

Versuch 6: Zustandsgleichung reeller Gase

Jascha Fricker, Benedict Brouwer

21. April 2022

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.

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	2
2	Experimentelles Vorgehen	3
3	Ergebnisse	3
3.1	Stoffmenge	3
3.2	Isotherme	3
3.3	Kritischer Punkt	3
3.4	Dampfdruck	4
4	Diskussion	7
4.1	Isotherme	7
4.2	Kritischer Punkt	7
4.3	Dampfdruck	8
4.4	Fehler durch zu kleine Zeit zwischen den Messungen	8
5	Zusammenfassung	8

1 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)]:

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

Diese Gleichung beschreibt auch den Phasenübergang von gasförmig zu flüssig bei niedrigen Temperaturen. Wenn man den Druck p gegen das Volumen bei konstanter Temperatur aufträgt, entsteht ein sogenannter Isotherm. Dieser hat bei niedrigen Temperaturen zwei Extrema und einen Wendepunkt. Eine wichtiger Parameter eines Gases ist die kritische Temperatur T_{krit} , bei der Isothermen dieser Temperatur fallen Wendepunkt und Extrema 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. Für $T < T_{krit}$ gibt es bei der Isothermen ein Bereich, wo die Messwerte nicht der Kurve folgen, sondern ein konstantes Wert entsteht. Dieser wird als Dampfdruck p_d bezeichnet. Hier liegen sowohl Flüssigkeit als auch Gas vor. 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} .

2 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.

3 Ergebnisse

3.1 Stoffmenge

Mithilfe der genauen Messreihe bei 50°C wurde durch einen Fit der Funktion 1 im Graph 1 die molare Stoffmenge $n = 0,002613(16)\text{mol}$ bestimmt. Diese molare Masse wurde für alle Messreihen benutzt.

3.2 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 ($\Delta p = 0,5\text{hPa} \Rightarrow u_p = 0,11\text{hPa}$) 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.

3.3 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
$p_{krit} = 3,51\text{MPa}$
$V_{krit} = 0,693\text{cm}^3$
$\rho_{krit} = \frac{n \cdot M}{V} = 551\text{kg m}^{-3}$
$a_{mol} = 0,7406(91) \frac{\text{Pam}^6}{\text{mol}^2}$
$a_{Teilchen} = 1.229(15) * 10^{-24} \frac{\text{Pam}^6}{\text{mol}^2}$
$b_{mol} = 8.840(55) * 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$b_{Teilchen} = 1.4679(90) * 10^{-28} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

Tabelle 1: kritischer Punkt

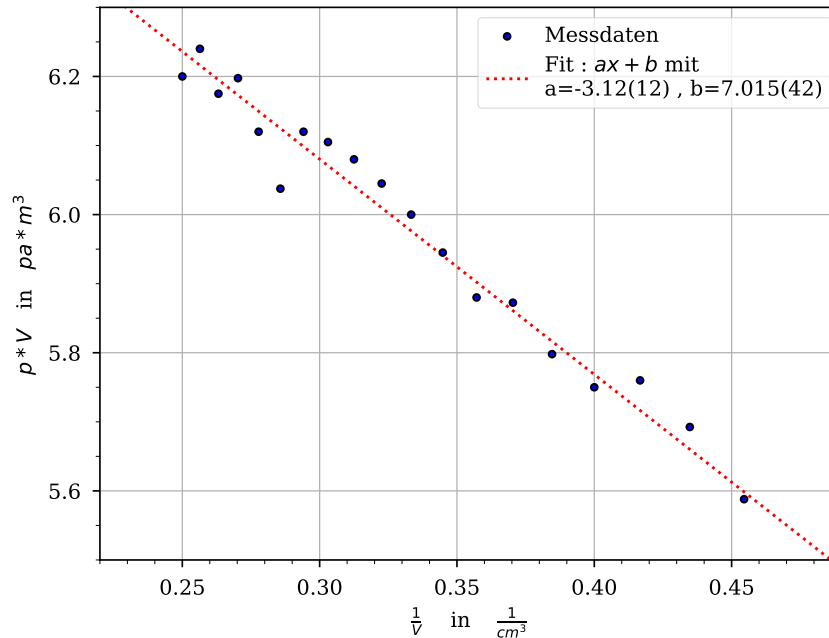


Abbildung 1: Bestimmung der molaren Stoffmenge n

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 ? sozusagen das Volumen der "Hülle eines einzelnen Teilchens ist.

3.4 Dampfdruck

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

Durch fitten des Verhältnisses zwischen p und T durch die Exponentialfunktion

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

welche im Graph 3 dargestellt ist, kann die Ableitung der Exponentialfunktion berechnet werden. So kann mit 5 die Verdampfungsenthalpie L bestimmt werden. Diese Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet. In 4 wird die Verdampfungsenthalpie L verglichen mit Temperatur T dargestellt.

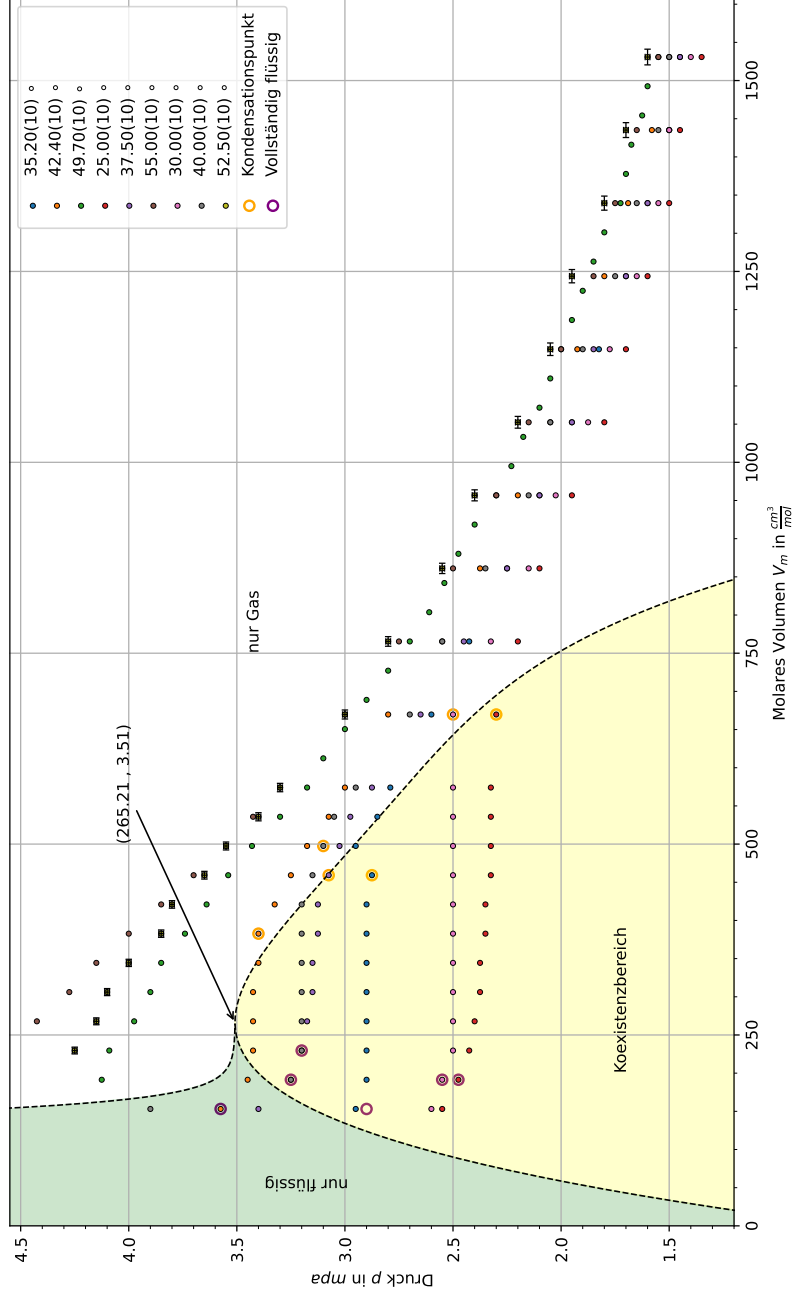


Abbildung 2: Isotherme bei verschiedenen Temperaturen

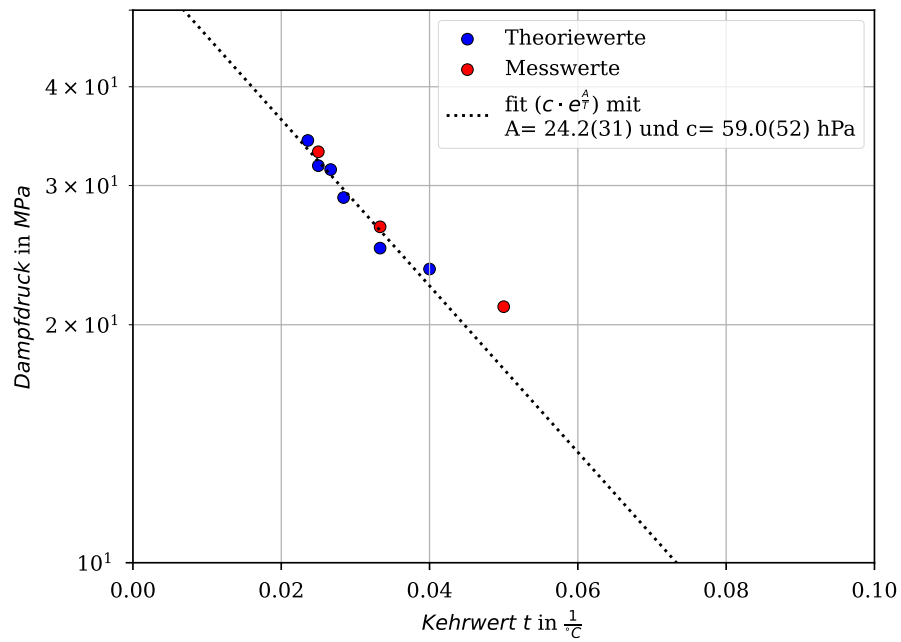


Abbildung 3: Dampfdruck

Temperatur	Dampfdruck	V_g	V_{fl}	Verdampfungsenthalpie L
25.0°C	23.5hPa	670ml mol ⁻¹	190ml mol ⁻¹	1038J mol ⁻¹
30.0°C	25.0hPa	670ml mol ⁻¹	190ml mol ⁻¹	1017J mol ⁻¹
35.2°C	29.0hPa	460ml mol ⁻¹	150ml mol ⁻¹	625J mol ⁻¹
37.5°C	31.4hPa	460ml mol ⁻¹	190ml mol ⁻¹	535J mol ⁻¹
40.0°C	31.8hPa	500ml mol ⁻¹	230ml mol ⁻¹	523J mol ⁻¹
42.4°C	34.2hPa	380ml mol ⁻¹	150ml mol ⁻¹	437J mol ⁻¹

Tabelle 2: Ergebnisse Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie

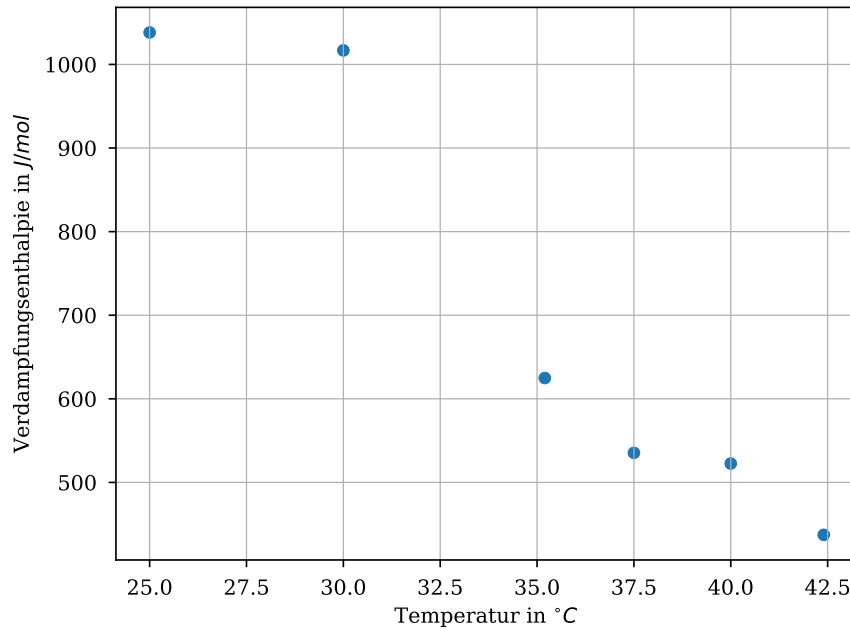


Abbildung 4: Verdampfungsenthalpie

4 Diskussion

4.1 Isotherme

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.

4.2 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]
$a_{mol}SF_6 = 0,7857\frac{\text{Pam}^6}{\text{mol}^2}$	[2]
$b_{mol} = 8.79 * 10^{-5}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	[2]

Temperatur in $^\circ\text{C}$	Dampfdruck in bar
20 $^\circ\text{C}$	2,108 MPa
30 $^\circ\text{C}$	2,66 MPa
40 $^\circ\text{C}$	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.

4.3 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.

4.4 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.

5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Versuch erfolgreich war. Sowohl die kritischen Punkte als auch die Parameter a und b sind mit den Literaturwerten vereinbar. Allerdings sind Werte des Dampfdrucks

Literatur

- [1] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung. *GESTIS SToffdatenbank, Eintrag Schwefelhexafluorid.*
- [2] Messner Industriegase GmbH. *Schwefelhexafluorid Datenumblatt.*
- [3] Technische Universität München. Aufgabenstellung Zustandsgleichung reeller Gase (ZUS). <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap1/ZUS.pdf>, Februar 2021.