

Versuch KP - Kritischer Punkt

Praktikum zur physikalischen Chemie I

Verfasser 1: Maxim Gilsendegen

E-Mail-Adresse: 182513@stud.uni-stuttgart.de

Verfasser 2: Jonathan Käfer

E-Mail-Adresse: 184262@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: 26

Assistentin: Stella Varytimiadou

Abgabedatum: 11.07.2023

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Theorie	1
2.1	Kovolumen	1
2.2	Binnendruck	2
2.3	Van-der-Waals-Gleichung	3
3	Durchführung	4
4	Messwerte	4
5	Auswertung	5
5.1	Berechnung des Volumen an abgelassenem CO ₂	5
5.2	p - T -Diagramm	6
5.3	Stoffmenge $n(\text{CO}_2)$	7
5.4	Molares Volumen V_m	7
5.5	Van-der-Waals-Konstanten	8
5.6	Kritische Parameter p_k , T_k , $V_{m,k}$	10
5.7	Durchmesser eines Teilchens im Gas	10
5.8	Isothermen	11
6	Fehler	11
7	Zusammenfassung	12
8	Literatur	12

1 Aufgabenstellung

Im Versuch soll für CO_2 in neun Messreihen mit unterschiedlichen molaren Volumina isochore Druckmessreihe aufgestellt werden. Dabei variiert die Temperatur im Bereich von 22 bis 40 °C. Aus den Messwerten soll ein p - T -Diagramm erstellt werden und die Van der Waals Konstanten a und b ermittelt werden. Daraus sollen die kritischen Daten $V_{m,k}$, T_k und p_k berechnet werden. Ebenfalls sollen die Atomradien, bzw. Durchmesser bestimmt werden und eine qualitative Fehlerbetrachtung angefertigt werden.

2 Theorie

Für ideale Gase gilt die ideale Gasgleichung.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Wenn man das molare Volumen nutzt, ist $n = 1$ und somit gilt:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (2)$$

Dabei ist p der Druck V_m das molare Volumen eines Gases, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Bei idealen Gasen wird der Atomradius vernachlässigt. Reale Gase verfügen allerdings über einen Atomradius. Für reale Gase ergibt sich aus Gleichung 1 näherungsweise:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (3)$$

Dabei ist $\frac{a}{V_m^2}$ der Binnendruck des Gases und b das Kovolumen des Gases.

Wird Gleichung 2 nach dem Druck umgeformt, so ergibt sich:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4)$$

2.1 Kovolumen

Bei idealen Gasen wird das Eigenvolumen der Atome vernachlässigt. Für ein reales Gas muss das Eigenvolumen berücksichtigt werden. Ein ideales Gas nimmt bei gleicher Stoffmenge somit weniger Volumen ein, als ein reales Gas. Pro Mol besitzt ein reales Gas somit einen höheren Druck als ein ideales Gas. Für die Berechnung des Druckes eines realen Ga-

ses ist der Parameter b relevant. Dieser ist proportional zum molaren Eigenvolumen eines Gases und wird Kovolumen genannt. Das Kovolumen entspricht dem Raum dem sich ein Teilchen einem anderen annähern kann. Für ein kugelförmiges Gasteilchen ergibt sich aus Abbildung 1.

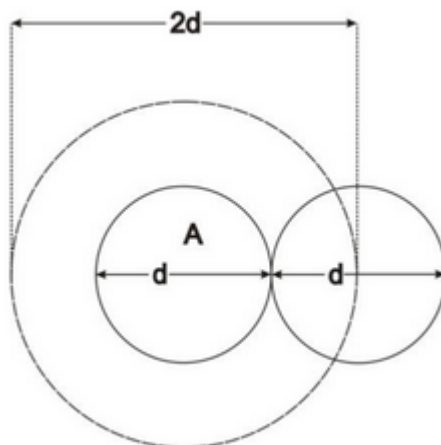


Abb.1: Schematische Darstellung der maximalen Annäherung kugelförmiger Gasteilchen

$$b = 4 \cdot N_A \cdot V_T \quad (5)$$

Dabei ergibt sich das Kovolumen aus der Avogadrokonstante N_A und der Eigenvolumen V_T . Sobald der Aggregatzustand verändert wird, oder der Druck stark erhöht wird, wird diese Betrachtung allerdings ungültig.

2.2 Binnendruck

Bei einem idealen Gas wird davon ausgegangen, dass sich die Wechselwirkungen innerhalb eines Gases aufheben. Ein reales Gas wechselwirkt hingegen mit beispielsweise der Behälterwand, wodurch der Gesamtdruck um den Binnendruck π sinkt. Die Druckerniedrigung ist hierbei abhängig der Menge an Teilchen nahe der Behälterwand. Diese bestimmt die Gasdichte ρ . Die Gasdichte ist proportional zum Binnendruck. Die Gasdichte ρ ergibt sich aus der Teilchenzahl n und dem Volumen V . Der Binnendruck ist proportional zum Quadrat der Gasdichte. Es Gilt:

$$\pi \propto p^2 \quad (6)$$

Für die Proportionalitätskonstante a ergibt sich somit:

$$\pi = a \cdot \rho^2 = a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{a}{V_M^2} \quad (7)$$

2.3 Van-der-Waals-Gleichung

In Abbildung 2 wird ein $p - V_m$ -Diagramm dargestellt, welches die van-der-Waals-Isothermen bei variierender Temperaturen aufzeigt.

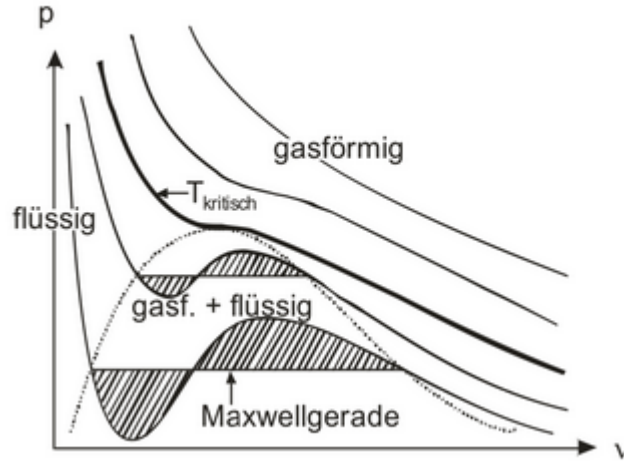


Abb.2 : p - V_m -Diagramm, mit van-der-Waals-Isotherme.

Die aus Gleichung 3 berechnete van-der-Waals-Isotherme wird in Abbildung 2 durch die gestrichelte Linie dargestellt. Unterhalb der gestrichelten Linie teilt eine Maxwellgerade die Kurve in einen gasförmigen und einen flüssigen Teil ein. Diese Bereiche sind gleich groß. Links der gestrichelten Linie befindet sich die flüssige Phase, rechts der gestrichelten Linie die gasförmige Phase. Der Schnittpunkt der Maxwellgeraden mit der flüssigen Phase wird Siedepunkt genannt, der Schnittpunkt mit der gasförmigen Phase Kondensationspunkt. Mit zunehmender Temperatur verengt sich der Bereich unterhalb der Maxwellgerade, bis er letztlich im kritischen Punkt P_k , dem Sattelpunkt endet. Oberhalb der kritischen Kurve T_k , welche im Diagramm durch die etwas dickere Linie gekennzeichnet ist, ist der überkritische Bereich und oberhalb des überkritischen Bereiches die gasförmige Phase. Das kritische molare Volumen $V_{m,k}$ und der kritische Druck p_k können mit Hilfe der folgenden Gleichung in Abhängigkeit der van-der-Waals-Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dp}{dV_m} \cdot (P_k) = -\frac{R \cdot T_k}{(V_{m,k} - b)^2} + \frac{2 \cdot a}{V_{m,k}^3} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{p^2 \cdot p}{dV_m} \cdot (P_k) = -\frac{2 \cdot R \cdot T_k}{(V_{m,k} - b)^3} + \frac{3 \cdot a}{V_{m,k}^4} = 0 \quad (9)$$

Für das kritische Volumen $V_{m,k}$ gilt:

$$V_{m,k} = 3 \cdot b \quad (10)$$

Für die kritische Temperatur T_k gilt:

$$T_k = \frac{8 \cdot a}{27} R \cdot b \quad (11)$$

Aus Gleichung 2 ergibt sich für den kritischen Punkt p_k :

$$p_k = \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad (12)$$

3 Durchführung

Zu Beginn des Versuches wurde die Druckkammer auf etwa 10°C heruntergekühlt und mit 50 bar CO₂ befüllt. Die Druckkammer wurde auf 22°C erwärmt und es wurde mit der Messung begonnen. Die Temperatur wurde in 3 K Schritten erhöht, bis die Temperatur von 40°C oder der Druck von 100 Bar erreicht wurde. Nach jeder Temperaturerhöhung wurde der Druck notiert. Bei Beendung einer Messreihe, wurde etwa 1,5 l Gas bei Atmosphärendruck abgelassen. Das abgelassene Gas wurde in den mit Wasser gefüllten Voratsbehälter geleitet und die Höhendifferenz des verdrängten Wassers notiert. Sobald der Hahn erneut geschlossen wurde, wurde das Gas im Druckbehälter auf etwa 20°C heruntergekühlt und nach Erreichen der Starttemperatur für die Messreihe, der neue Ausgangsdruck zur dazugehörigen Temperatur notiert. Nach Beendung aller Messungen wurde das Restgas abgelassen und dessen Volumen bei Atmosphärendruck notiert.

4 Messwerte

Die in Tabelle 1 wurden mit Hilfe des verbauten Barometers und des verbauten Thermometers bestimmt. Die Messwerte in Tabelle 2 wurden mit Hilfe eines Lineals aus dem Höhenunterschied im Voratsbehälter gemessen.

Tab.1: Gasdruck bei den jeweiligen Temperaturen

T [K]	p_1 [bar]	p_2 [bar]	p_3 [bar]	p_4 [bar]	p_5 [bar]	p_6 [bar]	p_7 [bar]
10	50	-	-	-	-	-	-
22	62	61	59	57	52	49	46
25	66	64	62	58	53	50	48
28	69	66	65	60	55	52	49
31	71	69	67	61	56	53	51
34	74	70	68	63	57	55	52
37	76	72	69	64	59	57	53
40	77	74	70	65	60	58	54

Tab.2: Gemessene Säulenhöhen

h_1 [cm]	h_2 [cm]	h_3 [cm]	h_4 [cm]	h_5 [cm]	h_6 [cm]	h_7 [cm]	h_{Rest} [cm]
33,3	34,6	16,9	27,7	25,5	26,2	25,8	24,6

5 Auswertung

5.1 Berechnung des Volumen an abgelassenem CO₂

Der Versuchsaufbau gab vor, dass 2 cm an verdrängtem Wasser in Vorratsbehälter B mit 100 ml Gas gleichzusetzen sind. Somit gilt:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{h}{2 \text{ cm}} \cdot 0,11 \quad (13)$$

Hierbei ist h der Wasserstand, in cm, der am Vorratsbehälter gemessen wurde.

Beispielhaft wird wie folgt das Volumen berechnet:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{33,3 \text{ cm}}{2 \text{ cm}} \cdot 0,11 = 1,665 \text{ l}$$

Für die weiteren Messreihen, sind die berechneten Volumina in Tabelle 3 gegeben.

Tab.3: Berechnete CO₂-Volumina

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	Rest
Volumen CO ₂ [l]	1,665	1,73	0,845	1,385	1,275	1,31	1,29	1,23

5.2 p - T -Diagramm

In Abbildung 3 werden die Messwerte aus Tabelle 1 in einem p - T -Diagramm durch ihre jeweiligen Ausgleichsgeraden und den genauen Messwerten dargestellt.

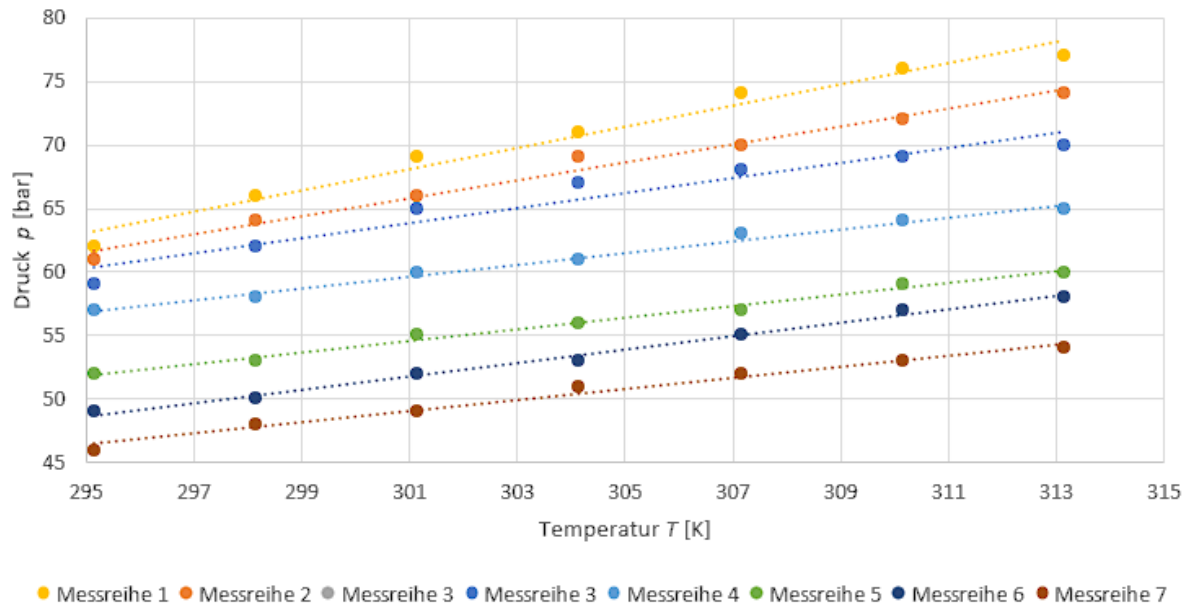


Abb.3: Auftragung vom Druck p gegen Temperatur T der jeweiligen Messreihen mit Fitgeraden.

Die Parameter der Fitgeraden sind in Tabelle 4 gegeben.

Tab.4: Parameter der Fitgeraden aus Abbildung 3.

Messreihe	Steigung m [$\frac{\text{bar}}{\text{K}}$]	y-Achsenabschnitt c [bar]
1	0,8333	-182,74
2	0,7024	-145,63
3	0,5952	-115,33
4	0,4643	-80,07
5	0,4524	-81,592
6	0,5238	-105,89
7	0,4405	-83,542

Die Einheit des y -Achsenabschnittes wird in bar beziehungsweise 10^5 Pa angegeben, die Steigung hat die Einheit $\frac{\text{bar}}{\text{K}}$ beziehungsweise $10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$

5.3 Stoffmenge $n(\text{CO}_2)$

Mit Formel 12 kann die Stoffmenge n des CO_2 wie folgt berechnet werden.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{(p_U + 2\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g \cdot h_{\text{H}_2\text{O}})V_{\text{CO}_2}}{RT_U} \quad (14)$$

$p_U = 97600 \text{ Pa}$ ist hierbei der Umgebungsdruck, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ die Dichte von Wasser, $g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ die Gravitationskonstante, $h_{\text{H}_2\text{O}}$ der gemessene Wasserstand und V_{CO_2} das abgelassene Volumen des CO_2 , beide hier beispielhaft an Messung 1 dargestellt mit $R = 8,31415 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ die allgemeine Gaskonstante und $T_U = 297,15 \text{ K}$ die Umgebungstemperatur.

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= \frac{(97600 \text{ Pa} + 2 \cdot 997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,333 \text{ m}) \cdot 0,001665 \text{ m}^3}{8,31415 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 297,15 \text{ K}} \\ &= 0,0702 \text{ mol} \end{aligned}$$

Analog hierzu wurden die Werte für die weiteren Messreihen berechnet.

Tab.5: Tabelle der berechneten Stoffmengen $n(\text{CO}_2)$

Messreihe	Stoffmenge $n(\text{CO}_2)$ [mol]
1	0,0702
2	0,0741
3	0,0360
4	0,0593
5	0,0546
6	0,0561
7	0,0553
Rest	0,0524

Die Gesamtstoffmenge beträgt somit:

$$\left(\sum_{k=1}^7 n_k \right) + n_{\text{Rest}} = 0,458 \text{ mol}$$

5.4 Molares Volumen V_m

Mit Formel 13 kann das molare Volumen wie folgt berechnet werden.

$$V_{m,l} = \frac{V_K}{n_{\text{Ges}} - \sum_{k=1}^{l-1} n_k} \quad (15)$$

Das Volumen der Messkammer beträgt $V_K = 0,00006 \text{ m}^3$ und l gibt an um welche Messreihe es sich handelt.

$$\begin{aligned} V_{m,4} &= \frac{0,00006 \text{ m}^3}{0,4565 \text{ mol} - 0,1808 \text{ mol}} \\ &= 0,0002176 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Tab.6: Tabelle der berechneten molaren Volumina V_m von CO_2

Messreihe	molares Volumen $V_m \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$
1	0,0001314
2	0,0001555
3	0,0001925
4	0,0002176
5	0,0002773
6	0,0003708
7	0,0005676

5.5 Van-der-Waals-Konstanten

Durch einen Vergleich der Koeffizienten der Geradengleichungen, die aus Abbildung 3 entspringen und in Tabelle 4 aufgelistet sind und mithilfe von Gleichung (3) können die Van-der-Waals-Konstanten, also das Kovolumen b und der Binnendruck a , bestimmt werden, es gelten folgende Zusammenhänge: m ist die Steigung und c der y -Achsenabschnitt.

$$\begin{aligned} a &= -c \cdot V_m^2 \\ b &= V_m - \frac{R}{m} \end{aligned}$$

Diese Berechnung geschieht anhand von einem Beispiel mit den Werten der ersten Messreihe.

$$\begin{aligned}
 a &= 182,74 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \left(0,0001314 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \\
 &= 0,3155 \frac{\text{Pa}^2}{\text{mol}^2} \\
 b &= 0,0001314 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - \frac{8,31415 \frac{\text{J}}{\text{molK}}}{0,8333 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}} \\
 &= 3,1626 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Die Werte der weiteren Messreihen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Werte die eine große Abweichung liefern werden hier in Klammern gesetzt und für die Berechnung des Mittelwertes nicht beachtet.

Tab.7: Tabelle der berechneten Van-der-Waals-Konstanten a und b

Messreihe	Binnendruck a [$\frac{\text{Pa}^2}{\text{mol}^2}$]	Kovolumen b [$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]
1	0,3155	$3,1626 \cdot 10^{-5}$
2	0,3521	$3,7132 \cdot 10^{-5}$
3	0,4274	$5,2813 \cdot 10^{-5}$
4	0,3791	$3,8532 \cdot 10^{-5}$
(5)	(0,6274)	$(9,3521 \cdot 10^{-5})$
(6)	(1,4559)	$(2,1207 \cdot 10^{-4})$
(7)	(2,6915)	$(3,7886 \cdot 10^{-4})$
Mittelwert	0,3685	$4,0026 \cdot 10^{-5}$

5.6 Kritische Parameter p_k , T_k , $V_{m,k}$

Durch das Einsetzen der berechneten Mittelwerte aus Tabelle 7 in Gleichung 9, 8 und 10 lassen sich die jeweiligen kritischen Parameter bestimmen.

$$\begin{aligned}
 T_k &= \frac{8 \cdot 0,3685 \frac{\text{Pa}^2}{\text{mol}^2}}{27 \cdot 8,31415 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot 4,0026 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \\
 &= 328,10 \text{ K} \\
 V_{m,k} &= 3 \cdot 4,0026 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 &= 0,00012 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \\
 p_k &= \frac{0,3685 \frac{\text{Pa}^2}{\text{mol}^2}}{27 \cdot \left(4,0026 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2} \\
 &= 8519014,28 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Da negative Werte für p_k und T_k bereits nach Definition dieser Parameter nicht sinnvoll sind, werden diese verworfen.

5.7 Durchmesser eines Teilchens im Gas

Das Volumen einer perfekten Kugel, was bei dem Gasteilchen als geometrischer Körper angenommen wird, berechnet sich mit der Formel:

$$V_{\text{Kugel}} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \quad (16)$$

Durch Einsetzen in die Gleichung des Kovolumens bei einem verdünnten Gas, Formel 4, kann der Durchmesser eines Teilchens bestimmt werden. $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ ist die Avogadrokonstante.

$$\begin{aligned}
 d &= \sqrt[3]{\frac{6b}{4\pi \cdot N_A}} \\
 &= \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 9,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{4\pi \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}}} \\
 &= 1,9808 \cdot 10^{-11} \text{ m} \\
 &= 19,808 \text{ pm}
 \end{aligned}$$

5.8 Isothermen

Trägt man die Drücke aller Messungen für eine Temperatur gegen die Werte für das molare Volumen auf, so erhält man ein p - V_m -Diagramm wie in Abbildung 4 dargestellt.

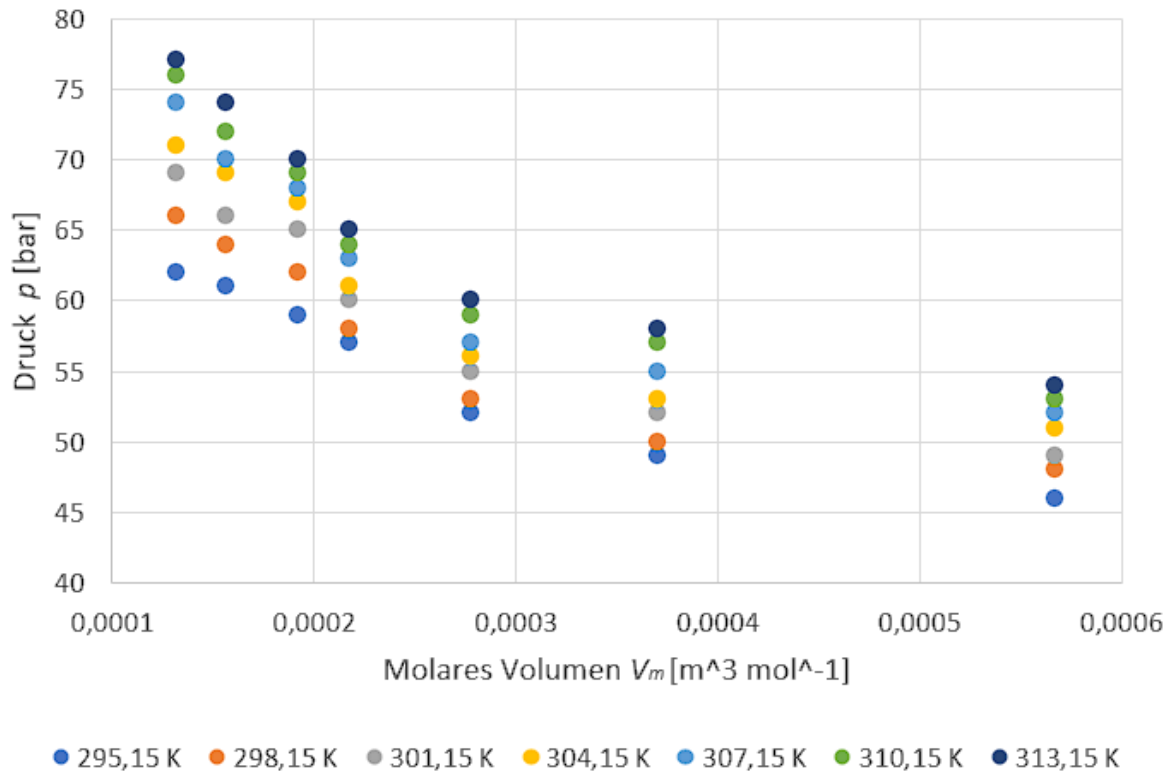


Abb.4: Isothermen im p - V_m -Diagramm

6 Fehler

Aufgrund von Ungenauigkeiten beim Ablesen des Druckes und des Wasserstandes, kann es zu einer gewissen Abweichung vom erwarteten Wert kommen, jedoch ist auch zu erwähnen, dass die letzten drei bis vier Messreihen mit dem Restvolumen an CO_2 in der CO_2 -Flasche gemessen wurden und es hier womöglich auch zu Abweichungen kam. Anhand des Alters der Versuchsgeräte kann diesen auch ein gewisser Anteil zum Gesamtfehler zugerechnet werden. Anhand der zuvor dargestellten Fehlerquellen, entstehen die auftretenden Abweichungen zu den Literaturwerten. Die Abweichung zu den Literaturwerten $V_{m,k} = 0,000183 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$, $T_k = 304,13 \text{ K}$ und $p_k = 7375000 \text{ Pa}$ sind mit $V_{m,k}(\text{Berechnet}) = 0,00012 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$, $T_k(\text{Berechnet}) = 328,10 \text{ K}$ und $p_k(\text{Berechnet}) = 8519014,28 \text{ Pa}$ unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlerquellen nicht all zu groß. Berechnet man die prozentuale

Abweichung, so ergibt sich für $V_{m,k}$:

$$\frac{0,000183 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - 0,00012 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{0,000183 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 0,3443 = 34,43\% \quad (17)$$

für T_k :

$$\frac{304,13\text{K} - 328,10\text{K}}{304,13\text{K}} = -0,0788 = -7,88\% \quad (18)$$

und für p_k :

$$\frac{7375000 \text{ Pa} - 8519014,28 \text{ Pa}}{7375000 \text{ Pa}} = -0,1551 = -15,51\% \quad (19)$$

7 Zusammenfassung

Im Versuch sollten für CO_2 die kritischen Daten, sowie der Teilchenradius ermittelt werden. Für die kritische Temperatur T_k ergibt sich ein Wert von 328,10 K, für das kritische molare Volumen $V_{m,k}$ ergibt sich $0,00012 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$. Für den kritischen Punkt p_k ergibt sich 8519014,28 Pa und für die Teilchenradien $d = 19,808 \text{ pm}$. Da die Gasflache leer wurde, bevor alle Messungen aufgenommen werden konnten, konnten die letzten beiden Messreihen nicht durchgeführt werden und wurden somit vernachlässigt.

8 Literatur

[1] Skript: Versuch KP Kritischer Punkt; Zuletzt aufgerufen: 24.07.2023