

## Versuchsprotokolle

Versuch 204

# Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme

## Aufgaben

- Bestimmen des Dampfdruckes einer gegebenen Flüssigkeit unter Berücksichtigung der durch die Temperatur verursachten systematischen Fehler.
- Bestimmen der molaren Verdampfungswärme.

## Grundlagen

Der Phasenübergang zwischen flüssig und gasförmig findet in einem geschlossenen System kontinuierlich in beide Richtungen statt: Während einer Zeiteinheit verdunstet eine Flüssigkeitsmenge  $m_{fl}$  und geht in Gas über. Gleichzeitig aber kondensiert ebenso eine Gasmenge  $m_g$  und geht in Flüssigkeit über. Bei konstanter Temperatur stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein. Dann kann man das Gas durch seinen Druck  $p_D$  charakterisieren.

Also ist  $p_D$  vom Stoff und von der Temperatur abhängig. Dies geht aus der Clausius- Clapeyronschen Gleichung hervor:

$$Q_v = T \frac{\partial p_D}{\partial T} (v_G - v_{Fl})$$

wobei  $Q_v$  die molare Verdampfungswärme und  $v$  die molaren Volumina sind. Dabei kann man  $v_{Fl}$  gegenüber  $v_G$  vernachlässigen und aus der Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$\frac{p_D V_D}{T} = \nu \cdot R$$

$$\frac{V_D}{\nu} = v_G = \frac{T \cdot R}{p_D}$$

zu folgender Gleichung kommen:

$$Q_v = \frac{T^2 \cdot R}{p_D} \cdot \frac{\partial p_D}{\partial T}$$

Das ordnen wir noch ein wenig, damit es schön aussieht, und führen dann die Integration aus:

$$Q_v \frac{1}{T^2} dT = \frac{R}{p_D} dp_D$$

$$-Q_v \frac{1}{T} + C = R \ln p_D$$

$$\ln \frac{p_D}{p_0} = -\frac{Q_v}{RT}$$

Mit den Höhen eines Quecksilbermanometers geschrieben ergibt sich:

$$\ln \frac{h_L + \Delta h}{h_0} = -\frac{Q_v}{RT}$$

Da sich die Säule aber abhängig von der Temperatur ausdehnt mit

$$h_{mess} = h_{norm} \cdot (1 + 3\alpha_{Hg} \Delta T)$$

$$h_{norm} = h_{mess} \cdot (1 - 3\alpha_{Hg} \Delta T)$$

ergibt sich zur Korrektur

$$\ln \frac{h_L \cdot (1 - 3\alpha \Delta T_{Raum}) + \Delta h \cdot (1 - 3\alpha \Delta T_{Versuch})}{h_0} = -\frac{Q_v}{RT}$$

**Versuchsprotokolle**

**Durchführung**

**Versuchsobjekt:**

Stoffprobe in rechter Versuchsanordnung (Heizeinheit, Umwälzpumpe, Manometer)

**mögliche systematische Fehler:**

1. unbeachtete Luftdruckänderungen
2. Abweichungen vom Charakter des Idealen Gases bei Prozessen mit Phasenübergängen
3. Ausdehnung des Quecksilbers und des Manometers
4.  $Q_v$  wird über alle Temperaturen als annähernd konstant angenommen

**erwartetes Ergebnis:**

$$C_v \approx 35 \frac{kJ}{mol}$$

**Versuchsablauf:**

- Aufnahme der Umweltbedingungen
- Messwertaufnahme an der Versuchsanordnung bei steigender Temperatur

**Fehlerquellen:**

$$\Delta h, \Delta T$$

**Messwerte**

Umgebung

Zeit	Luftdruck
14: <sup>45</sup>	749 thorr
15: <sup>00</sup>	748 thorr
15: <sup>15</sup>	748 thorr
15: <sup>30</sup>	748 thorr
15: <sup>45</sup>	748 thorr
$T_{Raum} = 22,5^\circ C$	

aufgenommene Messwerte

$T$ [°C]	24,6	30	35	40,1	45	50	54	58	63	66	68	70	72	74	76	78	80
$h_1$ [mm]	104	109	118	132	151	174	200	228	268	294	318	342	359	384	416	440	472
$h_2$ [mm]	786	782	776	760	742	720	698	664	624	598	576	552	534	510	479	454	422

**Auswertung**

Korrektur der Messwerte

$T$ [°C]	24,6	30	35	40,1	45	50	54	58	63	66	68	70	72	74	76	78	80
$h_1$ [mm]	104	109	118	132	151	174	200	228	268	294	318	342	359	384	416	440	472
$h_2$ [mm]	786	782	776	760	742	720	698	664	624	598	576	552	534	510	479	454	422
$\Delta h$ [mm]	-682	-673	-658	-628	-591	-546	-498	-436	-356	-304	-258	-210	-175	-126	-63	-14	50
$\Delta h_{kor}$ [mm]	-672,6	-661,7	-645,1	-613,9	-576,1	-530,7	-482,9	-421,8	-343,4	-292,7	-248,2	-201,8	-167,9	-120,8	-60,3	-13,4	47,8
$h_L (kor)$ [mm]	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6	738,6
$\Delta h_{PD}$ [mm]	66,0	76,9	93,5	124,7	162,5	207,9	255,6	316,7	395,1	445,8	490,4	536,8	570,6	617,8	678,2	725,2	786,3

**Versuchsprotokolle**

**Berechnung**

Aus der Gleichung unter der Voraussetzung einer Temperaturkonstanz von  $Q_v$

$$\ln \frac{h_L \cdot (1 - 3\alpha\Delta T_{Raum}) + \Delta h \cdot (1 - 3\alpha\Delta T_{Versuch})}{h_0} = -\frac{Q_v}{RT}$$

folgt über den Vergleich mit einer linearen Funktion, dass

$$-\frac{Q_v}{R} = \frac{\ln \frac{h_{pD1}}{h_0} - \ln \frac{h_{pD2}}{h_0}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

gilt.

$$Q_v = R \cdot \ln \frac{h_{pD1}}{h_{pD2}} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Delta Q_v = Q_v \cdot \left( \Delta T \frac{(T_1 + T_2)(T_1 - T_2) - 2T_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot T_2 \cdot (T_1 - T_2)} + \frac{1}{\left| \ln \frac{h_{pD1}}{h_{pD2}} \right|} \cdot \left( \frac{\Delta h_{pD1}}{h_{pD1}} + \frac{\Delta h_{pD2}}{h_{pD2}} \right) \right)$$

Mit den Werten aus dem Diagramm II.2:

$$h_{pD1} = 60mm$$

$$h_{pD2} = 830mm$$

$$T_1 = 297,75K$$

$$T_2 = 353,15K$$

$$\Delta h_{pD1} = 20mm$$

$$\Delta h_{pD2} = 100mm$$

$$\Delta T_1 = 0,1K$$

**Ergebnisse**

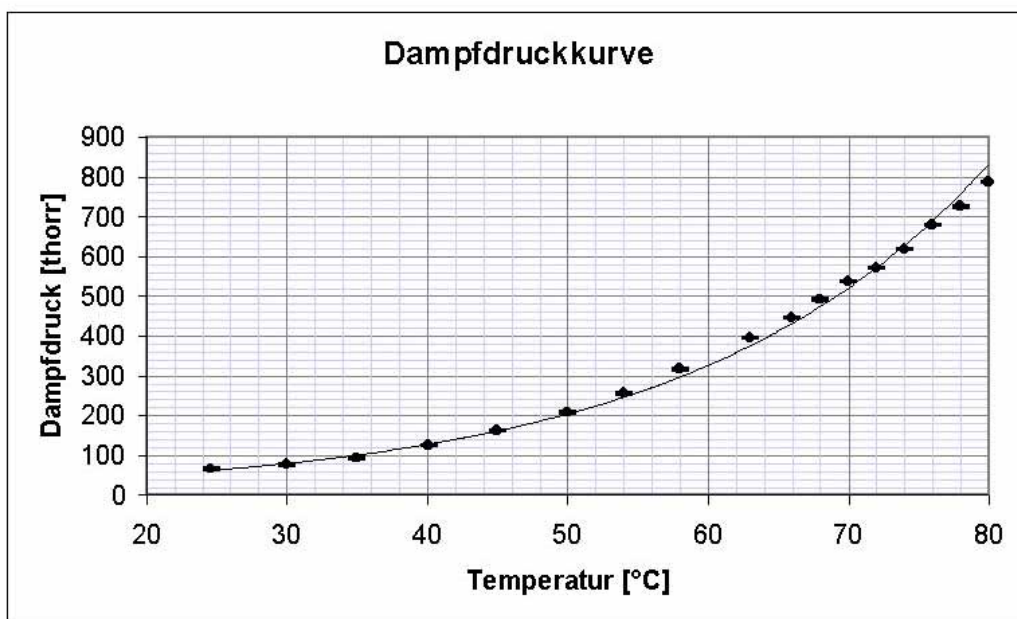


ABB I.1: Die aufgenommene Dampfdruckkurve abgetragen über der Temperatur (korrigiert).

## Versuchsprotokolle

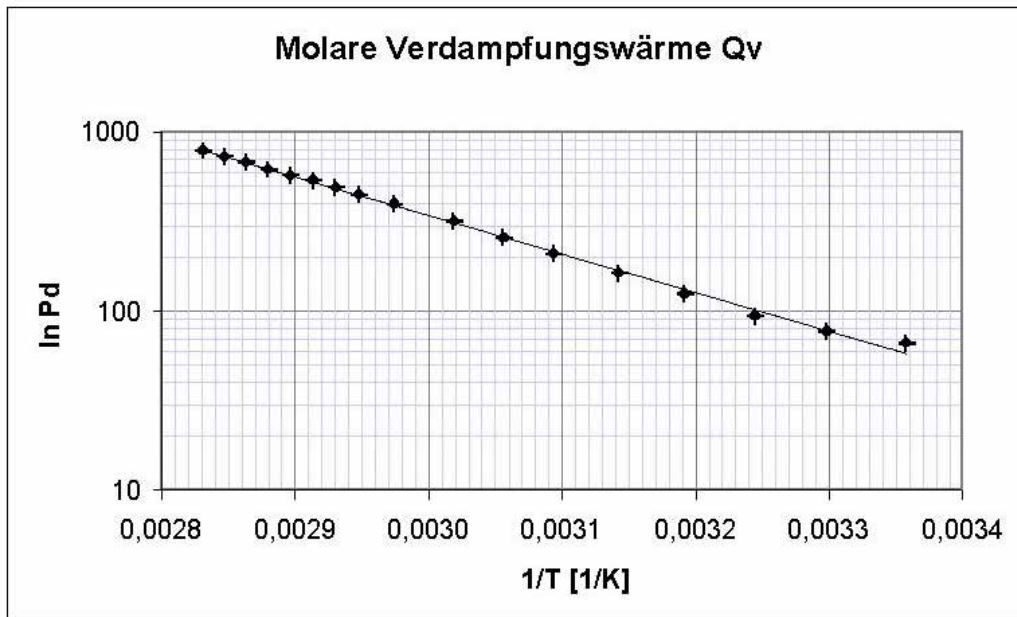


ABB I.2: Die mol. Verdampfungswärme im logarithmischen- reziproportionalen Abtrag (korrigiert und linear genähert).

$$C_v = (18,00 \pm 8,79) \frac{kJ}{mol}$$

### Diskussion

Der Vergleich mit den erwarteten Werten zeigt, dass das erwartete Ergebnis nicht erreicht werden konnte. Scheinbar sind sämtliche Messwerte systematisch nach unten verfälscht, da die Messwertstruktur der erwarteten entspricht (lin. Anstieg über logarithmisch- reziproportionalen Abtrag, exponentieller Anstieg des Verdampfungsdruckes). Grund dafür können einerseits die theoretisch provozierten systematischen Fehler (Annahme, das Gasgemisch verhält sich wie ein Ideales Gas), andererseits systematische Fehler in der Praktischendurchführung sein. So ist durchaus denkbar, dass bei der quasistatischen Methode (um den Temperaturabfall durch Wärmeaustausch mit der Umgebungsluft zuvorzukommen) die Messwerte zu früh aufgenommen wurden, was natürlich konsequent zu niedrige Werte lieferte.

Um diesen systematischen Fehler möglichst zu eliminieren, wäre eine weitere Korrektur-Messung bei 80°C angebracht. In diesem Zustand bewerte ich die Ergebnisse der Messreihe als nicht erfolgreich.

Die vortestierten Messwerte sind im Anhang zu finden.

Jena, 19.05.2002

Versuch 204

**Nachtrag/ Nachbesserung****Auswertung**

Berechnung

$$Q_v = R \cdot \ln \frac{h_{p,D,1}}{h_{p,D,2}} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\Delta Q_v = Q_v \cdot \left( \Delta T \frac{(T_1 + T_2)(T_1 - T_2) - 2T_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot T_2 \cdot (T_1 - T_2)} + \frac{1}{\left| \ln \frac{h_{p,D,1}}{h_{p,D,2}} \right|} \cdot \left( \frac{\Delta h_{p,D,1}}{h_{p,D,1}} + \frac{\Delta h_{p,D,2}}{h_{p,D,2}} \right) \right)$$

Mit den Werten aus dem Diagramm:

$$h_{p,D,1} = 60 \text{ mm}$$

$$h_{p,D,2} = 830 \text{ mm}$$

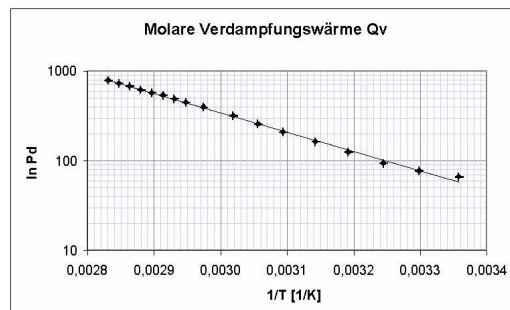
$$T_1 = 297,75 \text{ K}$$

$$T_2 = 353,15 \text{ K}$$

$$\Delta h_{p,D,1} = 20 \text{ mm}$$

$$\Delta h_{p,D,2} = 100 \text{ mm}$$

$$\Delta T_1 = 0,1 \text{ K}$$

**Ergebnisse**

(größere Abbildung, siehe oben)

$$C_v = (41,46 \pm 6,97) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Diskussion**

Mit den korrigierten Ergebnissen habe ich an den Messreihen nichts mehr auszusetzen. Das Ergebnis deckt sich hervorragend mit dem gegebenen Wert von  $C_2H_5OH$  mit

$$C_v(78^\circ C) = 38,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$C_v(25^\circ C) = 42,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Der Fehler in der Auswertung oben lag einig und allein in der systematischen Fehlbedienung des Taschenrechners („log“ statt „ln“ benutzt.) .

Jena, 25.05.2002

