

Versuch 6: Zustandsgleichung reeller Gase

Team 2-11: Jascha Fricker, Benedict Brouwer

12. Juli 2022

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	2
3	Experimentelles Vorgehen	3
4	Ergebnisse	3
4.1	Stoffmenge	3
4.2	Isotherme	3
4.3	Kritischer Punkt	4
4.4	Dampfdruck	5
5	Diskussion	7
5.1	Isotherme	7
5.2	Kritischer Punkt	7
5.3	Dampfdruck	8
5.4	Fehler durch zu kleine Zeit zwischen den Messungen	8
6	Zusammenfassung	8

1 Einleitung

Dieser Versuch beschäftigt sich mit dem Verhalten von Gasen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Dabei wird nicht nur bei niedrigem Druck das gasförmige Verhalten untersucht, sondern auch bei hohem Druck der Übergang zur flüssigen Phase.

2 Theorie

Wenn bei niedrigem Druck die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen vernachlässigt werden kann, kann das Verhalten eines Gases sehr gut mit der idealen Gasgleichung

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ n &= \frac{pV}{RT} \end{aligned} \quad (1)$$

(Siehe [3, (1)]) beschrieben werden. So kann bei gegebenem Druck p , Temperatur T , Volumen V , Gaskonstanten R und die molare Stoffmenge n bestimmt werden.

Wenn hingegen die Wechselwirkung zwischen der Teilchen a mit dichtester Kugelpackung b berücksichtigt werden soll, gilt die Van der Waals Gleichung [3, (4)]:

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

Eine wichtiger Parameter eines Gases ist die kritische Temperatur T_{krit} , bei der Isothermen dieser Temperatur fallen Wendepunkt und Extrema der Gleichung zu einem Sattelpunkt zusammen. Mithilfe der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck können die Parameter

$$b = \frac{V_{krit}}{3n} \quad (3)$$

$$a = 27 \cdot \left(\frac{V_{krit}}{3n} \right)^2 \cdot p_{krit} \quad (4)$$

berechnet werden. Diese Van der Waals Gleichung beschreibt aber nur das Verhältnis von Druck und Volumen außerhalb des Koexistenzbereiches von Gas und Flüssigkeit. Für $T < T_{krit}$ gibt es bei der Isothermen diesen Bereich, wo sowohl Flüssigkeit als auch Gas vorliegen. Hier folgen die Messwerte nicht der Kurve, sondern ein konstanter Druck wird gehalten. Dieser wird als Dampfdruck p_d bezeichnet. Die Höhe dieser Geraden kann auch rechnerisch durch die Maxwell-Konstruktion bestimmt werden. Der Zusammenhang

zwischen Dampfdruck und Temperatur kann mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung [3, (9)] beschrieben werden.

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot (V_g - V_{fl})} \quad (5)$$

mit Verdampfungsenthalpie L , Gasvolumen V_g und Flüssigkeitsvolumen V_{fl} .

3 Experimentelles Vorgehen

In dem Messaufbau konnte das Volumen der Küvette, in dem das Gas Schwefelhexafluorid eingeschlossen wurde, verändert und gemessen werden. Die Temperatur wurde durch ein Wasserbad auf einer konstanten Temperatur gehalten und durch ein Thermometer gemessen. Der Druck in der Küvette wurde mithilfe eines Manometers gemessen.

4 Ergebnisse

4.1 Stoffmenge

Mithilfe der genauen Messreihe bei 50°C wurde die molare Stoffmenge $n = 2,622(15)$ mmol bestimmt. Dazu wurde im Graph 1 das Produkt von Volume und Druck gegen den Kehrwert des Volumens aufgetragen. Durch einen Fit einer Geraden konnte der Wert $p \cdot V = b$ für V_∞ bestimmt werden und mit der Funktion (1) die molare Masse berechnet werden. In gleicher Weise konnte bei Gruppe 3 aus der Messreihe bei 52,5°C eine molare Stoffmenge $n = 2,5813(6)$ mmol bestimmt werden. Leider hat die Gruppe 2 die Daten zur Bestimmung der Stoffmenge nicht angegeben, da aber die Stoffmenge im Vergleich zu Gruppe 3 ungefähr gleich ist, wird angenommen, dass auch bei Gruppe 2 eine vergleichbare Stoffmenge in der Küvette war.

4.2 Isotherme

Die Isotherme sind im Graphen 2 dargestellt, wobei der Druck gegen das Volumen aufgetragen wurde. Die Punkte an denen nur noch Gas bzw. Flüssigkeit vorhanden ist, wurden mit einem Kreis markiert. Als Unsicherheit wurde die Schrittweite des Thermometers ($\Delta T = 0,1^\circ\text{C} \Rightarrow u_t = 0,028^\circ\text{C}$) der Volumenmessung ($\Delta V = 0,05\text{mL} \Rightarrow u_v = 0,011\text{mL}$) und der Druckmessung ($\Delta p = 0,5\text{MPa} \Rightarrow u_p = 0,11\text{MPa}$) verwendet (Berechnung der Unsicherheiten mittels Dreiecks- bzw. Rechtecksverteilung) Die Bereiche in denen das Schwefelhexafluorid nur flüssig, gasförmig oder gemischt vorliegt, wurden mit verschiedenen Farben im Graphen 2 hervorgehoben.

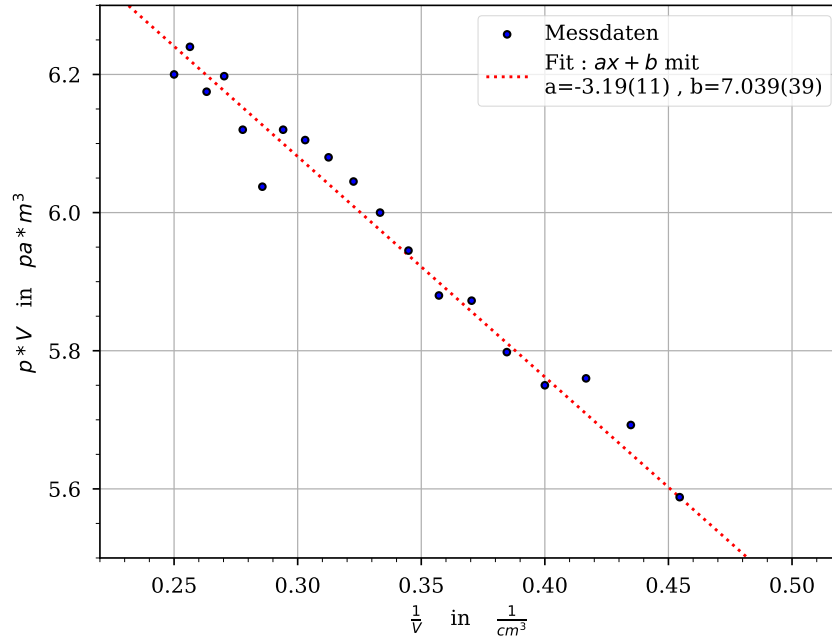


Abbildung 1: Bestimmung der molaren Stoffmenge n

4.3 Kritischer Punkt

Aus dem Graphen 2 kann anhand der Ausgleichsfunktion durch die Randbereiche der Phasen die kritische Temperatur T_{krit} , das kritische Volumen V_{krit} und der kritischen Druck p_{krit} bestimmt werden.

Messwerte
$p_{krit} = 3,51(25)\text{MPa}$
$V_{krit} = 265(75)\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\rho_{krit} = \frac{n \cdot M}{V} = 550(150)\text{kg m}^{-3}$
$a_{mol} = 0,7406(91) \frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2}$
$a_{Teilchen} = 2.0(1.1) * 10^{-48} \text{Pa m}^6$
$b_{mol} = 8.840(55) * 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$b_{Teilchen} = 1.46(41) * 10^{-28} \text{m}^3$

Tabelle 1: kritischer Punkt

Durch Gleichung 4 und 3 kann daraus der Wert von a_{mol} und b_{mol} bestimmt werden. Durch Teilen von a_{mol} und b_{mol} mit der Avogadrokonstante ergibt sich $a_{Teilchen}$ und $b_{Teilchen}$. Anhand des Parameter b_{mol} kann überlegt werden, dass $b_{Teilchen}$ sozusagen das Volumen der “Hülle” eines einzelnen Teilchens ist.

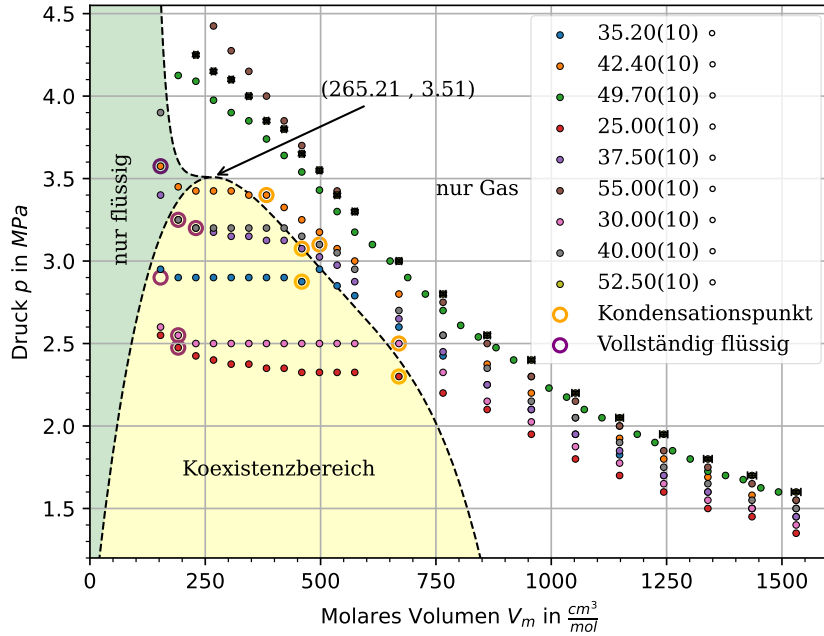


Abbildung 2: Isotherme bei verschiedenen Temperaturen

4.4 Dampfdruck

Der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen konnte durch die Höhe der geraden Teilbereiche der Isothermen in 2 bestimmt werden.

Der Zusammenhang von Dampfdruck p_d und der Temperatur T ist im Graph 3 dargestellt. Durch die gefittete Exponentialfunktion

$$p_d = c \cdot e^{-\frac{A}{T}}, \quad (6)$$

und deren Ableitung kann mit mit 5 die Verdampfungsenthalpie L bestimmt werden. Dabei wurde für die (logarithmische) Steigung A ein Wert von 2120(170)K bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Theorie- werte entammen aus [1]. In 4 wird die Verdampfungsenthalpie L verglichen mit Temperatur T dargestellt.

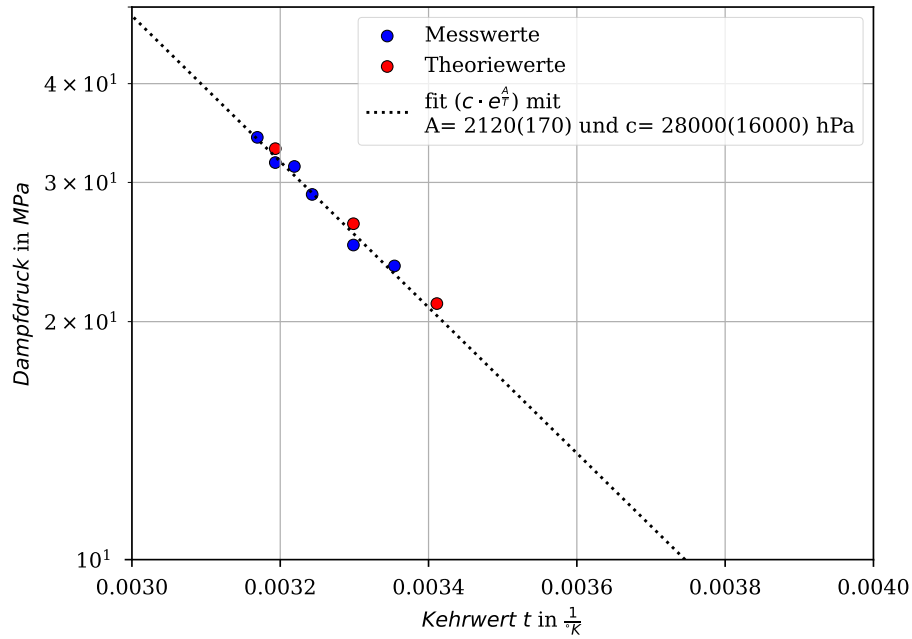


Abbildung 3: Dampfdruck

Temperatur	Dampfdruck	V_g	V_{fl}	Verdampfungsenthalpie L
298.1K	235.23 MPa	670 ml mol ⁻¹	190 ml mol ⁻¹	7974 J mol ⁻¹
303.1K	250.0 MPa	670 ml mol ⁻¹	190 ml mol ⁻¹	8335 J mol ⁻¹
308.3K	289.69 MPa	460 ml mol ⁻¹	150 ml mol ⁻¹	6077 J mol ⁻¹
310.6K	314.29 MPa	460 ml mol ⁻¹	190 ml mol ⁻¹	5726 J mol ⁻¹
313.1K	317.86 MPa	500 ml mol ⁻¹	230 ml mol ⁻¹	5745 J mol ⁻¹
315.5K	342.08 MPa	380 ml mol ⁻¹	150 ml mol ⁻¹	5259 J mol ⁻¹

Tabelle 2: Ergebnisse Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie

Anm: Die Werte wurden mit viel höheren Genauigkeit in die Rechnung übernommen und erst anschließend gerundet. Daher kommt die Diskrepanz

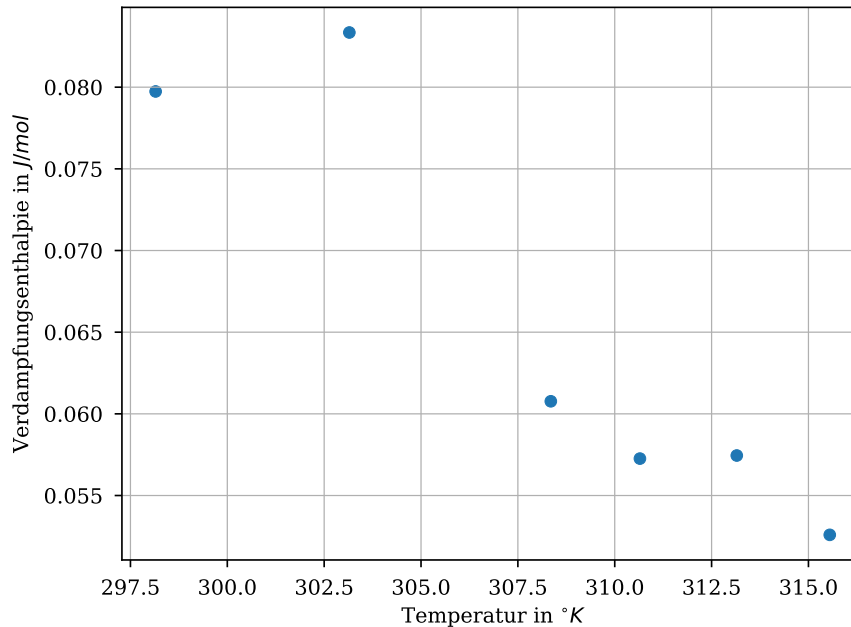


Abbildung 4: Verdampfungsenthalpie

5 Diskussion

5.1 Isotherme

In Graph 2 wurden die verschiedenen Isothermen der Gruppen aufgetragen, diese die Druck-Volumen Abhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Leider konnten die Isothermen nicht durch die Theoriefunktion gefittet werden, wir haben uns auch dagegen entschieden die Messpunkte zu verbinden, da so ein falscher Eindruck entstehen könnte. Die Daten zu den verschiedenen Phasenübergängen waren nicht genau, wie in 2 zu sehen. Auch kann es sein, dass manchmal nicht lang genug vor der Messung gewartet wurde, sodass sich die Temperatur nicht ausgeglichen hatte und falsche Messwerte abgelesen wurden. Diese Fehler schlagen sich natürlich auch auf die nachfolgenden Berechnungen der charakteristischen Werte aus. Da nicht bekannt ist wie die einzelnen Gruppen mit diesen Fehlerquellen umgegangen sind fällt es schwer diese Fehler einzuschätzen.

5.2 Kritischer Punkt

In Tabelle 1 werden die kritischen Werte für SF_6 aus der Literatur aufgelistet.

Literatur	
$T_{krit}SF_6 = 45,55^\circ\text{C}$	[1]
$p_{krit}SF_6 = 37,53\text{bar}$	[1]
$\rho_{krit}SF_6 = 735\text{kg m}^{-3}$	[1]
$a_{mol}SF_6 = 0,7857 \frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2}$	[2]
$b_{mol}SF_6 = 8.79 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	[2]

Temperatur in °C	Dampfdruck in bar
20 °C	2,108 MPa
30 °C	2,66 MPa
40 °C	3,31 MPa

Tabelle 3: Literaturwerte

Beachtet man die ungenaue Bestimmungsmethoden, sind die Messwerte vergleichsweise nah an an den Literaturwerten. Auch die Literaturwerte von a und b liegen im Konfidenzintervall der zugehörigen gemessenen bzw. berechneten Werte.

5.3 Dampfdruck

Wie im Graph 3 zu sehen liegen die Literaturwerte des Dampfdrucks relativ weit von den Messwerten. Bei der Verdampfungsenthalpie hingegen gibt es sehr große Sprünge im Graphen, und obwohl die Ausgleichsfunktion uns nicht bekannt ist, haben die berechneten Werte wahrscheinlich sehr große Fehler.

5.4 Fehler durch zu kleine Zeit zwischen den Messungen

Wenn das Volumen des Gases verkleinert bzw. vergrößert, dann erhitzt sich das Gas bzw. es kühlt ab. Da die Messungen jedoch bei konstanter Temperatur durchgeführt werden müssen, muss vor der nächsten Messung das Gas erst wieder vom Wasserbad abgekühlt bzw. erhitzt werden. Sonst verfälscht eine zu große bzw. kleine Temperatur die Messwerte.

6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Versuch alles in allem erfolgreich war. Sowohl die kritischen Punkte als auch die Parameter a und b sind mit den Literaturwerten vereinbar. Allerdings sind Werte des Dampfdrucks und damit zusammenhängend die Werte der Verdampfungsenthalpie von großen Fehlern behaftet.

Literatur

- [1] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung. *GESTIS SToffdatenbank, Eintrag Schwefelhexafluorid.*
- [2] W. M. Haynes. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2015.
- [3] Technische Universität München. Aufgabenstellung Zustandsgleichung reeller Gase (ZUS). <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap1/ZUS.pdf>, Februar 2021.