pm 484.40) \frac{J}{mol}$$

Für die Anpassung an nur eine Grade:

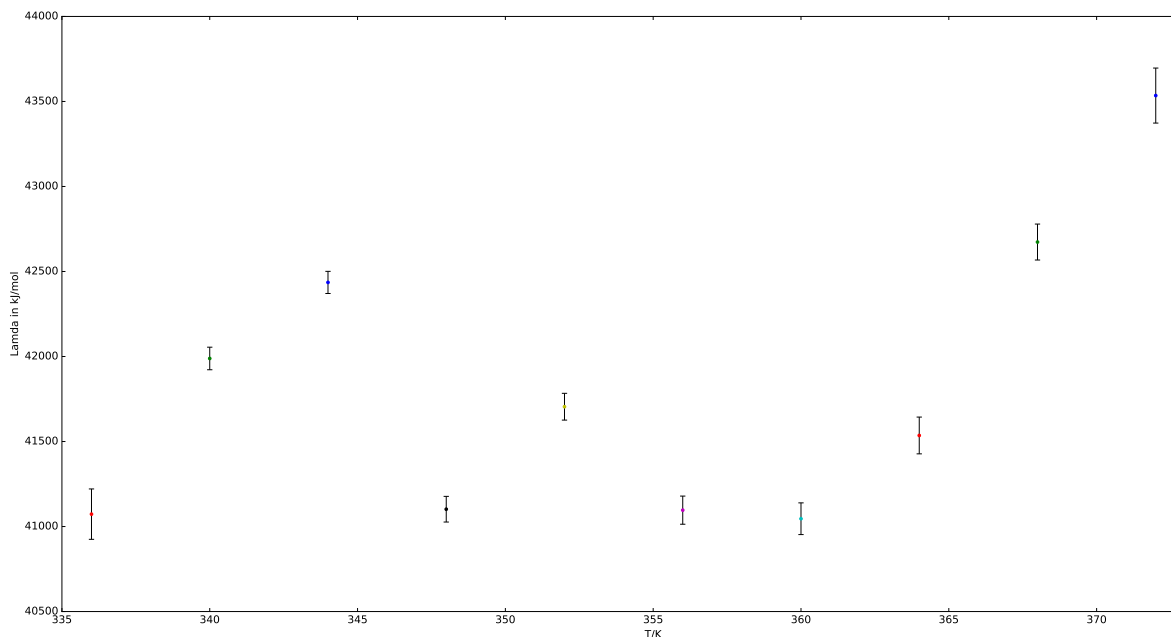
$$\Lambda_{G2} = (40057.62 \pm 20.24 \pm 458.11) \frac{J}{mol}$$

Vergleicht man mit dem theoretischen Wert von $\Lambda = 40600 \frac{J}{mol}$, ergeben sich folgende Abweichungen von dem Bereich der Unsicherheiten:

$$\Delta_{G1} = 653.32 \frac{J}{mol} \equiv 1.61\% \quad \Delta_{G2} = 64.33 \frac{J}{mol} \equiv 0.16\%$$

Aus der sehr kleinen Abweichung vom theoretischen Wert trotz vergleichsweise geringem Fehler ($\approx 1.21\%$) lässt sich auf eine gute Messung schließen.

Um die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme darzustellen wurden die verschiedenen Λ von Gruppe 1 gegen die Temperatur geplottet:



Hier lässt sich für die Abhängigkeit $\Lambda(T)$ ein Polynom 3. Grades vermuten. Allerdings sollte sich eine monoton fallende Gerade einstellen. Es ist daher zu vermuten, dass für eine genaue Messung der Temperaturabhängigkeit mehr und vor allem genauere Messungen nötig sind.