

Ausarbeitung Zustandsgleichung realer Gase

Beck Tobias, Matthäus Hirsch
2-14

31. März 2022

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	2
2	Gundlagen	2
3	Experimentelles Vorgehen	4
4	Auswertungen	5
4.1	Aufgabe 3	5
4.2	Aufgabe 4	6
4.3	Aufgabe 5	7
4.4	Aufgabe 6	7
4.5	Aufgabe 7	8
4.6	Aufgabe 8	9
4.7	Aufgabe 9	10
5	Literaturverzeichnis	10

1 Abstract

Diese Auswertung beschäftigt sich mit dem Verhalten von Schwefelhexafluorid bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drücken. Besondere Beachtung wird den Übergängen der Aggregatzustände geschenkt. Dabei wurden 10 Messreihen mit jeweils ca. 40 Werten herangezogen und sowohl Graphisch als auch mathematisch analysiert.

2 Grundlagen

Zum Beschreiben eines Gases wird häufig die Ideale Gasgleichung

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

verwendet. Diese verknüpft die Thermodynamischen Größen: p Druck, V Volumen und T Temperatur. n ist die molare Stoffmenge und R die universelle/allgemeine Gaskonstante. Als Annäherung funktioniert diese Gleichung gut, solange der Druck und die Temperatur keine extremen Werte annehmen oder das Gas zu nahe an die Grenze des Übergangs zur flüssigen Phase kommt. Jedoch müssen neben den eingeschränkten Bereichen vereinfachende Annahmen getroffen werden. Die Gasteilchen haben demnach kein Volumen und es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Diese Annahmen sind nicht korrekt, die Fehler können jedoch unter bestimmten Umständen ignoriert werden. Nicht jedoch, wenn wir die oben genannten Rahmenbedingungen verlassen. Dafür hat der Wissenschaftler Van-der-Waals 1873 die Gleichungen ergänzt, sodass die Van der Waals Gleichung(en)

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

bzw. leicht abgewandelt

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

entstand(en). Diese unterscheidet sich von der Idealen Gasgleichung durch das zusätzliche Ergänzen eines Gas eigenen Volumens (Van der Waals Konstante b) und der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen des Gases (Van der Waals Konstante a). Mit diesen Gleichungen lässt sich der Zustand eines Stoffes bei Volumen und Temperaturänderung exakter beschreiben, wobei besonders auch der Übergang von Flüssigkeit zu Gas in Betracht gezogen werden kann. Jedoch liefern auch diese Gleichungen im sogenannten Koexistenzbereich (hier existieren beide Phasen: Flüssig und Gasförmig) keine physikalisch richtige Lösung.

Wie die Abbildung 1 zeigt, stimmt hier der Graph der Rechnung (gestrichelte blaue Linie) nicht ganz mit der Realität (durchgezogene blaue Linie) überein. Das liegt daran, dass in diesem Bereich bei zunehmendem Druck mehr und

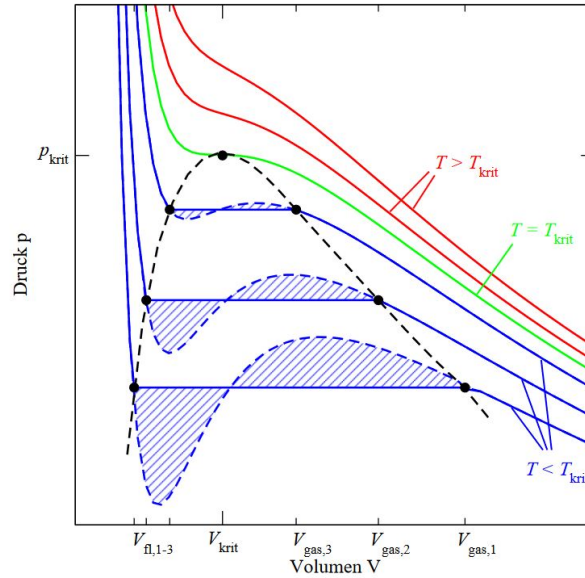


Abbildung 1: Van-der-Waals Isothermen

mehr Gas in Flüssigkeit umgewandelt wird, der Druck dadurch aber konstant bleibt (Gas nimmt bekanntlich mehr Volumen ein als Flüssigkeit). Dieser Fehler wird durch das Einzeichnen der sogenannten Maxwell-Konstruktion korrigiert. Der hier konstante Druck ist abhängig von der Temperatur und dem vorliegenden Stoff, und wird als Dampfdruck bezeichnet. Sobald der gesamte Stoff in Flüssigkeit umgewandelt wurde, kommt es zu einem steilen Anstieg nach der flachen Koexistenzphase, da die Flüssigkeit kaum kompressibel ist.

Wird zu der Temperatur der zugehörige Dampfdruck aufgetragen, spricht man auch von der Dampfdruckkurve. Die Steigung dieser hängt von der sogenannten molaren Verdampfungsenthalpie ab. Diese lässt sich mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot (V_g - V_{fl})} \quad (4)$$

berechnen.

Liegt der Stoff als reines Gas vor, nähert er sich bei steigendem Volumen und/oder fallender Temperatur der idealen Gasgleichung an, da hier die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen immer weiter abfallen und das Volumen der Gasmoleküle im Verhältnis zum Gesamtvolumen immer kleiner wird. Unser Experiment hatte das Ziel durch Messen der Übergänge des Stoffes von den Aggregatzuständen Gasförmig zu Flüssig sowie von Flüssig zu Gasförmig und des Drucks abhängig von Volumen und Temperatur die speziellen Eigenschaften von Schwefelhexafluorid zu messen. Dafür wurden die im folgenden beschriebenen Verfahren und Geräte verwendet.

3 Experimentelles Vorgehen

Dabei verwendeten wir ein Experiment mit dem folgenden Aufbau:

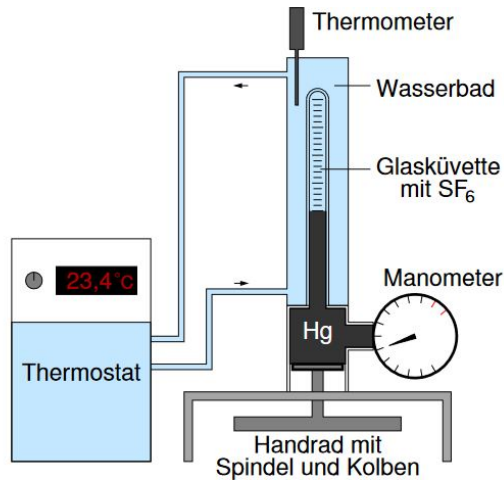


Abbildung 2: Versuchsaufbau

Herzstück ist eine dünne Glasküvette, in der sich eine bestimmte Menge Schwefelhexafluorid (SF_6) befindet. Diese ist durch Quecksilber (in flüssigem Zustand) abgeschlossen. Durch ein Handrad kann man den Druck auf das Quecksilber variieren. Die Ausdehnung und Kompression des Quecksilbers ändert dann das Volumen in der Glasküvette. In Folge dessen ändert sich auch der Druck des SF_6 , der durch ein Manometer abgelesen werden kann. Desweiteren ist die gesamte Glasküvette von einem mit Wasser gefüllten Plexiglasrohr umgeben. Ein Thermostat regelt die Temperatur des Wassers, welche für die verschiedenen Versuchsreihen variiert wird. Außerdem ist ein zusätzliches Thermometer im Einsatz um auch die Temperatur genau an der Glasküvette kontrollieren zu können. Für unsere Messungen haben wir die Apparatur 1 verwendet. In Kooperation mit den anderen Teams haben wir die Isothermen von SF_6 im Temperaturbereich von 25°C - 50°C jeweils in Abständen von 5°C gemessen. Zunächst haben wir das Thermostat eingestellt und gewartet, bis sich am Thermometer konstant die gewünschte Temperatur eingestellt hat. Dann begannen wir zunächst mit einem Volumen von 4ml in der Glasküvette. Bei 30°C und 40°C haben wir von 4ml bis 1,5ml jeweils alle 0,25ml den Druck des Schwefelhexafluorid gemessen und von da an alle 0,1ml bis der Druck $45 \cdot 10^5$ Pa erreichte. Bei einer Temperatur von 53°C haben wir dann Aufgabe 2 und 1 gleichzeitig bearbeitet, indem wir von 4ml bis 2ml in 0,1ml Schritten gemessen haben. Von 2ml bis 1,5ml wurden in 0,25ml Schritten und ab 1,5ml wieder in 0,1ml Schritten Messungen vorgenommen. All diese Messungen haben wir zuerst bei aufsteigendem Druck und dann auch bei absteigendem Druck durchgeführt. Zur Verarbeitung der Daten wurde jeweils der Mittelwert der beiden Daten verwendet.

4 Auswertungen

4.1 Aufgabe 3

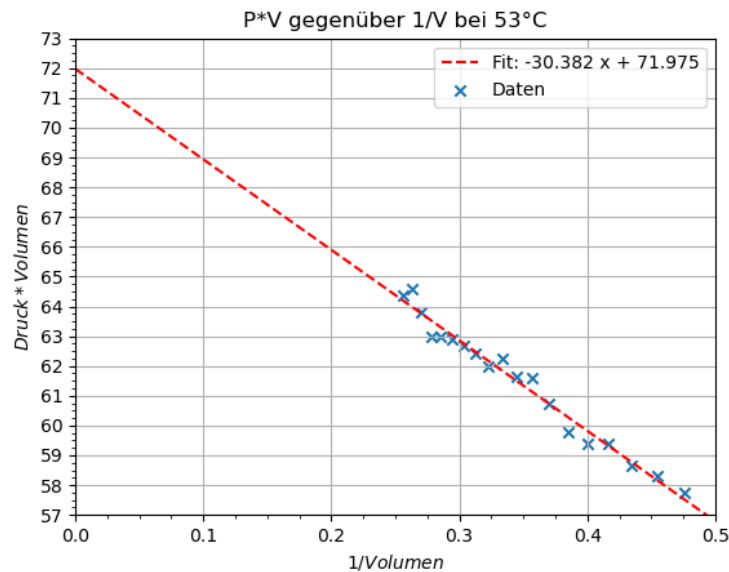


Abbildung 3: Berechnung von n

Zur Berechnung der Stoffmenge n , nutzen wir die Annahme, dass ein stark verdünntes Gas als ideal angenommen werden kann und, dass die ideale Gasgleichung Gleichung zutrifft. In Abbildung 2 ist $P \cdot V$ gegenüber $1/V$ aufgetragen. Lässt man, das Volumen gegen unendlich laufen und damit $1/V$ gegen 0, nähert man sich immer weiter einem idealen Gas an. Für dieses gilt Gleichung (1) und der Wert für $P \cdot V$ bei $1/V = 0$ (idealen Gas) lässt sich am Fit (lineare Annäherung) als 71,975 ablesen. Weil R und T bekannt sind, lässt sich auf n rückschließen. Somit ergibt sich für n der Wert: 0,0265mol.

4.2 Aufgabe 4

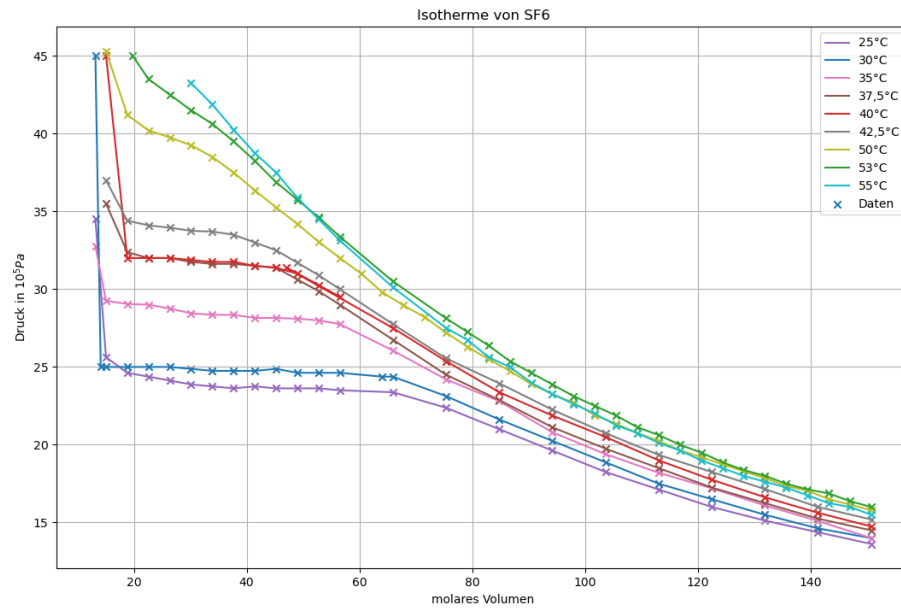


Abbildung 4: Isotherma von SF₆

In Abbildung 4 sind die Isotherme von Schwefelhexafluorid bei Temperaturen von 25-55 Grad Celsius abgebildet. Die Abbildung beinhaltet die Messergebnisse aller Gruppen, wir selbst haben die Messreihen für 30, 40 und 53 Grad Celsius vorgenommen. Auf Grund der großen Menge an Daten sind die Fehler jeweils durch die X-Symbole dargestellt.

4.3 Aufgabe 5

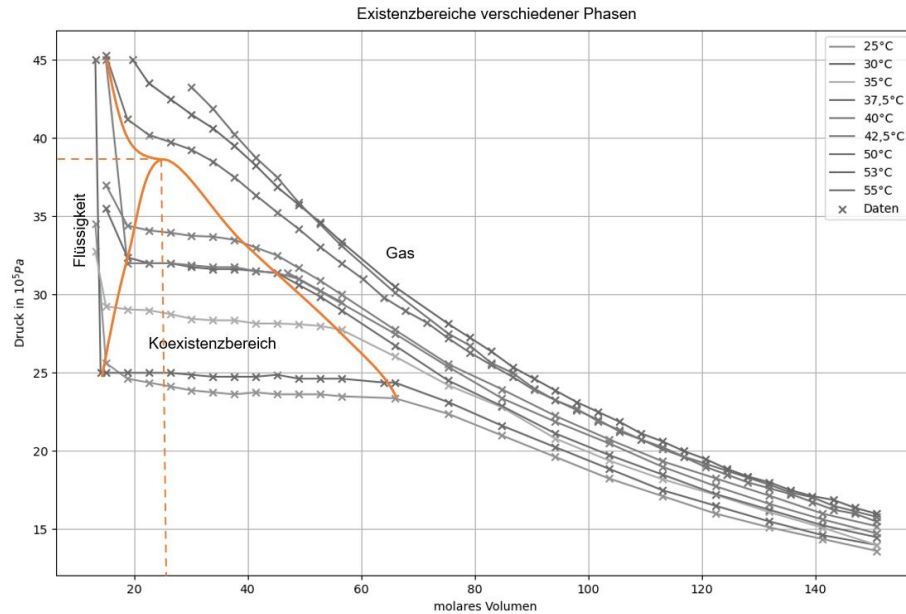


Abbildung 5: Aggregatzustandsdiagramm

Die Lage des kritischen Punktes ist (nach Literaturrecherche) ziemlich nah an der Isotherme für 45°C und einem Druck von ca. $38 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Leider fehlt uns genau die Messreihe für 45°C! Wir mussten die Kurve, die den Koexistenzbereich begrenzt, also an unsere beschränkten Daten anpassen, wodurch uns keine hohe Präzision möglich ist.

4.4 Aufgabe 6

Berechnung von a und b (Van der Waals Konstanten)

Durch Umstellen und Einsetzen der Van der Waals Gleichung (3) kommt man auf

$$b = \frac{V_m}{3} = \frac{RT_{krit}}{8p_{krit}} \quad (5)$$

als Gleichung für b und

$$a = \frac{27}{8} \cdot RT \cdot b \quad (6)$$

als Gleichung für a. Die gemessenen Werte sind

$$V_{krit} = 25 \text{ ml}, p_{krit} = 38 \cdot 10^5 \text{ Pa} \text{ und } T_{krit} = 46^\circ \text{C} = 319 \text{ K}.$$

Die Temperatur können wir nur grob aus dem Diagramm ablesen, da wir nur die Messreihen von 42,5°C und 50°C gegeben haben.

Dadurch kommen wir bei der Bestimmung für ein Mol auf

$$b = 87,1 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \text{ und } a = 0,778 \text{ Pa m}^6$$

Errechnet man die Größen a und b für ein Teilchen, so muss man zuerst Das molare Volumen durch die Anzahl der Teilchen pro mol teilen und erhält $V_{\text{Teilchen}} = 1,26 \cdot 10^{-27} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$. Durch Rechnung erhält man dann

$$b = 1,57 \cdot 10^{-28} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \text{ und } a = 1,4 \cdot 10^{-24} \text{ Pa m}^6.$$

Die Unsicherheiten bei dieser Rechnung entstehen durch die ungenaue Verwendung der universellen Gaskonstante (zwei Nachkommastellen), vor allem aber durch die ungenauen Messergebnisse. Gerade das Ablesen des kritischen Drucks und Volumens sind nicht präzise, da wir an dieser Stelle keine Messdaten besitzen und unsere Kurve an ungenaue Messdaten gefittet ist. So hat das Manometer eine Ungenauigkeit von maximal $0,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, da es sich um ein Klasse 1,0 Gerät handelt und auch das Thermometer hat eine angegebene Messungenauigkeit von 0,5°C. Zu diesen Messungenauigkeiten kommen auch noch die Ableseungenauigkeiten der Beobachter hinzu. So ist weder das Ablesen des Manometers, noch die hochpräzise Bestimmung des Volumens möglich.

4.5 Aufgabe 7

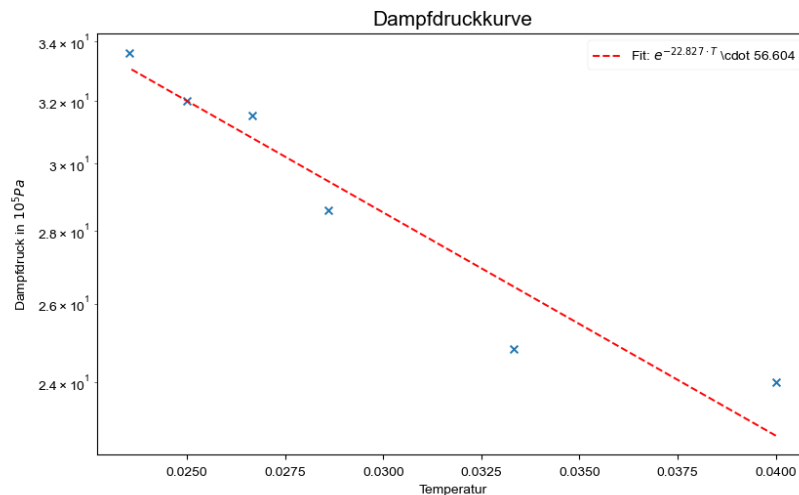


Abbildung 6: Dampfdruckdiagramm

Aus der Abbildung 5 lassen sich die Dampfdruckwerte in Abhängigkeit von der Temperatur ablesen. In Abbildung 6 sind diese auf einer logarithmischen Skala als Funktion des Kehrwerts der Temperatur aufgetragen. Die Datenpunkte lassen sich von

$$e^{-22,827 \cdot T} \cdot 56,606 \quad (7)$$

annähern.

Die Verdampfungsenthalpie ist beschrieben durch Gleichung (4). Stellt man diese um, erhält man

$$L = \frac{dp_d}{dT} \cdot T \cdot (V_g - V_{fl}) \quad (8)$$

zur Berechnung von der Verdampfungsenthalpie L. Diese wurde mit den Datenpunkten berechnet und in Abbildung 7 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

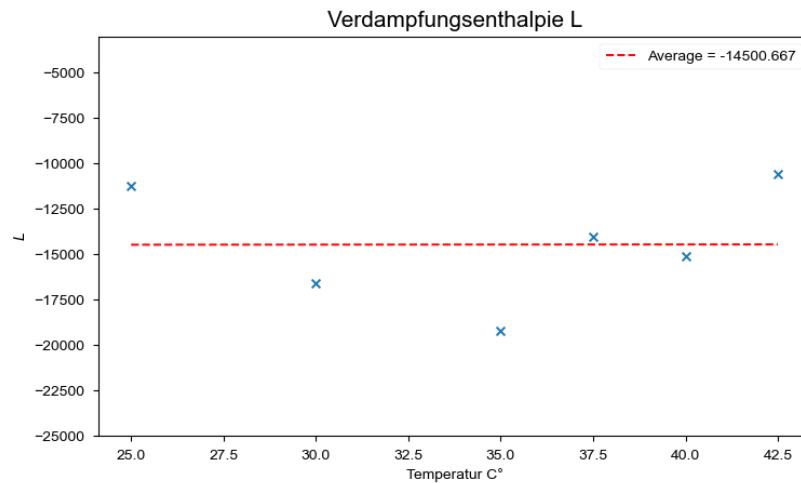


Abbildung 7: Berechnung von L

Die Messwerte haben hierbei eine sehr große Streuung, da das Ablesen des V_{fl} mit dem Versuchsaufbau nur ungenau möglich war. Dies war wegen der großen Skalaabstände relativ zu den Messwerten und des analogen Ablesens der Fall. Der Mittelwert der Messungen ist in der Grafik 7 auch aufgetragen.

4.6 Aufgabe 8

Die bei Aufgabe 6 aufgezählten Möglichkeiten für Fehler ließen vermuten, dass dieser Versuch keine hohe Präzision ermöglicht. Es ist aber wichtig zu berücksichtigen, dass es sich bei den Fehlern um maximal möglichen Fehler handelt und nicht zwingend um den tatsächlich gemachten Fehler. Das zeigt auch der Vergleich der

Van der Waals Konstanten mit Literaturwerten. So gibt die 95. Edition des Handbook of Chemistry ¹ den Wert für a mit "7,875 $\frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}$ " -an und den Wert für b mit "0,0879 $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$ ". Diese Werte liegen ziemlich nahe bei unseren Ergebnissen, sodass wir von einem Fehler von ca. 1 % ausgehen. Die von uns erhaltene Verdampfungsenthalpie L ist ungleich der von uns recherchierten Literaturwerte, der Grund dafür ist uns jedoch unbekannt.

4.7 Aufgabe 9

Die Veränderung des Volumens findet nur an einem Ende der sehr dünnen Glasküvette statt. Dadurch hat der Stoff zwar auf einmal mehr Raum, kann diesen jedoch nicht sofort ausfüllen. Kurz nach dem Verändern des Volumens hat sich also zwar unten der Druck bereits geändert, bis sich die Gasteilchen aber so verteilt haben, dass der Druck überall gleich ist dauert es ein wenig. Außerdem bewegen sich die Gasteilchen nicht in geraden Linien, um sich gleichmäßig im Raum zu verteilen, sondern unterliegen dabei ständig Kollisionen mit anderen Gasteilchen, so dass sie nicht auf direktem Weg Druck ausgleichen können. So dauert es einige Zeit bis sich die Moleküle gleichmäßig verteilt haben und der Druck überall gleich groß ist.

5 Literaturverzeichnis

1: W.M., Haynes, Handbook of Chemistry and Physics, Miami, CRC-Verlag, 2014-2015, S.6-56