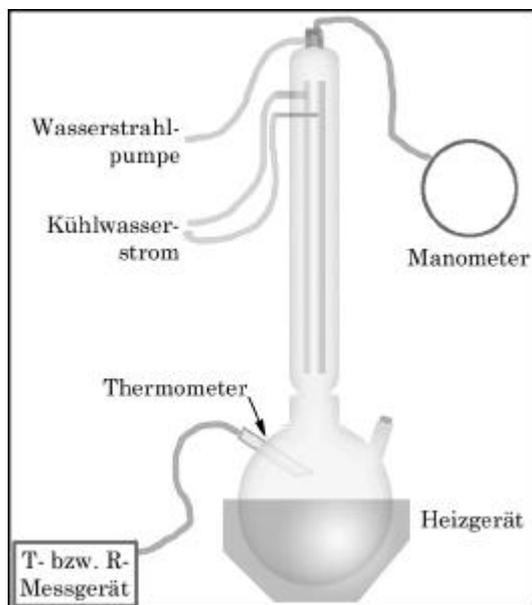


V.2 Phasengleichgewichte

V.2.1 Gegenstand des Versuches

Als Beispiel für ein Phasengleichgewicht im Einstoffsystem wird die Koexistenzkurve des gasförmigen und des flüssigen Zustandes bei Wasser vermessen. Aus der erhaltenen Meßkurve können weitere Daten wie die molare Verdampfungsenthalpie gewonnen werden.

V.2.2 Versuchsapparat



Ein Rundkolben mit bidest. Wasser ist in eine Kombination aus Rührgerät und Heizpils eingebaut. Auf dem Kolben ist eine Kühlapparatur aufgesetzt, an deren oberem Ende eine Wasserstrahlpumpe zur Evakuierung und ein Druckmessgerät angeschlossen ist. Im Kolben befindet sich außerdem ein Temperaturfühler, der mit einem Widerstandsmessgerät verbunden ist (indirekte Messung von T über R). Der Druck wird über die Wasserstrahlpumpe verändert und das Wasser durch Einstellen an Heizgerät und Kühlung gerade zum Sieden gebracht. Man liest als Werte jeweils Temperatur und Dampfdruck (am Manometer) ab.

Umrechnung der Messwerte von Widerstand auf Temperatur

Es wird eine Interpolation durchgeführt. Man verwendet die Formel

$$T = T_0 + ((R - R_0) / (R_1 - R_0)) (T_1 - T_0)$$

Dabei sind T_0 , R_0 , T_1 , R_1 vom Messgerät abhängig und aus dem Eichschein entnommen:

$$T_0 = 273,15 \text{ K}; \quad R_0 = 100,028 \Omega$$

$$T_1 = 373,03 \text{ K}; \quad R_1 = 138,45 \Omega$$

Die Formel reduziert sich also auf:

$$T = 273,15 \text{ K} + ((R - 100,028 \Omega) / 38,422 \Omega) * 99,88 \text{ K}$$

Die lineare Interpolation liefert für die beiden Extrema

$$T = T_0: \text{ mit } (R - R_0) = 0 \Rightarrow T = T_0$$

$$T = T_1: \text{ mit } (R - R_0)/(R_1 - R_0) = 1 \Rightarrow T = T_0 + T_1 - T_0 = T_1$$

korrekte Werte; für die Zwischenwerte wird später noch eine Kontrolle durchgeführt.

Korrektur der abgelesenen Druckwerte

Der ständige (als konstant vorausgesetzte) Anzeigefehler des Manometers wird durch einen Korrekturterm ausgeglichen, der über einen Vergleich mit einem Präzisions-Manometer am Atmosphärendruck durchgeführt wird. Man misst

$$p' \text{ (Manometer)} = 963 \text{ mbar}$$

$$p^* \text{ (Präzisionsgerät)} = 707,9 \text{ torr}$$

Mit den Korrekturtermen für Erdbeschleunigung (0,18 torr), Kapillardepression der Hg-Säule (0,56 torr) und Temperaturabweichung bei 19,4 °C (707,9 torr * (1,82E-4 * 19,4)) ist der tatsächliche Druck

$$p = 707,93 \text{ torr} = 943,82 \text{ mbar}$$

und die Differenz

$$(p - p') = -19,18 \text{ mbar}$$

In der Tabelle der Messwerte sind beide Umrechnungen in den Spalten für p und T berücksichtigt.

V.2.3 Messergebnisse

Dampfdruckkurve						
p' / mbar	p / mbar	(R / 0,01W)	R / W	T / K	ln (p/p0)	(1/T) / (1/K)
6	-13,18	10575	105,75	288,02		0,003472
10	-9,18	10695	106,95	291,14		0,003435
14	-5,18	10842	108,42	294,97		0,003390
21	1,82	11008	110,08	299,28	0,5988	0,003341
30	10,82	11157	111,57	303,15	2,3814	0,003299
42	22,82	11329	113,29	307,63	3,1276	0,003251
55	35,82	11495	114,95	311,94	3,5785	0,003206
75	55,82	11690	116,9	317,01	4,0221	0,003154
96	76,82	11855	118,55	321,30	4,3415	0,003112
126	106,82	12040	120,4	326,11	4,6711	0,003066
160	140,82	12231	122,31	331,07	4,9475	0,003020
212	192,82	12439	124,39	336,48	5,2618	0,002972
270	250,82	12639	126,39	341,68	5,5247	0,002927
341	321,82	12797	127,97	345,79	5,7740	0,002892
429	409,82	13045	130,45	352,23	6,0157	0,002839
533	513,82	13248	132,48	357,51	6,2419	0,002797
673	653,82	13472	134,72	363,33	6,4828	0,002752
856	836,82	13664	136,64	368,32	6,7296	0,002715
959	939,82	13829	138,29	372,61	6,8457	0,002684

Im Diagramm werden statt der Werte für p, T die Werte für ln p, (1/T) aufgetragen, denn es gilt

$$d(\ln p) / d(1/T) = - \Delta h / R$$

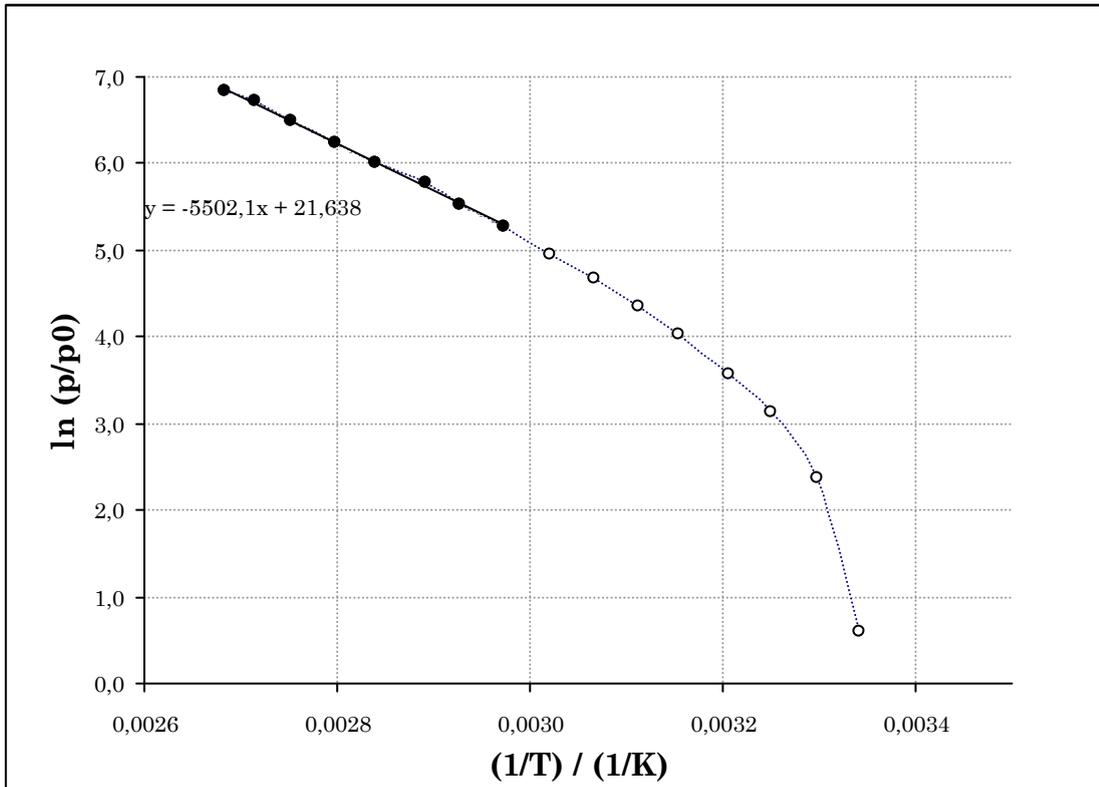
als Ausdruck für die molare Verdampfungsenthalpie (mit $R=8,3145 \text{ J/(K mol)}$).

Da die Steigung der Kurve bei kleineren T nicht konstant bleibt, muß zur Auswertung der näherungsweise lineare Teil verwendet werden (schwarz). Mit der Steigung von -5696 (K) erhält man, oben eingesetzt

$$\Delta h = 47,36 \text{ kJ/mol}$$

Als theoretischer Wert gilt (vgl. Abb. 4, S. 2.11 in der Versuchsanleitung) zwischen 0 und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in etwa

$$\Delta h = 43 \text{ kJ / mol}$$

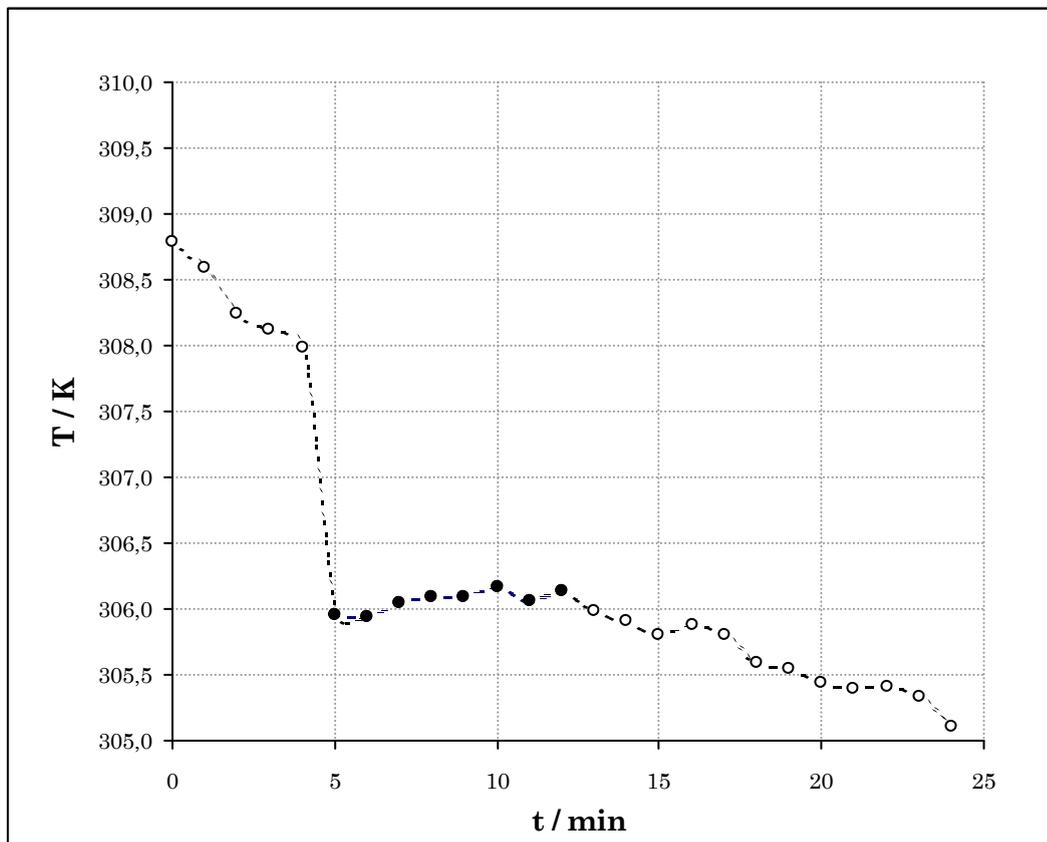


V.2.4 Anmerkungen zu den Fehlern

Zur Überprüfung der T-Messung wird als Fixpunkt der Phasenumwandlungspunkt von Natriumsulfat (theoretisch bei $T'=305,53 \text{ K}$) verwendet. Man löst zunächst das Salz in einem Reagenzglas unter Erwärmen auf ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf und mißt dann die Temperatur während der Abkühlung. Am Umwandlungspunkt sollte die Temperatur plateauförmig bei T' bleiben.

(Die Meßwerte müssen wie oben umgerechnet werden.)

Thermometereichung			
t / min	(R / W)	R / W	T / K
0	11374	113,74	308,80
1	11366	113,66	308,59
2	11353	113,53	308,25
3	11348	113,48	308,12
4	11343	113,43	307,99
5	11265	112,65	305,96
6	11264	112,64	305,94
7	11268	112,68	306,04
8	11270	112,7	306,09
9	11270	112,7	306,09
10	11273	112,73	306,17
11	11269	112,69	306,07
12	11272	112,72	306,14
13	11266	112,66	305,99
14	11263	112,63	305,91
15	11259	112,59	305,81
16	11262	112,62	305,88
17	11259	112,59	305,81
18	11251	112,51	305,60
19	11249	112,49	305,55
20	11245	112,45	305,44
21	11243	112,43	305,39
22	11244	112,44	305,42
23	11241	112,41	305,34
24	11232	112,32	305,10



Die für die Auswertung verwendeten Meßwerte sind in Diagramm und Tabelle schwarz gedruckt.

Man findet zunächst als Mittelwert (zum Vergleich mit T')

$$T^* = 306,06 \text{ K}$$

und als mittleren Fehler

$$m(T) = 0,0815 \text{ K}$$

Dieser Fehler repräsentiert zufallsbedingte Schwankungen.

Den systematischen Fehler erhält man aus $(T^* - T')$:

$$\Delta T = (T^* - T') = 0,53 \text{ K}$$

bzw. als relative Größe

$$\Delta T/T^* = 0,17 \%$$

Um eine Aussage über die durch diesen Fehler bedingten Auswirkungen auf das Ergebnis treffen zu können, muss man zunächst $D(1/T)$ bilden. Durch Umformen erhält man:

$$\Delta(1/T) = \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T'} = \frac{T' - T^*}{T'T^*} = \frac{-\Delta T}{T'T^*} \approx \frac{-\Delta T}{(T^*)^2}$$

also $\Delta(1/T) = -5,63\text{E-}6 \text{ (1/K)}$ und damit

$$d(\ln p) = \text{Steigung} * d(1/T) = (d(\ln p)/d(1/T)) d(1/T) = 0,0321$$

Aus der geschätzten Messunsicherheit bei der Druckmessung selbst

$$\Delta p \approx 1 \text{ mbar bei } p = 100 \text{ mbar}$$

ergibt sich dagegen

$$d(\ln p) = \Delta p / p = 0,01$$

Die Fehler liegen also hier in der gleichen Größenordnung. Beide sind jedoch zu klein, um nennenswerte Störungen bei der Berechnung von dh zu verursachen. Zu beachten ist z.B., dass auch der genaue Siedepunkt des Wassers in der Apparatur unter Umständen nicht immer exakt bestimmt werden kann.