

Musterprotokoll

Jeder Fachbereich, jede Fakultät, jedes Institut hat eigene Vorstellungen und Vorschriften dazu, wie ein Versuchsprotokoll auszusehen hat. Diese Vorschriften haben sich aus langjähriger Praxis herauskristallisiert und spiegeln die unterschiedlichen Anforderungen und Schwerpunkte der einzelnen Arbeitsgebiete wieder. In den Ihnen ausgehändigten Unterlagen zum Praktikum sind die Anforderungen an Inhalt und Form der Versuchsprotokolle im Detail aufgeführt.

Um jedoch ein zusätzliches konkretes Beispiel zu geben, soll hier noch mal ein Musterprotokoll des nicht mehr durchgeführten Versuchs **Dampfdruck** vorgestellt werden. Lesen Sie die zuerst die Versuchsbeschreibung sorgfältig und anschließend das Musterprotokoll. Ihre Protokolle müssen nicht exakt so aussehen, beherzigen Sie jedoch die vorgegebene Form und weichen Sie nur in begründeten Fällen davon ab. Beachten Sie bitte auch den Anhang zum systematischen Fehler!

Dampfdruck - Versuchsbeschreibung

Aufgabe

Es ist die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes über einer reinen flüssigen Phase (Diethylether) zu messen und daraus die Verdampfungsentropie zu ermitteln.

Theorie

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck p über einer reinen, flüssigen Phase und der Temperatur:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T (V_{m,D} - V_{m,Fl})}$$

T	=	absolute Temperatur
$\Delta_v H$	=	Verdampfungsenthalpie
$V_{m,D}$	=	Molvolumen des Dampfes
$V_{m,Fl}$	=	Molvolumen der Flüssigkeit

Diese Differentialgleichung lässt sich unter Berücksichtigung folgender Annahmen vereinfachen:

- Das Molvolumen der Flüssigkeit $V_{m,Fl}$ sei vernachlässigbar gegen das Molvolumen des Dampfes $V_{m,D}$, was nur für Temperaturen gilt, die genügend weit unterhalb der kritischen Temperatur liegen.
- der Dampf verhalte sich wie ein ideales Gas.
- die Verdampfungsentropie sei konstant, eine Bedingung, die nur für kleine Temperaturintervalle erfüllt ist.

Die Integration ergibt:

$$\int \frac{1}{p} dp = \frac{\Delta_v H}{R} \int \frac{1}{T^2} dT \quad \text{bzw.} \quad \ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C$$

Wenn die Vereinfachungen zulässig sind, muss sich bei der Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ eine Gerade ergeben mit der Steigung $-\Delta_v H/R$, aus der die *Verdampfungsenthalpie* berechnet werden kann. Die Integrationskonstante C lässt sich bestimmen, wenn wir ein bekanntes Wertepaar für Temperatur und Druck einsetzen, z.B. die Siedetemperatur T_s und den Atmosphärendruck p_s :

$$C = \ln p_s + \frac{\Delta_v H}{RT_s}$$

Wir erhalten damit:

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + \ln p_s + \frac{\Delta_v H}{RT_s}$$

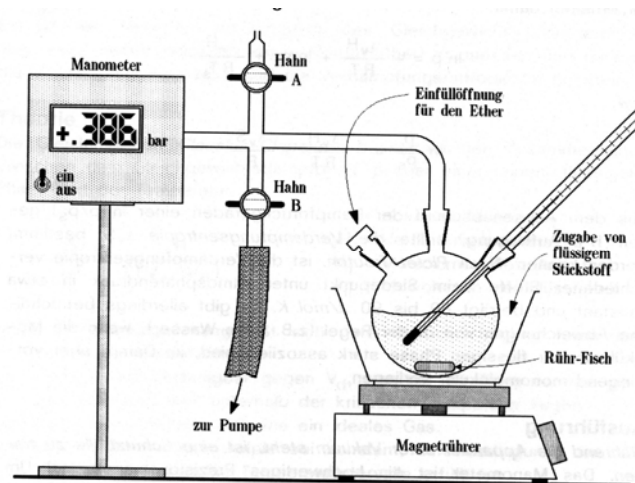
Mit $\frac{\Delta_v H}{T} = \Delta_v S$ ergibt sich:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{\Delta_v H}{RT} + \frac{\Delta_v S}{R}$$

Aus dem Achsenabschnitt der $\ln (p/p_s)$ gegen $1/T$ Auftragung kann man die *Verdampfungsentropie* $\Delta_v S$ bestimmen. Nach der Pictet-Troutonschen Regel ist die Verdampfungsentropie verschiedener Stoffe beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck in etwa gleich und beträgt 80 bis 90 J/mol K. Es gibt allerdings beträchtliche Abweichungen von dieser Regel (z.B. beim Wasser), wenn die Moleküle in der flüssigen Phase stark assoziiert sind, im Dampf aber vorwiegend monomolekular vorliegen.

Ausführung

Während die Apparatur unter Vakuum steht, ist eine Schutzbrille zu tragen. Das Manometer ist ein hochwertiges Präzisionsmanometer! Um Beschädigungen zu vermeiden, darf der Versuchsaufbau *nicht schlagartig leer gepumpt oder belüftet werden*. Die Hähne A und B (siehe Abbildung) müssen also *behutsam* betätigt werden!



Die Messung ist folgendermaßen durchzuführen:

- 1) Der Versuchsaufbau wird auf Dichtheit überprüft. Dazu schließen Sie die Hähne A und B und schalten die Pumpe ein. Durch Öffnen von Hahn B evakuieren Sie die Apparatur (Enddruck ca. 30 mbar). Schließen Sie nun Hahn B und schalten Sie die Pumpe aus. Beobachten Sie das Manometer etwa 5 min lang. Der Druck darf sich höchstens um 1 mbar ändern.
- 2) Belüften Sie die Versuchsanordnung über Hahn A und füllen Sie mit dem Trichter Ether in den Kolben ein (die Thermometerspitze muss bedeckt sein). Schließen Sie beide Hähne und starten Sie den Magnetrührer.
- 3) Durch portionsweise Zugabe von flüssigem Stickstoff wird der Ether auf ca. -30°C abgekühlt.
- 4) Schalten Sie die Pumpe ein und öffnen Sie Hahn B. Die Apparatur lässt sich, je nach Temperatur des Ethers, auf etwa 50 bis 35 mbar evakuieren (der Ether siedet).
- 5) Schließen Sie Hahn B und stellen Sie die Pumpe ab. Der abgekühlte Ether erwärmt sich langsam. Der Druck ist in 1 Grad Intervallen im Bereich von -8 bis $+15^{\circ}\text{C}$ abzulesen.
- 6) Die Messung (Punkte 3, 4 und 5) ist zweimal durchzuführen, ohne die Etherfüllung zu wechseln.
- 7) Nach dem Ende der Messung belüften Sie die Versuchsanordnung über Hahn A und entfernen soweit wie möglich den Ether mit der Spritze aus dem Kolben. *Ein Vorratsgefäß zur Aufnahme des gebrauchten Ethers steht bereit.*

8) Bei offener Einfüllöffnung und geschlossenem Hahn A wird abschließend mit der Pumpe noch etwa 5 min lang Luft durch die Apparatur gesaugt. Sie wird in belüftetem Zustand hinterlassen.

Da in der Apparatur immer ein Gasrest verbleibt, sind alle abgelesenen Druckwerte durch Subtraktion des Restdruckes (siehe Punkt 1) zu korrigieren.

Es ist eine Auftragung von $\ln(p_{\text{kor}}/p_s)$ gegen $1/T$ anzufertigen. Aus der Steigung der Geraden ermittle man die Verdampfungsenthalpie des Diethylethers. Wie groß ist die Verdampfungsentropie? Man vergleiche mit Literaturdaten!

Nach Versuchsende: elektrische Geräte abschalten, Arbeitsplatz aufräumen!

Themen für das Kolloquium

Hauptsätze und Formeln der Thermodynamik

Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie

Chemische Potentiale

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Dampfdruck - Musterprotokoll

Dampfdruck M. Mustermann, Gruppe 1

Theoretische Grundlagen:

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck p über einer reinen, flüssigen Phase und der absoluten Temperatur T :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T (V_{m,D} - V_{m,F})}$$

$\Delta_v H$ = molare Verdampfungsenthalpie

$V_{m,D}$ = Molvolumen des Dampfes

$V_{m,F}$ = Molvolumen der Flüssigkeit

Durch Umformung (siehe Skript) erhält man die Auswertgleichung in einer für die linearisierte Auftragung geeignete Form:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_v S}{R}$$

$\Delta_v S$ = molare Verdampfungsentropie

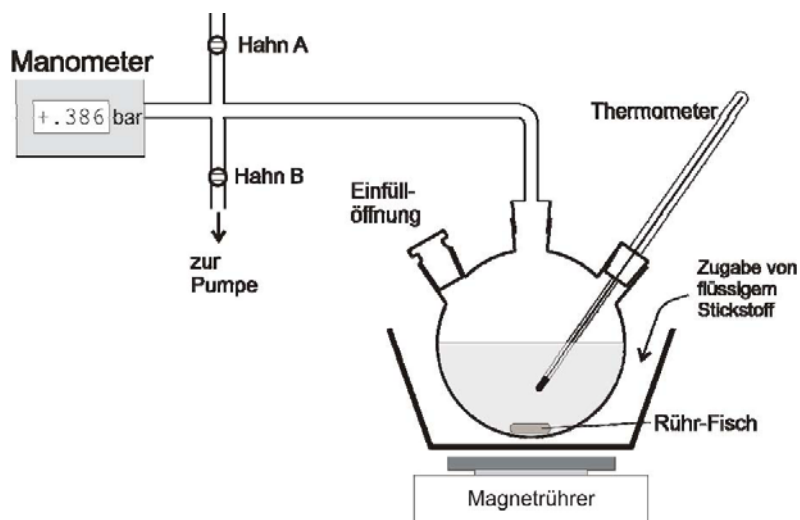
p = Dampfdruck am Siedepunkt

p_s = Atmosphärendruck = 1013 mbar ($T = 373\text{K}$)

Methode:

Messung des Gleichgewichtsdampfdrucks über einer reinen flüssigen Phase (Diethylether) zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie und Verdampfungsentropie.

Aufbau: (Bilder von Hand zeichnen oder aus dem Skript kopieren und einkleben)



Durchführung:

Die Apparatur wurde auf Dichtigkeit geprüft. Dazu wurden die Hähne A und B geschlossen und die Pumpe eingeschaltet. Der leere Aufbau wurde durch Öffnen von Hahn B evakuiert. Der Restdruck betrug 25 mbar. Hahn B wurde geschlossen. Der Druck blieb über einen Zeitraum von 5 min stabil.

Die Apparatur wurde belüftet (Hahn A) und der Dreihalskolben bis ca. zur Hälfte mit Diethylether gefüllt. Beide Hähne wurden geschlossen und der Magnetrührer eingeschaltet. Durch vorsichtige Zugabe von flüssigem Stickstoff wurde der Ether auf -30°C abgekühlt.

Durch Öffnen von Hahn B bei eingeschalteter Pumpe wurde die Apparatur auf 40 mbar evakuiert. Hahn B

wurde geschlossen und die Pumpe abgestellt. Der abgekühlte Ether erwärmte sich langsam. Der Druck wurde in 1°C Intervallen im Bereich von -8°C bis +15°C abgelesen und protokolliert.

Die Messung wurde zweimal durchgeführt.

Messungen:

Restdruck: 25 mbar, Atmosphärendruck: $p_s = 1013 \text{ mbar}$

$T/^\circ\text{C}$	T/K	Messung 1 p/mbar	Messung 2 p/mbar
-8	265	237	221
-7	266	245	228
-6	267	253	235
-5	268	261	244
-4	269	270	253
-3	270	279	261
-2	271	288	273
-1	272	298	283
0	273	307	293
1	274	318	303
2	275	329	314
3	276	341	327
4	277	353	338
5	278	365	351
6	279	378	364
7	280	395	378
8	281	410	392
9	282	424	406
10	283	439	422
11	284	454	439
12	285	470	455
13	286	487	471
14	287	504	489
15	288	523	508

Auswertung:

Um den in der Apparatur verbliebenen Gasrest zu berücksichtigen wurde p_{kor} berechnet, indem von allen abgelesenen Druckwerten der Restdruck subtrahiert wurde:

$$p_{\text{kor}} = p_{\text{gemessen}} - p_{\text{Restdruck}}$$

$$\text{Beispiel: } p_{\text{kor}} = 237 \text{ mbar} - 25 \text{ mbar} = 212 \text{ mbar}$$

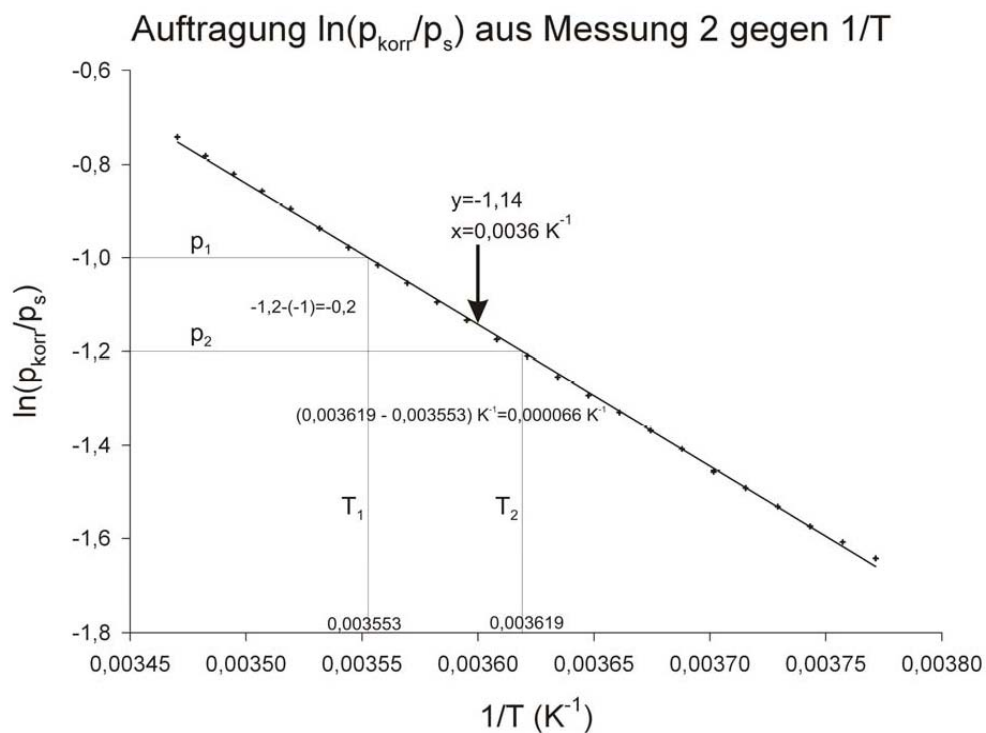
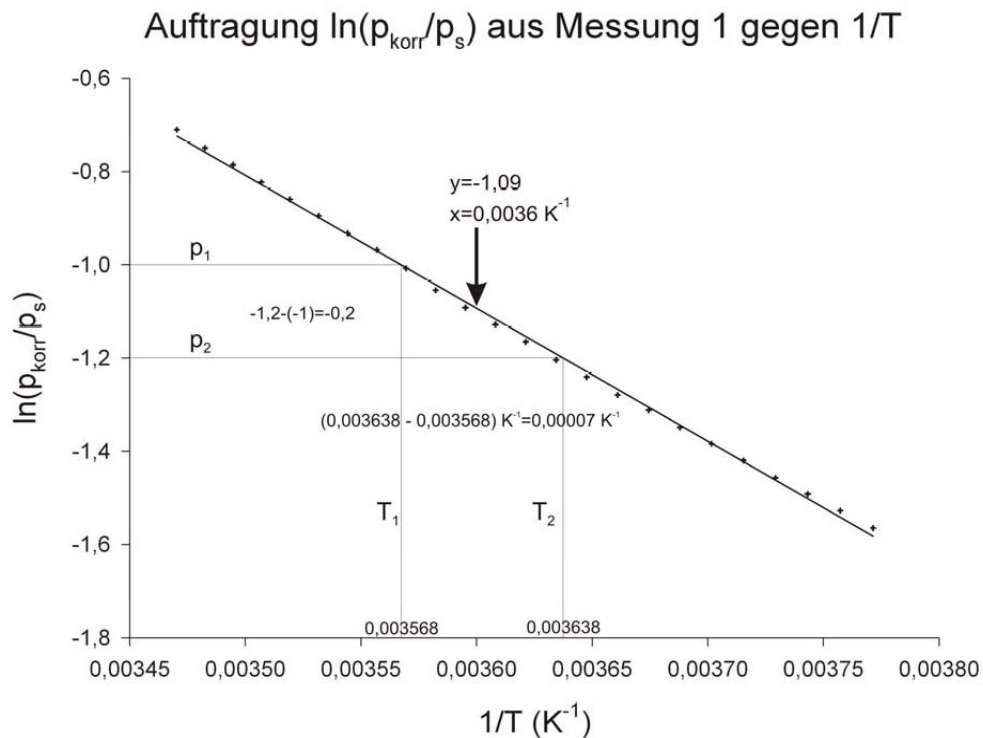
Es wurden $\ln(p_{\text{kor}}/p_s)$ und $1/T$ (in Kelvin) berechnet:

$$\text{Beispiel: } \ln\left(\frac{p_{\text{kor}}}{p_s}\right) = \ln\left(\frac{212}{1013}\right) = -1,564$$

		Messung 1		Messung 2	
T/K	$1/T/\text{K}^{-1}$	$p_{\text{kor}}/\text{mbar}$	$\ln(p_{\text{kor}}/p_s)$	$p_{\text{kor}}/\text{mbar}$	$\ln(p_{\text{kor}}/p_s)$
265	0,003771	212	-1,56	196	-1,64
266	0,003757	220	-1,53	203	-1,61
267	0,003743	228	-1,49	210	-1,57
268	0,003729	236	-1,46	219	-1,53
269	0,003715	245	-1,42	228	-1,49
270	0,003702	254	-1,38	236	-1,46
271	0,003688	263	-1,35	248	-1,41
272	0,003674	273	-1,31	258	-1,37
273	0,003661	282	-1,28	268	-1,33
274	0,003648	293	-1,24	278	-1,29
275	0,003634	304	-1,20	289	-1,25
276	0,003621	316	-1,17	302	-1,21
277	0,003608	328	-1,13	313	-1,17
278	0,003595	340	-1,09	326	-1,13
279	0,003582	353	-1,05	339	-1,09
280	0,003570	370	-1,01	353	-1,05
281	0,003557	385	-0,97	367	-1,02
282	0,003544	399	-0,93	381	-0,98
283	0,003532	414	-0,90	397	-0,94
284	0,003519	429	-0,86	414	-0,90
285	0,003507	445	-0,82	430	-0,86

286	0,003495	462	-0,79	446	-0,82
287	0,003483	479	-0,75	464	-0,78
288	0,003470	498	-0,71	483	-0,74

Es wurde für beide Messungen $\ln(p_{\text{kor}}/p_s)$ gegen $1/T$ aufgetragen:



(IM ORIGINAL VON HAND AUF MILLIMETERPAPIER!)

Berechnung der Steigung:

$$m = \frac{\Delta \ln p}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$\text{Steigung } m_1 = \frac{-1,2 - (-1)}{0,003638 \text{ K}^{-1} - 0,003568 \text{ K}^{-1}} = \frac{-0,2}{0,00007 \text{ K}^{-1}} = -2857,14 \text{ K}$$

$$\text{Steigung } m_2 = \frac{-1,2 - (-1)}{0,003619 \text{ K}^{-1} - 0,003553 \text{ K}^{-1}} = \frac{-0,2}{0,000066 \text{ K}^{-1}} = -3030,30 \text{ K}$$

Aus den Steigungen der Geraden wurden die Verdampfungsenthalpien berechnet:

$$m = -\frac{\Delta_v H}{R} \Rightarrow \Delta_v H = -(m \cdot R)$$

$$\Delta_v H_1 = -(-2857,14 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 23754 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 23,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_v H_2 = -(-3030,30 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 25193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 25,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mittelwert aus Messung 1 und 2:

$$\underline{\underline{\Delta_v H = 24,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Aus dem Achsenabschnitt b der Dampfdruckgeraden erhalten wir die Verdampfungsentropie $\Delta_v S$. Der Achsenabschnitt b wurde durch Einsetzen eines bekannten Wertepaares das genau auf der Ausgleichsgeraden liegt (siehe Pfeil) bestimmt.

$$\ln \frac{p_{\text{kor}}}{p_s} = -\frac{\Delta_v H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_v S}{R}$$
$$y = m \cdot x + b$$

$$b = y - m \cdot x \quad \Delta_v S = b \cdot R$$

$$b_1 = -1,09 - (-2857,14 \text{ K} \cdot 0,0036 \text{ K}^{-1}) = 9,20$$

$$\Delta_v S = 9,02 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{m d}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 76,49 \text{ J} \cdot \text{m d}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$b_2 = -1,14 - (-3030,30 \text{ K} \cdot 0,0036 \text{ K}^{-1}) = 9,77$$

$$\Delta_v S = 9,77 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{m d}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 81,23 \text{ J} \cdot \text{m d}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Mittelwert aus Messung 1 und 2:

$$\underline{\underline{\Delta_v S = 78,86 \text{ J} \cdot \text{m d}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

Fehlerabschätzung

Beispiel:

Apparatfehler:

- *Ungenauigkeit des Manometers: aufgrund der Schwankung der Anzeige geschätzt auf ± 2 mbar*
- *Undichtigkeit der Apparatur: während der Wartezeit veränderte sich der Druck nicht, darum kann dieser mögliche systematische Fehler vernachlässigt werden.*
- *Ungenauigkeit des Thermometers: das Thermometer war schwierig abzulesen, der Fehler wird auf $\pm 0,2^\circ\text{C}$ geschätzt*

Fehler bei der Auswertung:

- *Ungenauigkeit durch beim Runden*
- *Fehler der Geradensteigung: kann ohne Fehlerrechnung nicht zuverlässig abgeschätzt werden.*

Sonstige Fehler:

- *Falsche Mondphase*

Der größte Fehler rührt wahrscheinlich von den Ungenauigkeiten der graphischen Auswertung her, da die Ausgleichsgerade nach Augenmaß eingezeichnet wurde und nicht nach einer linearen Regression.

Zusammenfassung und Diskussion

Die Beziehung zwischen Dampfdruck, Temperatur und molarer Verdampfungsenthalpie konnte in diesem Versuch gemessen werden.

Es wurde die Verdampfungsenthalpie für Diethylether bestimmt:

$$\underline{\underline{\Delta_v H = 24,47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Der Literaturwert beträgt (Römpp Online): $\Delta_v H = 26,54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Es wurde die Verdampfungsentropie von Diethylether bestimmt:

$$\underline{\underline{\Delta_v S = 79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

Der Literaturwert beträgt (Mortimer; Basiswissen der Chemie): $\Delta_v S = 84,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Nach der Regel von Pictet-Trouton ist die Verdampfungsentropie verschiedener Stoffe, die in der Gasphase nicht assoziieren, beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck etwa gleich.

$$\Delta_v S_{\text{Pictet-Trouton}} = 80 - 90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Die hier ermittelten Werte liegen somit etwas unterhalb der erwarteten Werte.

Anhang zum Musterprotokoll: Systematischer Fehler

Bei der Fehlerbetrachtung wird häufig der *statistische* Fehler betrachtet, aber ein möglicher *systematischer* Fehler vernachlässigt. Ein systematischer Fehler (auch systematische Abweichung oder -Verzerrung; engl. *systematic error* oder *bias*) wird die Abweichung einer Messung oder von ihrem Erwartungswert bezeichnet, die im Gegensatz zu den nie ganz vermeidbaren „zufälligen“ Fehlern „Schlagseite“ haben. Sie bewirken also einen durchgehend zu hohen oder zu niedrigen Messwert.

Daher sind sie durch Mittelung wiederholter Messungen nicht zu beseitigen, sondern erfordern andere Maßnahmen, z.B. Ausgleichsrechnung nach Analyse oder Eichung mit genauerem Messgerät, andere Methodik oder Umgebung oder mathematische Modellierung.

Ursachen systematischer Fehler

Die Ursachen systematischer Fehler können vielfältig sein und werden meist folgendermaßen klassifiziert:

- Instrumentelle Einflüsse; z. B. ungenaue Justierung bzw. Kalibrierung, lockere Teile am Messgerät, thermische Ausdehnung von Metallteilen, Parallaxefehler (z. B. verbogene Zeiger, falsch eingespannte Schreiberstifte) ...
- Persönliche Fehler; z. B. Reaktionszeit bei Stoppung von Zeiten, schräges Ablesen auf Thermometerskala ...
- Umwelteinflüsse; z. B. Refraktion, unsymmetrische Wirkungen von Temperatur oder Wind, Vibrationen im Untergrund...

Einfaches Beispiel: Messung mit einem Lineal

- Instrumentell (falsche Kalibrierung): Liegt ein Lineal oder ein Maßband zu lange in der Sonne, so erwärmt es sich und dehnt sich aus. Wenn nun die Messung durchgeführt wird, so misst man immer etwas zu kurz. Kennt man aber die Temperatur des Lineals und dessen Wärmeausdehnungskoeffizient, so kann man diesen Fehler rechnerisch beseitigen. Falsche Handhabung: Legt man andererseits das Lineal beim Messen schräg an das Werkstück, so

wird nun die Ablesung systematisch verfälscht. Kennt man aber den Winkel, um den das Lineal falsch angelegt (oder schief darauf geblickt) wurde, so kann man dies durch eine Winkelrechnung berücksichtigen.

- Ungünstige Umstände: Dazu könnte ein unebener oder rutschender Untergrund, ein störender Schattenwurf der Skala und ähnliches zählen. Hier wird man *rechnerisch* nicht viel korrigieren können, sondern sollte die Messung unter anderen „Umweltbedingungen“ wiederholen.
- Einfache Maßnahmen zur Fehlerkorrektur (Reduktion) sind nicht immer möglich, oder die Tatsache systematischer Fehler (noch) unbekannt. Hier können Wiederholungsmessungen eine experimentelle Lösung bringen. Wiederholt messen heißt aber nicht nur öfter messen, sondern dass man auch bezüglich aller möglichen Störeinflüsse variiert. In unserem Beispiel heißt dies, dass man die gesuchte Länge nicht nur öfter misst, sondern auch bei verschiedenen Temperaturen, wodurch das Lineal im Mittel eher seine Soll-Länge hat. Den vermutlichen Fehler kann man nun als Standardabweichung abschätzen. Noch besser wäre, *verschiedene* Maßstäbe zu verwenden und gegen Fehlern der 2. und 3. Art die äußeren Umstände zu verändern (Tageszeit, Lichteinfall, Messrichtung usw.).

Lit: Wikipedia.de

Fazit:

Wenn Sie feststellen das (fast) alle Messwerte unter oder über den zu erwartenden Werten liegen (Beispiel: alle Verbrennungsenergien im Versuch Kalorimetrie sind niedriger als die Literaturwerte), so kann ein systematischer Fehler vorliegen (hier beispielsweise eine zu niedrig bestimmte Wärmekapazität des Kalorimeters), der ebenfalls im Protokoll dokumentiert und kommentiert werden soll!

