

Inhaltsverzeichnis

1	Wärmelehre	3
1.1	Ziel	3
1.2	Physikalische Grundlagen	3
2	Versuchsaufbau und -durchführung	4
2.1	Messung des Rauschens der Sensoren	4
2.2	Kalibrierung des Temperatursensors	4
2.3	Messung der Gasdichtigkeit	6
2.4	Messung der Dampfdruckkurve	6
3	Auswertung	7
3.1	Messung des Rauschens der Sensoren	7
3.2	Kalibrierung des Temperatursensors	8
3.3	Messung der Gasdichtigkeit	9
3.4	Messung der Dampfdruckkurve	9
3.5	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse und Fehlerquellen	18

1 Wärmelehre

1.1 Ziel

In diesem Versuch wird die Dampfdruckkurve von Wasser vermessen und zusätzlich die Verdampfungsenthalpie bestimmt.

1.2 Physikalische Grundlagen

Wärme ist eine Form von Energie. Wird einem Körper Wärme zugeführt oder entzogen, ändert sich seine Temperatur. Eine Annahme ist hier, dass die Temperaturen für einen Wechsel des Aggregatzustandes nicht erreicht werden. Die Temperatur ist eine Zustandsgröße. Um eine Temperatur messen zu können, benötigt man eine physikalische Größe, welche sich mit der Temperatur ändert. Zusätzlich ist man auf eine Skala angewiesen. Diese Skala wird über zwei Fixpunkte definiert. Wenn die Temperaturabhängigkeit linear ist, wird der Bereich zwischen den Fixpunkten gleichmäßig in Einheiten unterteilt, somit kann die Skala über die beiden Fixpunkte hinaus fortgeführt werden. Zwei Beispiele für Temperaturskalen sind die Celsius- und die Kelvin-Skala. Die Celsius-Skala hat als Fixpunkte die Schmelztemperatur von Eis $t = 0^\circ C$ und die Siedetemperatur von Wasser $t = 100^\circ C$ bei Normaldruck von $p = 1013hPa$. Die physikalische Skala ist die nach Kelvin, hier wird nur ein Fixpunkt verwendet und zwar der Tripelpunkt von Wasser, welcher mit großer Exaktheit bestimmt werden kann, ($t = 0.0098^\circ C$) $T = 273.16K$. Bei $T = 0K$ würde die tiefste theoretisch denkbare Temperatur (absoluter Nullpunkt) angenommen werden.

Die Formel, die für diesen Versuch am wichtigsten ist, ist die Clausius-Clapeyron Gleichung. Diese beschreibt den Sättigungsdampfdruck quantitativ. Zur Herleitung wird ein Kreisprozess im p-V-Diagramm betrachtet und zusätzlich die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik ($\Delta U = \Delta Q + \Delta A = 0$ und $\oint \frac{\Delta Q}{T} = 0$) verwendet. Daraus erhält man die Gleichung:

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

Sie gilt für beliebige Phasenübergänge. Durch Integration, wobei es notwendig ist die Temperaturabhängigkeiten von Λ und dV zu kennen, erhält man $p(T)$:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

Damit ist es möglich, durch entsprechende Auftragung die Verdampfungswärme direkt aus der Steigung zu bestimmen.

Messgerät	Seriennummer
Absolutdrucksensor 1500 hPa	524 065
Temperatur-Sensor	666 212
Temperatur-Box	524 045

Tabelle 1: Verwendete Messgeräte

	Gruppe 1	Gruppe 2
Messintervall	1 ms	50 ms
Anzahl Messungen	1001	21
Messdauer	1 s	1 s

Table 2: Messeinstellungen zum Rauschen der Sensoren

2 Versuchsaufbau und -durchführung

Wie in Abbildung 1 zu erkennen, wird über einer Heizhaube ein Glaskolben so angebracht, dass man die Heizhaube im weiteren Versuchsverlauf noch entfernen kann. Von oben wird ein Drucksensor und von der Seite ein Temperatursensor in den Glaskolben eingeführt und mit dem Sensor-CASSY verbunden. Über dem Kolben ist neben dem Drucksensor noch ein weiterer Schlauch mit einem T-Ventil angebracht. Es dient dazu Kolben, Handpumpe (dient zur Evakuierung der Luft) und Becherglas zu verbinden. In Tabelle 1 sind die verwendeten Messgeräte mit Seriennummer aufgelistet.

2.1 Messung des Rauschens der Sensoren

Über ein kurzes Zeitintervall haben wir mit hoher Frequenz die Temperatur und den Druck gemessen. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

2.2 Kalibrierung des Temperatursensors

Zur Kalibrierung des Thermometers wird der Temperatursensor in ein Becherglas mit Eiswasser gehalten und dann über einen kurzen Zeitraum eine Messung durchgeführt. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 8 aufgeführt. Bei der Messung der Dampfdruckkurve wird außerdem die Siedetemperatur bestimmt.

	Gruppe 1		Gruppe 2	
	t_{Schmelz}	t_{Siede}	t_{Schmelz}	t_{Siede}
Messintervall	32 ms	1 s	50 ms	50 ms
Anzahl Messungen	40	251	21	53
Messdauer	1.25 s	250 s	1 s	2.5 s

Table 3: Messeinstellungen: Kalibrierung des Temperatursensors

	Gruppe 1	Gruppe 2
Messintervall	50 ms	50 ms
Anzahl Messungen	16 000	6823
Messdauer	799.961 s	341.116 s

Table 4: Messeinstellungen zur Gasdichtigkeit

	Gruppe 1	Gruppe 2
Messintervall	1 s	100 ms
Anzahl Messungen	1364	12 719
Messdauer	1363.001 s	1271.804 s

Table 5: Messeinstellungen zur Messung der Dampfdruckkurve

2.3 Messung der Gasdichtigkeit

Mithilfe einer Handpumpe, die an das T-Ventil angeschlossen wird, wird in dem Kolben ein Druck von $p < 250\text{hPa}$ erzeugt. Anschließend wird das T-Ventil so gedreht, dass die Öffnung zum Gaskolben geschlossen ist und der Druckverlauf über etwa 5-10 min gemessen. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

2.4 Messung der Dampfdruckkurve

An das T-Ventil wird ein Schlauch angebracht und in ein Becherglas mit Wasser getaucht. Durch Öffnen des T-Ventils in Richtung des Glaskolbens wird durch den dort noch bestehenden Unterdruck Wasser in den Kolben gesaugt, bis der Kolben in etwa halb gefüllt ist. Anschließend wird das Wasser mit der Heizhaube zum Sieden gebracht und der Temperaturverlauf aufgezeichnet. Wenn keine Luft mehr aus dem Kolben entweicht (dies erkennt man daran, dass die aus dem Schlauch austretenden Gasbläschen direkt kondensieren und nicht zur Wasseroberfläche aufsteigen), wird das T-Ventil in Richtung des Glaskolbens geschlossen und die Heizhaube möglichst schnell entfernt. Während das Wasser nun abkühlt wird der Druck- und Temperaturverlauf aufgezeichnet bis das Wasser auf etwa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt ist. Die Messeinstellungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Unsicherheit auf	Gruppe 1	Gruppe 2
Druck [hPa]	0.3320	0.3472
Temperatur [K]	0.0469	0.0319

Tabelle 6: Statistische Fehler der Sensoren

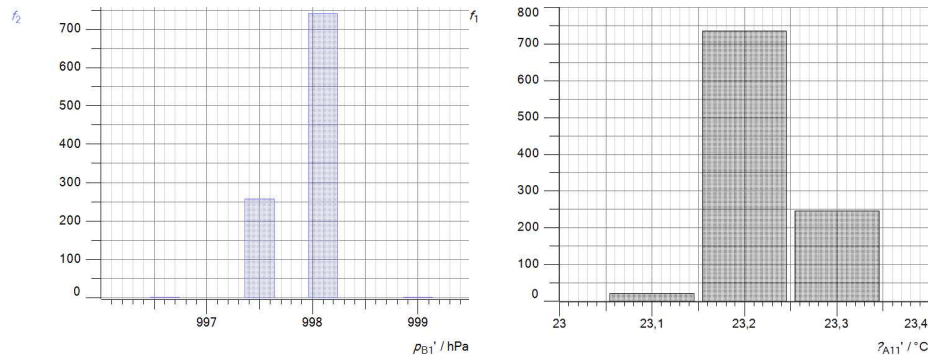


Abbildung 2: Histogramme zur Druck- und Temperaturmessung: Gruppe 1

3 Auswertung

3.1 Messung des Rauschens der Sensoren

In diesem ersten Vorversuch wird der statistische Fehler des Temperatur- sowie des Drucksensors bestimmt (s. Tabelle 6). Außerdem sind die Messungen zum Druck und der Temperatur in Histogrammen dargestellt (s. Abbildungen 2 und 3). Durch Vergleich mit der Wetterstation, die einen Druck von 980.1hPa zur Zeit des Versuches angegeben hat, ergibt sich außerdem ein Offset für den Druck (s. Tabelle 7).

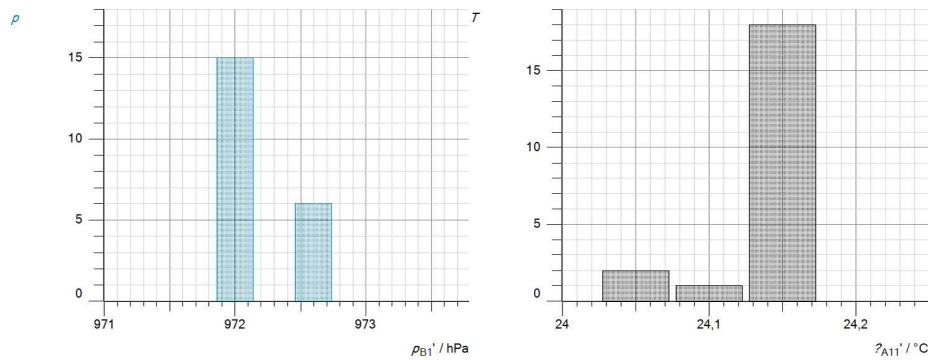


Abbildung 3: Histogramme zur Druck- und Temperaturmessung: Gruppe 2

	Gruppe 1	Gruppe 2
gemessener Druck [hPa]	998.1	972.2
Offset [hPa]	9.0	-7.9

Tabelle 7: Offset der Druckmessung

Gruppe 1	Temperatur [°C]	Fehler [°C]	Gruppe 2	Temperatur [°C]	Fehler [°C]
Schmelzen	0.717	0.0264	Schmelzen	2.267	0.0306
Sieden	98.734	0.0059	Sieden	98.566	0.0128

Table 8: Messergebnisse Thermometerkalibrierung: Gruppe 1 links, Gruppe 2 rechts

3.2 Kalibrierung des Temperatursensors

In Tabelle 8 sind die gemessenen Werte für die Schmelz- und Siedetemperatur sowie deren Fehler aufgelistet.

Mit diesen Werten kann das Thermometer kalibriert werden. Die Schmelztemperatur von Wasser beträgt auch bei einer leichten Abweichung vom Umgebungsdruck $t_{\text{Schmelz}} = 0.0^\circ\text{C}$. Die Siedetemperatur beim gemessenen Umgebungsdruck kann über eine Tabelle mit experimentell bestimmten Stoffdaten¹ (siehe Tabelle 9) bestimmt werden. In Tabelle 9 liegt der Druck zwischen den beiden aufgeführten Werten und kann so über eine lineare Interpolation berechnet werden. Die Siedetemperatur beträgt also $t_{\text{Siede}} = 99.073^\circ\text{C}$.

Wenn wir nun die gemessene Temperatur in die tatsächliche Temperatur umrechnen, die Kalibration also durchführen wollen, gehen wir wie folgt vor:

$$T = 273.15\text{K} + \frac{t_{\text{Siede}} - t_{\text{Schmelz}}}{t_{\text{unk.}}^{\text{Siede}} - t_{\text{unk.}}^{\text{Schmelz}}} \cdot (t_{\text{unk.}} - t_{\text{unk.}}^{\text{Schmelz}}) \quad (1)$$

Dabei sind $t_{\text{unk.}}$ unsere gemessenen unkalibrierten Daten. Mithilfe dieser Formel

¹Quelle: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_dampfdruck.html

Temperatur [°C]	Druck [hPa]
99.07	980
99.36	990

Table 9: Auszug Stoffdaten Siedetemperatur Wasser

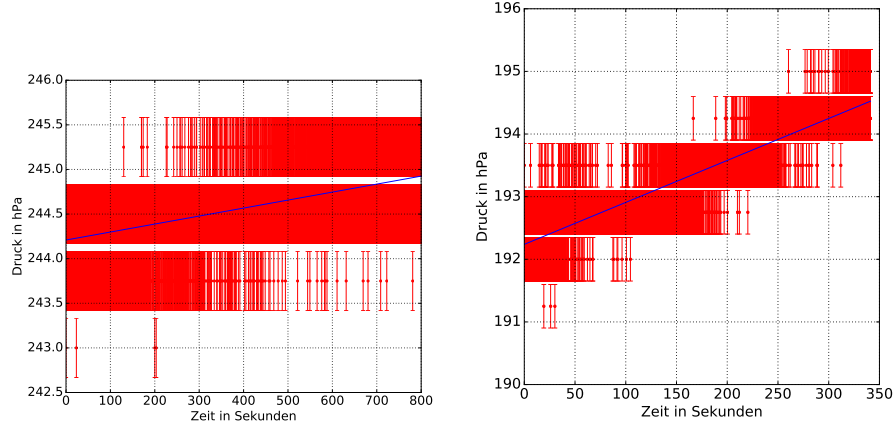


Abbildung 4: Messergebnisse zur Gasichtigkeit; links: Gruppe 1, rechts: Gruppe 2

lässt sich nun auch die Fehlerfortpflanzung durchführen. Es gilt dabei:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_{t_{\text{unk.}}}^2 \left(\frac{t_{\text{Siede}} - t_{\text{Schmelz}}}{t_{\text{Siede}}^{\text{unk.}} - t_{\text{Schmelz}}^{\text{unk.}}} \right)^2 + \frac{\sigma_{t_{\text{unk.}}^{\text{Schmelz}}}^2 \left(\frac{(t_{\text{Siede}} - t_{\text{Schmelz}}) (t_{\text{Siede}}^{\text{unk.}} - t_{\text{Schmelz}}^{\text{unk.}}) + (t_{\text{Siede}} - t_{\text{Schmelz}}) \cdot (t_{\text{unk.}} - t_{\text{unk.}}^{\text{Schmelz}})}{(t_{\text{Siede}}^{\text{unk.}} - t_{\text{Schmelz}}^{\text{unk.}})^2} \right)^2 + \sigma_{t_{\text{unk.}}^{\text{Siede}}}^2 \left(\frac{t_{\text{Siede}} - t_{\text{Schmelz}}}{(t_{\text{Siede}}^{\text{unk.}} - t_{\text{Schmelz}}^{\text{unk.}})^2} \cdot (t_{\text{unk.}} - t_{\text{unk.}}^{\text{Schmelz}}) \right)^2}$$

3.3 Messung der Gasdichtigkeit

Die Ergebnisse der Messung ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei Gruppe 1 ergibt sich eine Leckrate von (0.0537 ± 0.0007) hPa/min und bei Gruppe 2 (0.402 ± 0.0026) hPa/min. Gruppe 1 hat also eine sehr geringe Leckrate. Die Leckrate von Gruppe 2 beträgt ein Vielfaches davon, ist aber noch im Toleranzbereich für die Messung der Dampfdruckkurve.

3.4 Messung der Dampfdruckkurve

In Abbildung 5 sind die Rohdaten der beiden Gruppen zu sehen. Die Messdaten der Temperatur wurden anschließend nach Formel 1 korrigiert. Außerdem werden die Messdaten des Druckes durch den bei der Messung des Rauschens bestimmten Offset korrigiert. Durch die Auftragung des Logarithmus des Druckes

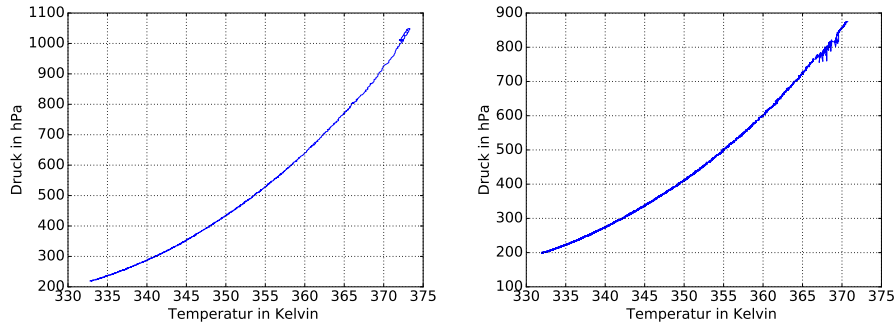


Abbildung 5: Rohdaten der Dampfdruckkurve; links Gruppe 1; rechts: Gruppe 2

gegen das Inverse der Temperatur kann über die Steigung die Verdampfungsenthalpie bestimmt werden. Wenn a die Steigung bezeichnet, gilt dabei:

$$\Lambda = -a \cdot R$$

Um die Enthalpie zu bestimmen, werden dabei die Daten in verschiedene Bereiche geteilt, in denen jeweils die Steigung bestimmt wird. Dies ist in Abbildung 6 für Gruppe 1 und in Abbildung für Gruppe 2 9 zu sehen, die entsprechenden Residuenverteilung als Histogramm Darstellung sind in den Abbildungen 7 und 10 zu finden. Wie man erkennen kann, wurden die Daten von Gruppe 1 in sechs und die von Gruppe 2 in vier Bereiche geteilt. Für Gruppe 1 ist in Abbildung 8 der zweite Bereich vergrößert abgebildet - mitsamt den zugehörigen Residuen. Für Gruppe 2 ist dies in Abbildung 11 beispielhaft für den ersten Bereich dargestellt.

Für die Unsicherheiten auf $\ln(p)$ und $1/T$ gilt:

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

und

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

Für die Unsicherheit auf Λ ergibt sich: $\sigma_{\Lambda} = R \cdot \sigma_a$. Die Werte für die Verdampfungsenthalpie sowie deren Fehler sind in Tabelle 10 und 11 zu finden. Die Literaturwerte der Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 12 zu finden. Der gemessene Wert der Verdampfungsenthalpie von Gruppe 1 liegt dabei deutlich über dem Literaturwert, die gemessenen Werte von Gruppe 2 und 3 stimmen dagegen im Rahmen der Fehler mit dem Literaturwert überein. In den Bereichen 4-6 wurde eine deutlich geringere Verdampfungsenthalpie gemessen, obwohl sie der Theorie nach ansteigen sollte. Zwar sind die systematischen Fehler in diesen Bereichen auch höher, jedoch nicht so groß, als dass der gemessene Wert innerhalb der Fehler noch mit dem

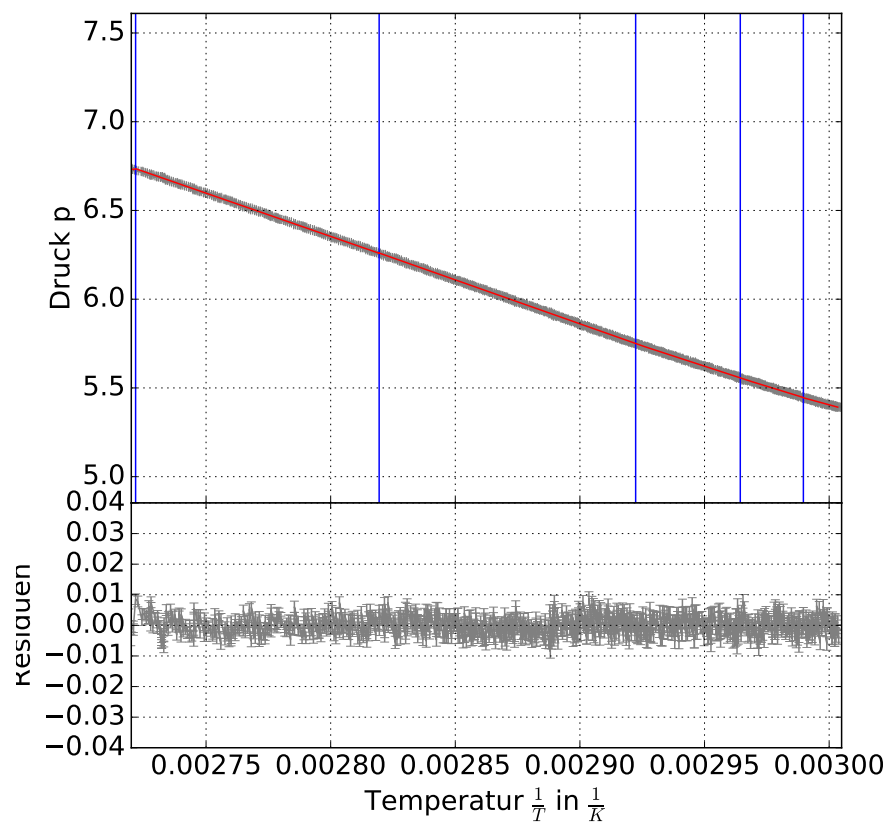
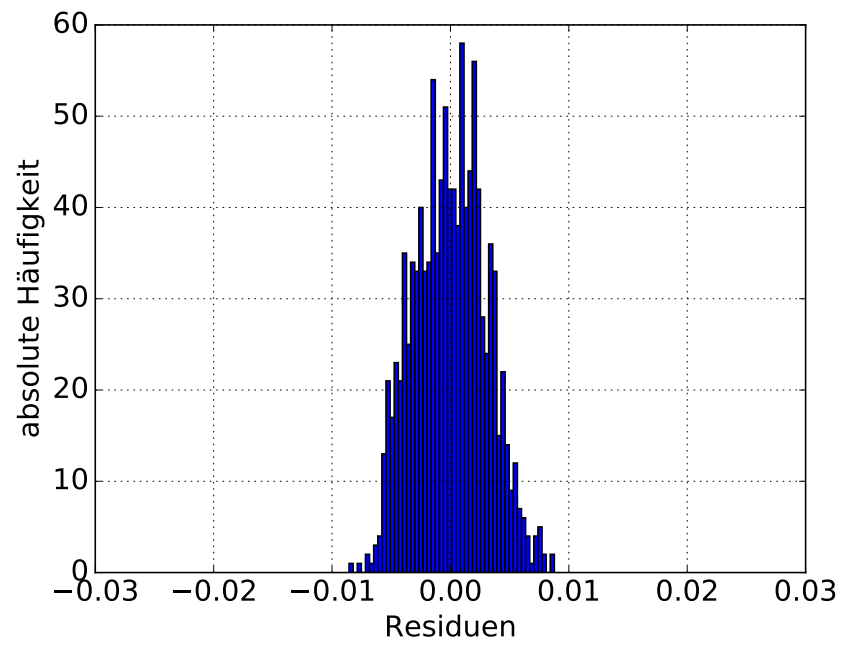


Abbildung 6: Gruppe 1: Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

Abbildung 7: Residuenverteilung zu Regression in Abb. 6 der Gruppe 1



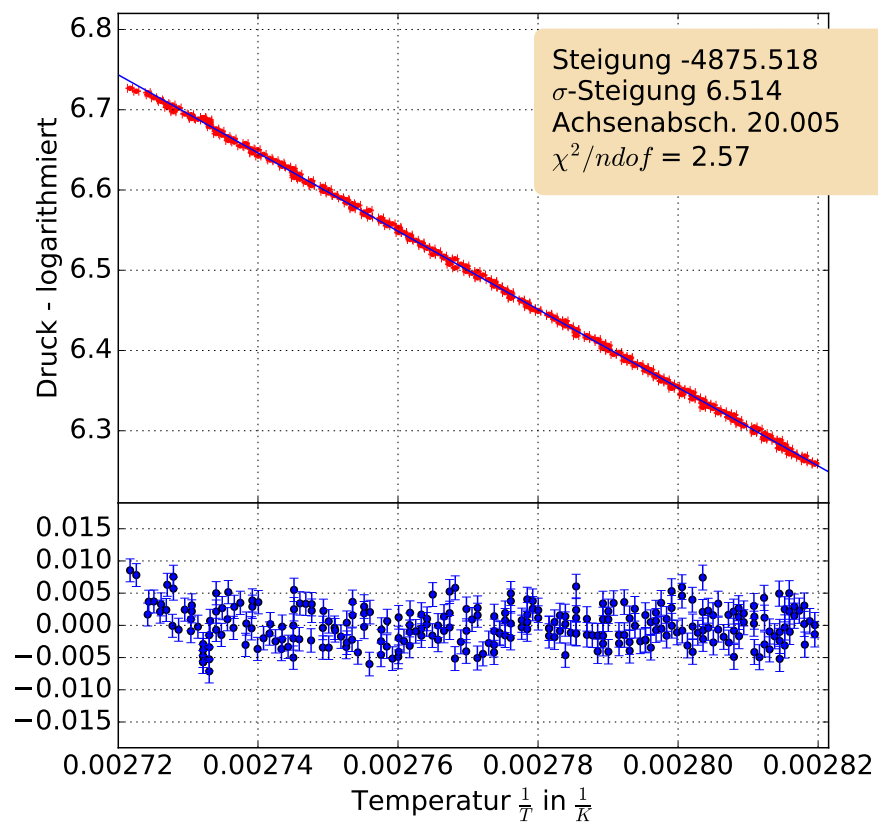


Abbildung 8: Gruppe 1: Bestimmung der Verdampfungsenthalpie im 2. Bereich

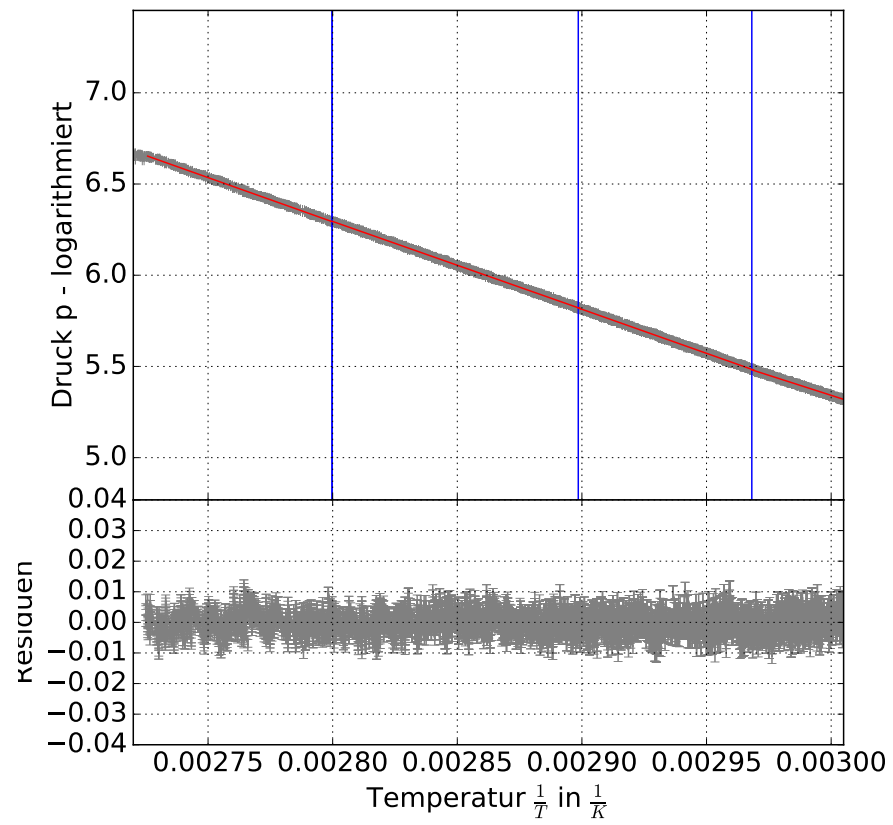


Abbildung 9: Gruppe 2: Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

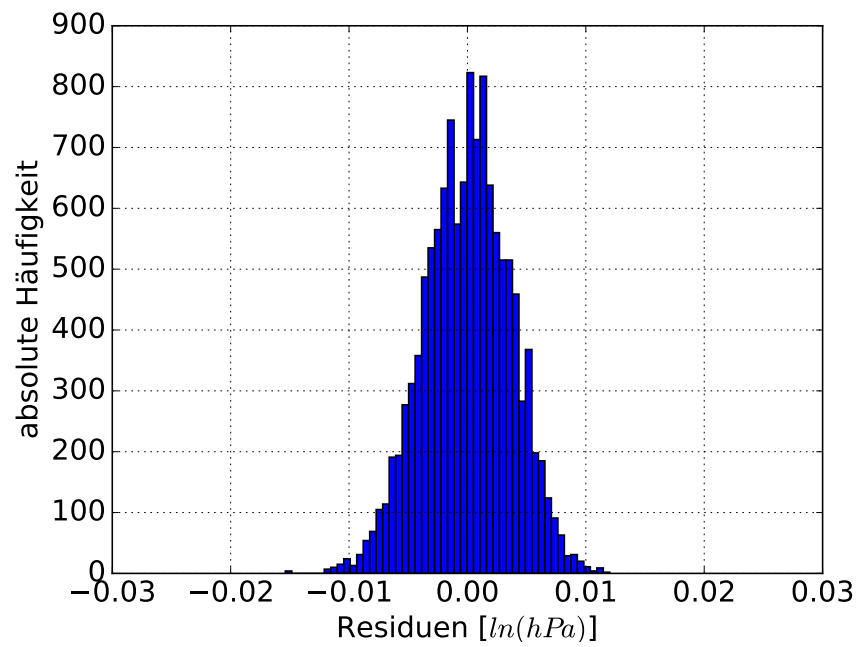


Abbildung 10: Residuenverteilung zu Regression in Abb. 9 der Gruppe 2

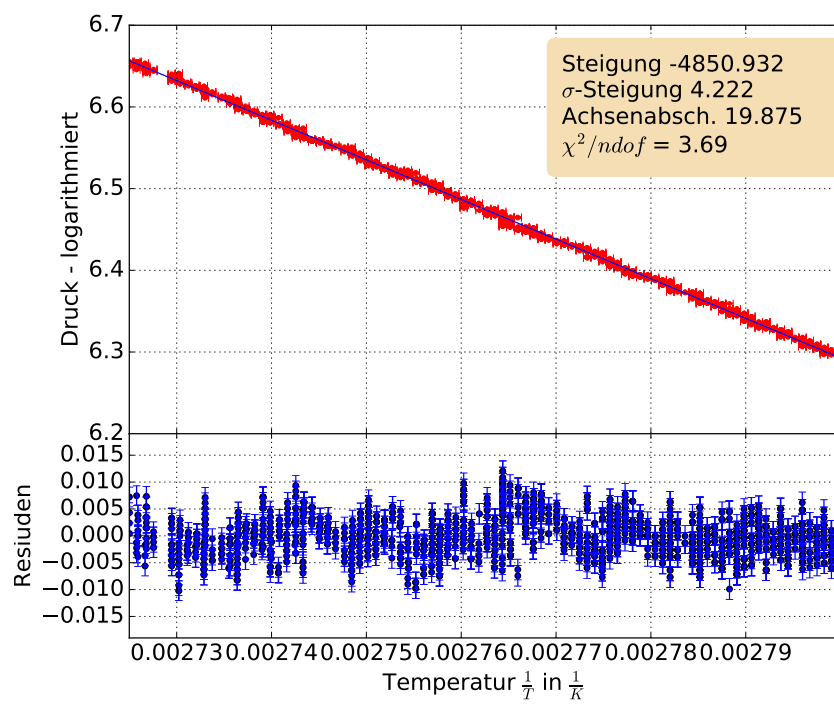


Abbildung 11: Gruppe 2: Zoom in Bereich 1

Gruppe 1								
Bereich	$T_{start}[K]$	$T_{ende}[K]$	$\Lambda \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\sigma_{stat} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\sigma_{syst} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	χ^2	n	$\chi^2/ndof$
1	372.89	367.41	43.381	0.2988	0.4511	209.173	62	3.374
2	367.41	354.68	40.535	0.0542	0.8432	692.352	266	2.603
3	354.68	342.19	41.251	0.0441	1.2873	870.581	402	2.166
4	342.19	337.34	38.323	0.1399	1.5944	337.499	198	1.705
5	337.34	334.49	35.900	0.2944	1.8622	180.495	120	1.504
6	334.49	333.01	31.827	0.7660	1.9549	102.737	63	1.631

Tabelle 10: Gruppe 1: Messergebnisse der Verdampfungsenthalpie

Gruppe 2								
Bereich	$T_{start}[K]$	$T_{ende}[K]$	$\Lambda \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\sigma_{stat} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\sigma_{syst} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	χ^2	n	$\chi^2/ndof$
1	366.87	357.17	40.331	0.0351	0.4326	6789.671	1750	3.88
2	357.17	345.00	39.938	0.0171	0.8569	11334.632	3675	3.084
3	345.00	336.91	40.172	0.0225	1.2926	8935.004	4045	2.209
4	336.91	331.98	36.498	0.0478	1.5645	7461.005	2949	2.53

Tabelle 11: Gruppe 2: Messergebnisse der Verdampfungsenthalpie

Literaturwert übereinstimmen würde. Diese Tendenz ist bei den Messwerten von Gruppe 2 ähnlich. Der gemessene Wert in Bereich stimmt im Rahmen der Fehler mit dem Literaturwert überein, während die anderen Werte niedriger sind. Auch hier werden die systematischen Fehler mit sinkender Temperatur höher. Diese wurden berechnet indem indem die Messwerte für die Temperatur um deren systematischen Fehler verschoben wurden. Anschließend wurde für beide Richtungen der Verschiebung erneut eine lineare Regression durchgeführt. Mit $\Delta_{minus} = |\Lambda - \Lambda_{minus}|$ und $\Delta_{plus} = |\Lambda - \Lambda_{plus}|$ wurde dann Mithilfe der nachfolgenden Formel der systematische Fehler $\sigma_{\Lambda,sys}$ bestimmt

$$\sigma_{\Lambda,sys} = \frac{\Delta_{plus} + \Delta_{minus}}{2}$$

da die entsprenden Paare Δ_i ungefähr ähnlich waren.

T [°C]	60	70	80	90	100
T[K]	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15
$\Lambda \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	42.48	42.03	41.58	40.87	40.63

Tabelle 12: Literaturwerte der Verdampfungsenthalpie; Quelle: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_eigenschaften.html#kap01

3.5 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse und Fehlerquellen

Es gibt verschiedene Fehlerquellen, die das Ergebnis verfälschen können. Dazu gehört ein systematischer Fehler durch die Temperatur- und Drucksensoren. Der Fehler durch den Drucksensor wird am Anfang des Versuches, beim Kalibrieren, behoben. Nach dem Vergleich mit der Wetterstation und anschließender Korrektur des Offsets sind keine weiteren systematischen Fehler dieser Quelle zu erwarten. Ebenso wird der Temperatursensor kalibriert, wobei es bei diesem Verfahren auch wieder zu Unsicherheiten kommt. Es bleibt noch ein weiterer systematischer Fehler übrig, und zwar der aus der Ungenauigkeit auf den Temperatursensor selbst. Dieser ist durch den Hersteller angegeben.

Eine sonstige Fehlerquelle ist der Versuchsaufbau an sich. Dieser ist nicht leicht komplett abzudichten, so dass die Leckrate bei Gruppe 2 immer größer ist als die geforderte. Selbst nach zweifachem Einfetten des T-Ventils strömte immer noch zu viel Luft aus.

Außerdem befindet sich das Wasserdampf-Wasser-Gemisch während des Abkühlvorgangs nicht im Gleichgewicht, weil die Abkühlung recht schnell stattfindet. Eine vergleichende Messung beider Phasen hätte dies bestätigt. Eine solche haben wir jedoch nicht durchgeführt, weil wir dazu den Temperatursensor in seiner Dichtung hätten verschieben müssen, was die Dichtigkeit des Aufbaus verändert hätte.