

Versuch 13:

Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes
reiner Stoffe

Bei diesem Versuch wird in einem geschlossenen System Wasser auf einen Druck von $30 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ erhitzt. Während des abkühlens wird der Druck in Abhängigkeit der Temperatur bis auf einen Druck von $4 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufgenommen. Diese Abhängigkeit ist 3 mal aufzunehmen.

1. Theorie

Da der Dampfdruck mit steigender Temperatur zunimmt ist davon auszugehen das der Druck eine Funktion der Temperatur ist.

$$p = f(T)$$

Diese Temperaturabhängigkeit kann als thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase beschrieben werden. Im Gleichgewichtszustand ist die freie molare Flüssigkeitsenthalpie gleich der freien molaren Enthalpie des Dampfes.

$$G_f = G_g$$

Für eine differentielle Änderung gilt dann:

$$dG_f = dG_g$$

Da die freie Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, kann hiervon das totale Differential gebildet werden.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT$$

Mit Hilfe des Guggenheimschen Merkschemas kann man die thermodynamischen Größen durch das molare Volumen und die molare Entropie ersetzt werden.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_f}{V_g - V_f} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Da die freie Enthalpie der Gibbs-Helmholtz-Gleichung null ist, kann diese nach ΔS umgestellt werden und in die vorherige Gleichung eingesetzt werden.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Durch das einsetzen gelangt man nun zur *Clausius-Clapeyronschen-Gleichung*, welche für alle Phasenübergänge gilt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

Da das molare Volumen des Wasserdampfes um drei zehner-Potenzen größer als das molare Volumen des Wassers ist kann man näherungsweise davon ausgehen, das ΔV ungefähr gleich V_g ist. Wenn man zusätzlich davon ausgeht das sich der Dampf annähernd ideal verhält, so gilt:

$$\Delta V \approx V_g = \frac{R \cdot T}{p}$$

Falls man nicht von einem idealen Gas ausgehen würde, müßten zusätzlich Virialkoeffizienten mit in die Gleichung eingehen.

Wenn man diese Näherung nun in die Clausius-Clapeyronschen-Gleichung einsetzt, ergibt sich hier heraus:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot p \text{ bzw. } \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT$$

Wenn man davon ausgeht, das die molare Verdampfungsenthalpie in dem untersuchten Temperaturbereich unabhängig der Temperatur ist und die obrige Gleichung integriert ergibt sich die *Augustsche Dampfdruckformel*.

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

2. Messergebnisse des Versuches

p[kg/cm ²]	t ₁ [°C]	t ₂ [°C]	t ₃ [°C]
30	216	225	222
29	218	223	222
28	218,5	222	221
27	218	220	220
26	217	219	218,5
25	216	217	217
24	214	215	215
23	212	213	213
22	210	211	211
21	208	209	209
20	206	206	207
19	204	203	204
18	201	201	201
17	198	198	198
16	195	195	195
15	192	192	192,5
14	189	189	189
13	186	186	186
12	183	182	182,5
11	179	179	179
10	175	175	175
9	171	170,5	170
8	166	166	166
7	161	161	160
6	155	155	154
5	148	148	148
4	140	140	139,5

3. Auswertung

Zum auftragen der Werte wird die Augustsche Dampfdruckformel als Gradengleichung betrachtet, bei welcher $x = T^{-1}$ und $y = \ln p$ ist. Die Fehler wurden mittels der RGP-Funktion von Office 2000 bestimmt. Aufgrund des Ausreißertestes sind bei der ersten Messung die ersten drei und bei der letzten Messung der erste Messwert herausgefallen.

Messung	y [K]	Δm [K]	Δb	R
1	$y = -4899,1x + 13,235$	$\pm 21,65$	$\pm 0,05$	0,9996
2	$y = -4843,3x + 13,11$	$\pm 16,61$	$\pm 0,04$	0,9997
3	$y = -4808,8x + 13,037$	$\pm 24,56$	$\pm 0,05$	0,9994

3.1 Berechnung der Verdampfungsenthalpie

ΔH lässt sich aus der Augustschen Dampfdruckformel herleiten, welche eine Gerade mit der Steigung $-\frac{\Delta H}{R}$ und dem Achsenabschnitt C(b) beschreibt.

$$-\frac{\Delta H}{R} = m$$

$$\Delta H = -m \cdot R$$

Messung	1	2	3
m	-4899,1 K	-4843,3 K	-4808,8 K
ΔH_{verd} [kJ* mol^{-1}]	40,73	40,27	39,98

Dies ergibt einen $\overline{\Delta H_{\text{verd}}}$ von 40,33 kJ* mol^{-1} .

3.2 Berechnung der Verdampfungsentropie

Die Verdampfungsentropie ΔS lässt sich ebenfalls aus der Augustschen Dampfdruckformel berechnen. Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass ein Stoff bei $p = 1$ bar (Atmosphärendruck) siedet.

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$0 = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

$$C = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$C = \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta S = C \cdot R$$

Messung	b = C	ΔS_{verd} [J* mol^{-1} * K^{-1}]
1	13,235	110,04
2	13,11	109,00
3	13,037	108,40

Dies ergibt ein $\overline{\Delta S_{\text{verd}}}$ von 109,15 J* mol^{-1} * K^{-1}

4.0 Fehlerrechnung

4.1 Verdampfungsenthalpie

Da bei der Berechnung von ΔH_{verd} R eine Konstante ist, muss der Fehler von ΔH_{verd} dem Fehler der Geradensteigung entsprechen:

Die Standardabweichung von der Steigung der Geradengleichung ist: $\sigma_m = 45,57 K$.

Die bisher ermittelten Abweichungen Δm der Steigung der Geradengleichung werden für die weitere Rechnung vernachlässigt.

Um mit einer 99%-igen Wahrscheinlichkeit vorausszusagen, dass der wahre Wert innerhalb des Fehlerintervalls liegt, gilt mit dem Student-t-Faktor:

$$\Delta m = t \cdot \sigma_m = 9,92 \cdot 45,57 K = \pm 452,02 K$$

Hier heraus folgt:

$$\Delta m = \pm 452,02 K \cdot 8,31447 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = \pm 3,76 kJ \cdot mol^{-1}$$

Daher ergibt sich für die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{verd}} = 40,33 \pm 3,76 kJ \cdot mol^{-1}$.

Die Abweichung zu dem Literaturwert von $\Delta H_{\text{verd}} = 40,656 kJ \cdot mol^{-1}$ beträgt 0,8 %. Diese Abweichung ist nicht alleine auf den Fehler in der Geradensteigung zurückzuführen, sondern resultiert aus den bei der Herleitung der Augustschen Dampfdruckformel gemachten Näherungen:

1. Vernachlässigung des Volumens der flüssigen Phase
2. Wasserdampf als ideales Gas
3. Temperaturunabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie

Außerdem könnte ein systematischer Fehler vorliegen. Dieser kann sowohl auf die Apparatur selber zurückzuführen sein (Fehler im Manometer, unreines Wasser im Kolben) wie auch durch Ungenauigkeiten beim Ablesen der Daten von Manometer und Thermometer entstehen. Außerdem wurden die Fehler von p und T nicht bei der Berechnung der linearen Regression berücksichtigt.

4.2 Verdampfungsentropie

Bei der Herleitung von ΔS_{verd} wurde ebenfalls die Konstante R verwendet, weshalb der Fehler von ΔS_{verd} nur dem Fehler des Achsenabschnittes b entsprechen kann.

Die Standardabweichung b der Geradengleichung ist $\sigma_b = 0,1$. Die bisher ermittelten

Abweichungen Δb werden für die weitere Rechnung vernachlässigt.

Um mit einer 99%-igen Wahrscheinlichkeit vorausszusagen, dass der wahre Wert innerhalb des Fehlerintervalls liegt, gilt mit dem Student-t-Faktor:

$$\Delta b = t \cdot \sigma_b = 9,92 \cdot 0,1 = \pm 0,992$$

Hier heraus folgt:

$$\Delta b = \pm 0,992 \cdot 8,31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \pm 8,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Daher ergibt sich für die Verdampfungsentropie $\Delta S_{\text{verd}} = 109,15 \pm 3,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die Abweichung zu dem Literaturwert von $\Delta S_{\text{verd}} = 109,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ beträgt 0,8 %. Auch diese Abweichung ist durch die gemachten Näherungen bei der Herleitung und den oben genannten systematischen Fehlern zu erklären.