## Protokoll Wärmelehre Dampfdruckkurve

Lucas Maximilian Meyer Lukas Rückle Niklas Tanger

22. März 2016

# Inhaltsverzeichnis

1	$\mathbf{Ein}$	führung	3				
	1.1	Ziel des Versuchs	3				
	1.2	Physikalische Grundlage	3				
	1.3	Aufbau	3				
<b>2</b>	Raı	uschmessung	5				
	2.1	Durchführung	5				
	2.2	Auswertung	5				
3	Kal	librierung	7				
	3.1	Durchführung	7				
	3.2	Auswertung	7				
		3.2.1 Druck	7				
			8				
4	Dic	htigkeitsmessung	11				
	4.1		11				
	4.2		11				
5	Hauptversuch: Bestimmung der Dampfdruckenthalpie						
	5.1		13				
	5.2		13				
6	Anhang						
	6.1	Versuch 1	17				
	6.2	Versuch 2	19				
Δ	hhild	lungsverzeichnis	21				
$T_i$	abellenverzeichnis 22						

## Einführung

#### 1.1 Ziel des Versuchs

Die Verdampfungsenthalpie  $\Lambda$  von Wasser soll durch die Aufzeichnung der Dampfdruckkurve des Kondensationsprozesses bestimmt werden. Außerdem soll durch abschnittsweise Betrachtung die Temperaturabhängigkeit von  $\Lambda$  untersucht werden.

#### 1.2 Physikalische Grundlage

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschreibt die Druckänderung in Abhängigkeit der Temperaturänderung bei einem beliebigen Phasenübergang. Sie lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\nu\Lambda}{T(V_1 - V_2)}\tag{1.1}$$

Hierbei sind  $\nu$  die Stoffmenge, also die Anzahl der Mole und  $\Lambda$  die latente Wärme des Übergangs. Wenn  $V_{gas} >> V_{fl}$  ist, gilt für die Kondensation ungefähr  $(V_{gas} - V_{fl}) \approx V_{gas}$  und wir können für das Gas die ideale Gasgleichung  $pV = \nu RT$  annehmen. Wobei R die allgemeine Gaskonstante ist. Somit erhält man aus Gleichung 1.1:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Lambda}{RT^2} \tag{1.2}$$

Durch Integration erhält man:

$$ln(p/p_0) = -\frac{\Lambda}{R} \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})$$
(1.3)

#### 1.3 Aufbau

An einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben werden ein Absolutdrucksensor, ein Temperatursensor und ein Abgasschlauch angebracht. Der Abgasschlauch wird über ein Ventil mit einem Becher mit etwas Wasser und einer Handpumpe verbunden. Unter dem Kolben wird zunächst ein Heizpilz platziert. Die Sensoren werden außerdem mit dem Sensor-Cassy verbunden. Die genaue Anordnung ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Das Cassy wird wie folgt eingestellt:

Messparameter / Messintervall 100ms / Momentanwerte

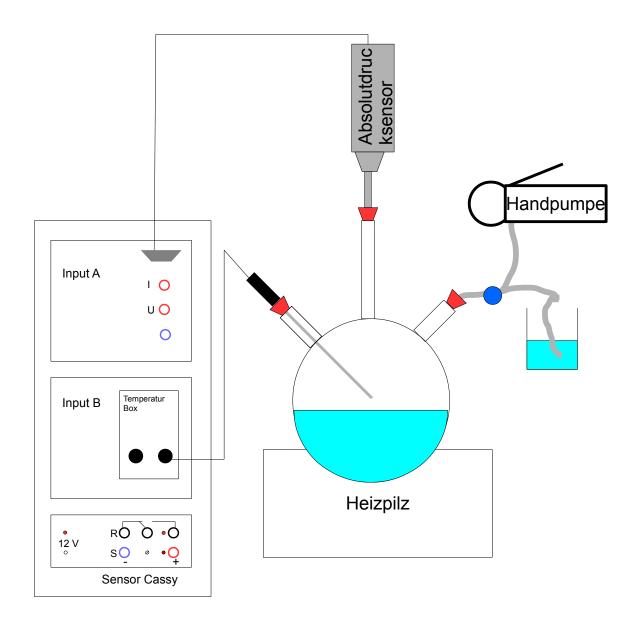


Abbildung 1.1: Aufbau des Versuchs

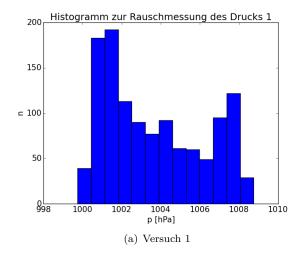
# Rauschmessung

## 2.1 Durchführung

Etwa 1000 Datenpunkte werden bei Raumbedingungen aufgezeichnet, um die Fehler auf Temperatur und Druckmessung abzuschätzen.

## 2.2 Auswertung

Die entsprechenden Histogramme in den Abbildungen 2.1 und 2.2 zeigen die Messung von Temperatur und Druck bei Raumbedingungen über einen Zeitraum von ca. zwei Minuten:



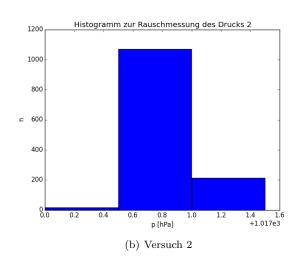
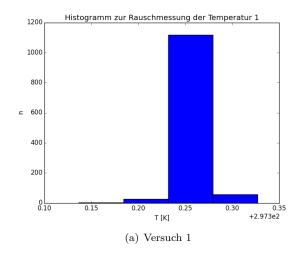


Abbildung 2.1: Histogramme des Druckrauschens



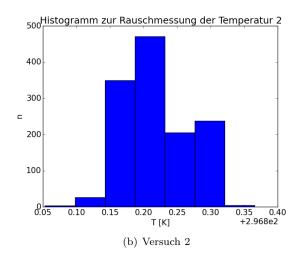


Abbildung 2.2: Histogramme des Temperaturrauschens

Bei der ersten Messung sieht man, dass für die Temperatur lediglich 4 mögliche Werte gemessen werden, wovon eine große Mehrheit sogar gleich ist. Deshalb ergibt sich der Fehler aus der Gleichverteilung zu der Größe des Diskretisierungsschrittes geteilt durch  $\sqrt{12}$ . Bei dem Rauschen des Drucks berechnen wir den Fehler mit dem bekannten Schätzer für die Standardabweichung:

$$\sigma^2 = \sum_i \frac{(x_i - \overline{x})^2}{n - 1} \tag{2.1}$$

Bei der zweiten Messung ergibt sich hingegen ein umgekehrtes Bild. Hier nehmen wir für das Druckrauschen eine Gleichverteilung an und für das Temperaturrauschen die Formel 2.1. Die durch das Rauschen ermittelten Fehler auf die Einzelmessungen sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst.

	Versuch 1	Versuch 2
$\sigma_T[K]$	0.018	0.057
$\sigma_p[hPa]$	2.73	0.22

Abbildung 2.3: Fehler auf Einzelmessungen

Die unterschiedlichen Fehler und deren zugrundeliegenden Verteilungen resultieren aus der Verwendung unterschiedlicher Sensoren.

## Kalibrierung

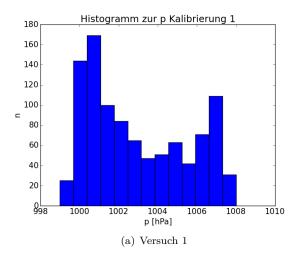
#### 3.1 Durchführung

Der Temperaturmesser wird in Eiswasser und siedendem Wasser kalibriert. Zu beachten ist dabei, dass die Siedetemperatur vom Außendruck abhängt. Der Drucksensor wird nur an einem Punkt kalibriert. Und zwar bei Umgebungsdruck, welcher mit der Angabe einer Wetterstation abgeglichen wird.

## 3.2 Auswertung

#### 3.2.1 Druck

Bei Umgebungsdruck werden die in den Histogrammen 3.1 gezeigten werte gemessen.



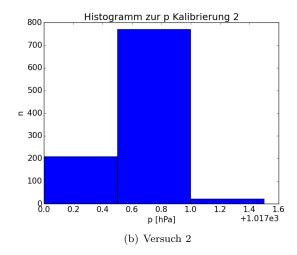


Abbildung 3.1: Histogramme der Druckmessung bei Umgebungsdruck

Die sich ergebenden gemessenen Mittelwerte, sowie ihre Fehler sind in der Tabelle 3.2 angegeben.

	Wert[hPa]	$\sigma[hPa]$	$\sigma_{sys}$ laut Hersteller
laut Wetterstation	1000	_	_
in Versuch 1 gemessen	1002.93	0.087	17.53
in Versuch 2 gemessen	1017.61	0.007	17.68

Abbildung 3.2: Umgebungsdruck

Beide gemessenen Werte weichen weniger als  $1\sigma$  von dem Wert der Wetterstation ab. Daher nehmen wir im Folgenden eine korrekte Kalibrierung der Drucksensoren an. Als systematischen Fehler rechnen wir mit den Angaben des Herstellers weiter (1% auf den Wert +0.5% auf den Bereichsendwert).

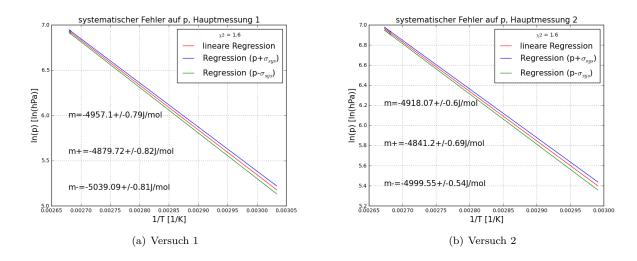


Abbildung 3.3: Auswirkung des systematischen p-Fehlers auf m

In den Abbildungen 3.3 ist verdeutlicht, wie sich der systematische p-Fehler auf m und somit auch auf  $\Lambda$  auswirkt. Die systematischen Fehler der abschnittsweisen  $\Lambda$  sind in den Tabellen 5.5 und 5.6 aufgeführt.

#### 3.2.2 Temperatur

Im Eiswasser und beim Sieden wurden die in den Histogrammen 3.4 und 3.5 gezeigten Temperaturen gemessen.

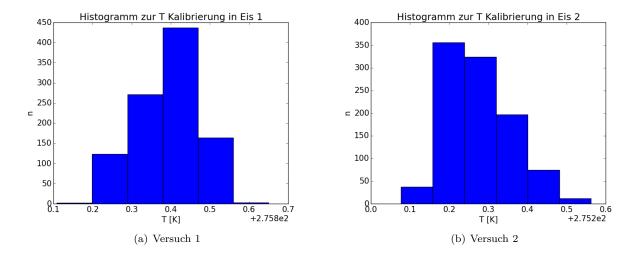
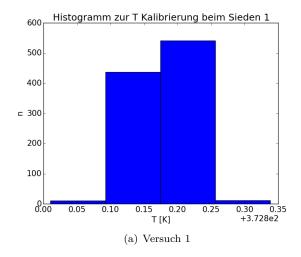


Abbildung 3.4: Histogramme der Temperaturmessung in Eiswasser



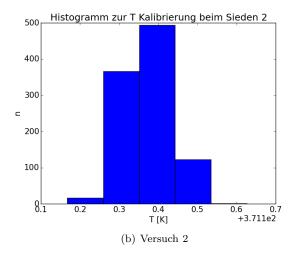


Abbildung 3.5: Histogramme der Temperaturmessung beim Sieden

Die entsprechenden Werte, sowie ihre Fehler und die Erwartungen sind in den Tabellen 3.6 zusammengefasst.

	Wert[K]	$\sigma[K]$			
Erwartung	273.15	_			
in Versuch 1 gemessen	276.195	0.0031			
in Versuch 2 gemessen	275.47	0.0032			
(a) Temperatur im Eiswasser					

	Wert[K]	$\sigma[\mathrm{K}]$		
Erwartung	372.85	_		
in Versuch 1 gemessen	372.980	0.00058		
in Versuch 2 gemessen	371.482	0.0026		
(b) Temperatur beim Sieden				

Abbildung 3.6: Kalibrierungsmessung der Temperatur

Diese Fehler sind gegenüber den statistischen Fehlern zu vernachlässigen (vgl. Rauschmessung).

Im Folgenden beschreiben die Indizes  $_{Cas}/_{real}$ , ob der vom Cassy gemessene oder der für die Realität erwartete Wert gemeint ist und  $_{Siede}/_{Eis}$  verdeutlichen, ob es die Temperatur im Eiswasser oder die am Siedepunkt ist. Für die Kalibrierung gilt nun:

$$T_{real} = m(T_{Cas} - \frac{T_{Cas,Siede} + T_{Cas,Eis}}{2}) + c$$
(3.1)

Mit:

$$m = \frac{\Delta T_{real}}{\Delta T_{Cas}} \text{ und } c = \frac{T_{real,Siede} + T_{real,Eis}}{2}$$
 (3.2)

Die Gerade in Abbildung 3.7 veranschaulicht die Formel zur Kalibrierung.

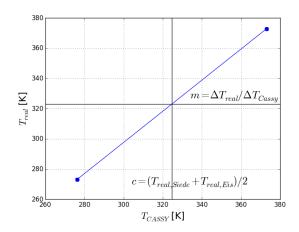


Abbildung 3.7: Kalibrierung des Temperatursensors

## Dichtigkeitsmessung

#### 4.1 Durchführung

Mit der Handpumpe wird im Kolben ein Unterdruck erzeugt. Dann wird etwa 5 Minuten lang der Druck gemessen, um festzustellen, wie gut der Kolben abgedichtet ist. Nach dem gesamten Experiment wird außerdem gewartet, bis der Kolben sich auf Raumtemperatur abgekühlt hat. Der durch den Versuch entstandene Unterdruck wird nun genutzt,um eine zweite Dichtigkeitsmessung durchzuführen.

#### 4.2 Auswertung

Bei der Dichtigkeitsmessung zu Beginn des Versuchs ergaben sich die in Abbildung 4.1 gezeigten Druckverläufe. Die Steigungen der angepassten Geraden liegen bei 0.27 hPa/min und 0.0048 hPa/min.

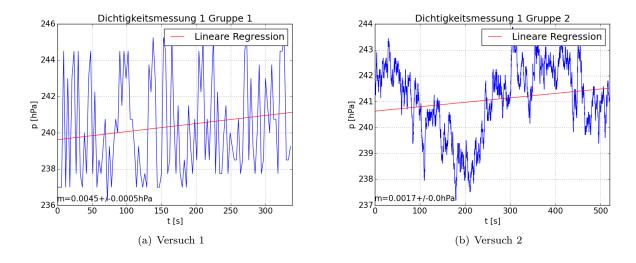


Abbildung 4.1: Dichtigkeitsmessung vor dem Hauptversuch

Die Dichtigkeitsmessungen nach dem Hauptversuch lieferte Steigungen von 0.25hPa/min und 0.93hPa/min Sie sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Der erste Kolben ist durch den beim Abkühlen entstehenden Unterdruck dichter geworden. Es sind also auch während des Versuchs keine Lecks entstanden. Der zweite Kolben ist etwas undichter geworden, da wahrscheinlich ein kleines Leck während der Durchführung entstanden ist. Die Undichtigkeit ist allerdings immer noch sehr klein. Entsprechend vernachlässiegen wir diesen Effekt bei der weiteren Auswertung.

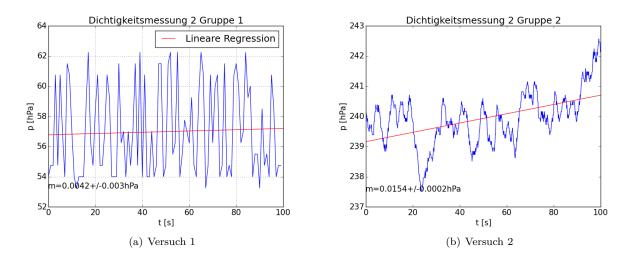


Abbildung 4.2: Dichtigkeitsmessung nach dem Hauptversuch

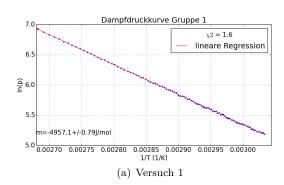
# Hauptversuch: Bestimmung der Dampfdruckenthalpie

### 5.1 Durchführung

Das Wasser wird bei offenem Ventil mit dem Heizpilz erwärmt. Wenn das Wasser kocht, wird wie zuvor erwähnt die zweite Kalibrierung des Temperatursensors durchgeführt. Anschließend wird das Ventil verschlossen, der Heizpilz entfernt und die Messung gestartet.

#### 5.2 Auswertung

Gemäß der Formel 1.3 tragen wir den Verlauf von ln(p) gegen 1/T auf. Zunächst nehmen wir  $\Lambda$  als T-unabhängig an und führen eine lineare Regression über den gesamten Bereich durch. Es ergeben sich die in Abbildung 5.1 zu sehenden Graphen.



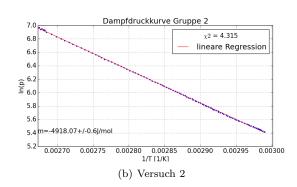
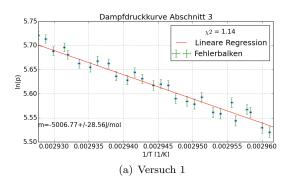


Abbildung 5.1: Gesamtregressionen

Es ergeben sich aus der Regression Werte von 41.5kJ/mol und 42.5kJ/mol. Und statistische Fehler von 6.57J/mol und 5.01J/mol. Das große  $\chi^2$  pro Freiheitsgrad von Versuch 2 sowie die Residuenplots deuten allerdings darauf hin, dass die Annahme nicht der Realität entspricht, sondern dass  $\Lambda$  eine gewisse T-Abhängigkeit hat. Um dem Rechnung zu tragen, haben wir die Daten jeweils in zehn Temperaturabschnitte unterteilt. Für jeden Abschnitt wurde eine unabhängige Regression durchgeführt. Wie in Abbildung 5.2 exemplarisch zu sehen ergaben sich so deutlich bessere Werte für  $\chi^2$  und auch wie in Abbildung 5.3 zu sehen bessere Residuenplots. (Die Plots aller Abschnitte finden Sie im Anhang)



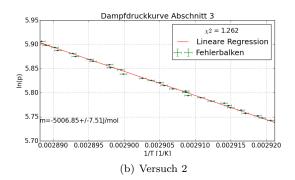
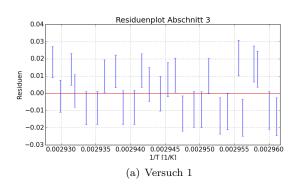


Abbildung 5.2: lineare Regressionen im 3. Abschnitt



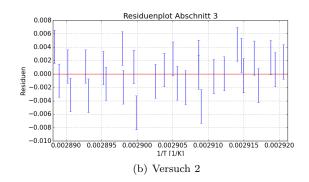
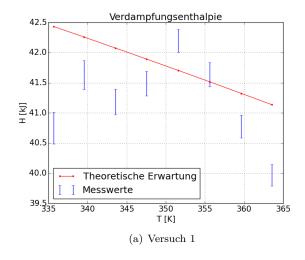


Abbildung 5.3: Residuenplots im 3. Abschnitt

Bei den Residuenplots haben wir hier die Fehler auf der x-Achse mit der Formel  $\sigma_{ges}^2 = \sigma_y^2 + m^2 \sigma_x^2$  in Fehler auf der y-Achse umgerechnet. Abbildung 5.4 zeigt die abschnittsweise resultierenden Verdampfungsenthalpien in Abhängigkeit der mittleren Temperatur. Der erste und der letzte Abschnitt sind hier jeweils entfernt worden, da wir die Messung gestartet hatten, bevor wir das Ventil geschlossen haben und erst nach Ende des Siedens aufgehört haben zu messen.



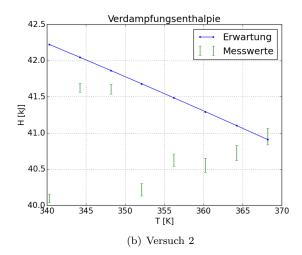


Abbildung 5.4: Verdampfungsenthalpie als Funktion von T

Die statistischen Fehler auf unsere Endergebnisse ergeben sich wegen der Gleichung 1.3 aus den Fehlern der linearen Regressionen multipliziert mit -R. Die systematischen Fehler werden wie bereits erwähnt vernachlässigt.

In den Tabellen 5.5 und 5.6 werden die Ergebnisse und die entsprechenden Literaturwerte zusammengefasst.

Temperatur [K]	gemessene Enthalpie [kJ/mol]	$\sigma_{stat}$ [kJ/mol]	$\sigma_{sys}$	Literatur	Differenz zur Lit. $[\sigma_{stat}]$
335.7	40.75	0.26	1.27	42.43	6.4
339.6	41.63	0.24	1.09	42.26	2.6
343.5	41.19	0.21	0.92	42.08	4.2
347.5	41.49	0.20	0.78	41.20	2.0
351.6	42.20	0.19	0.68	41.71	2.5
355.6	41.64	0.20	0.57	41.52	0.6
359.6	40.78	0.18	0.48	41.32	2.9
363.5	39.97	0.18	0.41	41.14	6.5

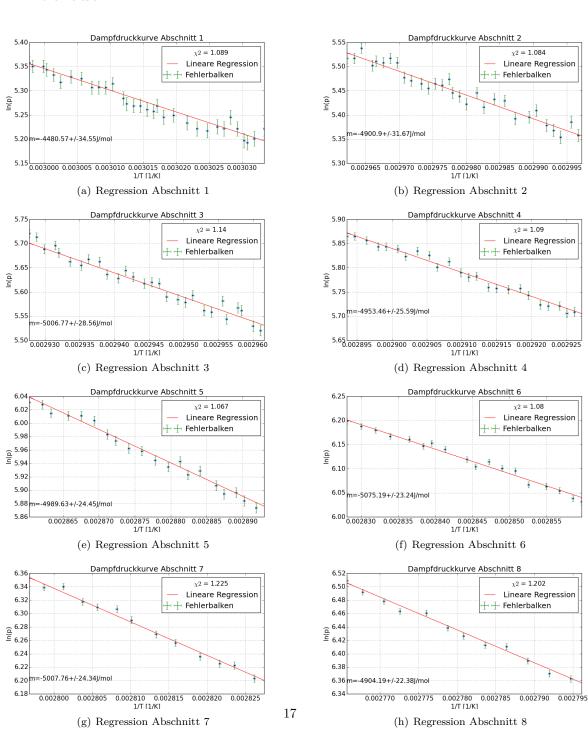
Abbildung 5.5: Zusammenfassung der Ergebnisse des ersten Versuchs

Temperatur [K]	gemessene Enthalpie [kJ/mol]	$\sigma_{stat}$ [kJ/mol]	$\sigma_{sys}$	Literatur	Differenz zur Lit. $[\sigma_{stat}]$
340.3	40.10	0.06	1.02	42.22	34.9
344.2	41.62	0.07	0.90	42.05	6.7
348.2	41.60	0.07	0.76	41.90	3.8
352.1	40.22	0.90	0.63	41.77	17.1
356.2	40.63	0.90	0.54	41.50	9.8
360.2	40.55	0.10	0.47	41.30	7.5
364.2	40.73	0.11	0.41	41.10	3.5
368.2	40.95	0.12	0.35	41.00	0.4

Abbildung 5.6: Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Versuchs

## Anhang

#### 6.1 Versuch 1



Dampfdruckkurve Abschnitt 10

 $\chi 2/ = 3.62$ 

Dampfdruckkurve Abschnitt 9

 $\chi 2 = 1.211$ 

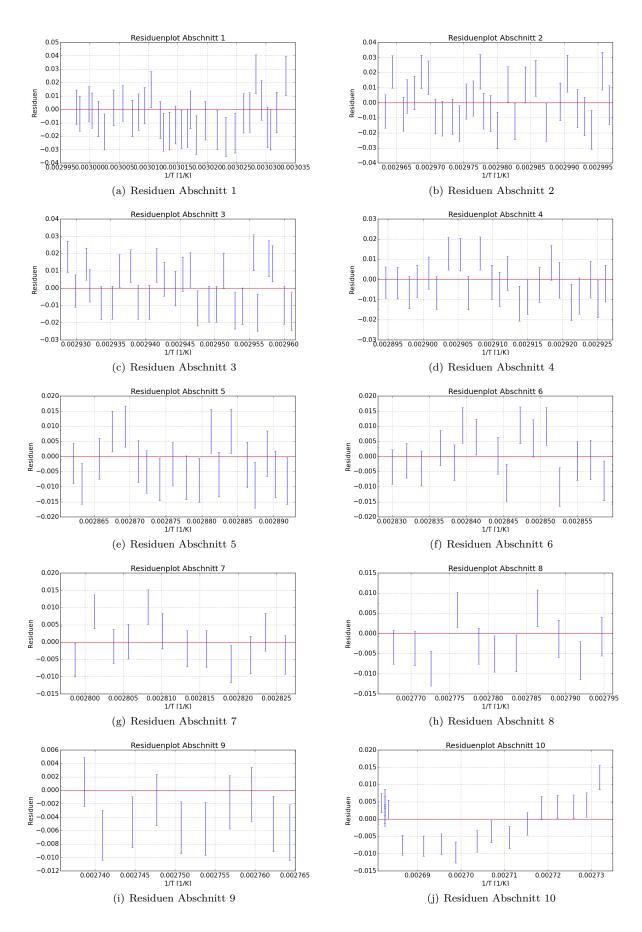


Abbildung 6.2: Residuen

#### 6.2 Versuch 2

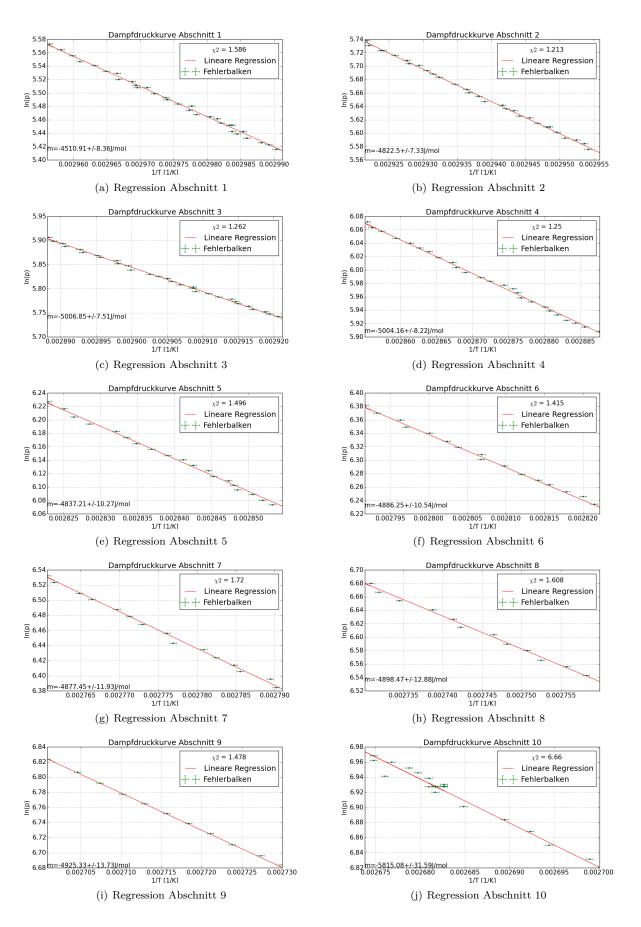


Abbildung 6.3: Regressionen

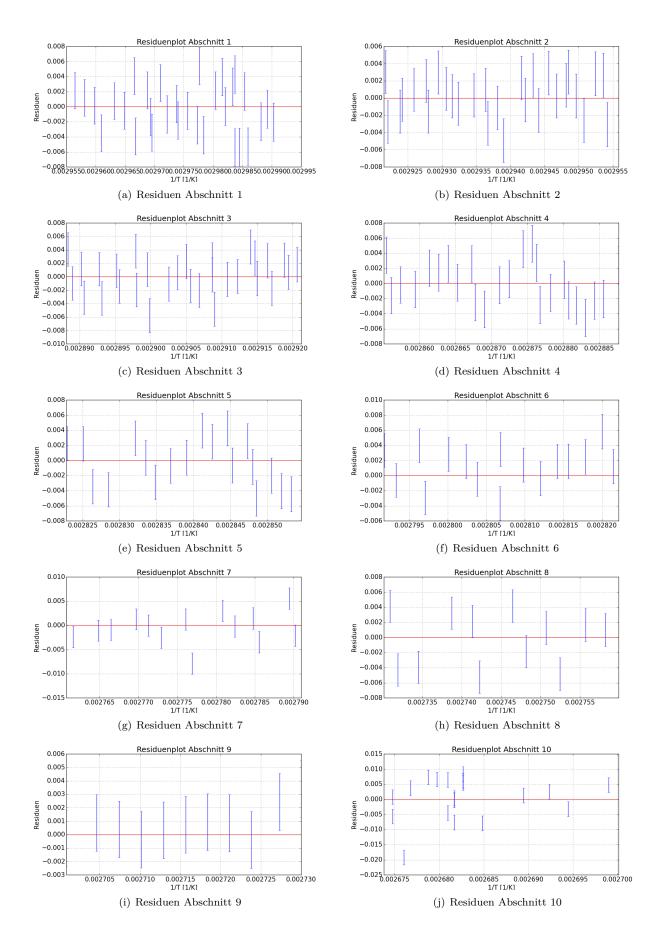


Abbildung 6.4: Residuen

# Abbildungsverzeichnis

Aufbau des Versuchs	4
Histogramme des Druckrauschens	Ę
Histogramme des Temperaturrauschens	6
Fehler auf Einzelmessungen	6
Histogramme der Druckmessung bei Umgebungsdruck	7
Umgebungsdruck	7
	8
Histogramme der Temperaturmessung in Eiswasser	8
	Ć
	Ć
Kalibrierung des Temperatursensors	10
Dichtigkeitsmessung vor dem Hauptversuch	11
Dichtigkeitsmessung nach dem Hauptversuch	12
Gesamtregressionen	13
	14
	14
	14
	15
Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Versuchs	15
Regressionen	17
v .	18
	19
Residuen	20
	Histogramme des Druckrauschens Histogramme des Temperaturrauschens Fehler auf Einzelmessungen  Histogramme der Druckmessung bei Umgebungsdruck Umgebungsdruck Auswirkung des systematischen p-Fehlers auf m Histogramme der Temperaturmessung in Eiswasser Histogramme der Temperaturmessung beim Sieden Kalibrierungsmessung der Temperatur Kalibrierungsdes Temperatursensors  Dichtigkeitsmessung vor dem Hauptversuch Dichtigkeitsmessung nach dem Hauptversuch Gesamtregressionen lineare Regressionen im 3. Abschnitt Residuenplots im 3. Abschnitt Verdampfungsenthalpie als Funktion von T Zusammenfassung der Ergebnisse des ersten Versuchs Zusammenfassung der Ergebnisse des zweiten Versuchs Regressionen Regressionen Residuen Regressionen

# Tabellenverzeichnis