



# PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

## **p-V-T-Verhalten eines Reinstoffs**

Gruppe 3.2 (BCUC4)

### **Teilnehmer:**

Roman-Luca Zank

|  |                 |
|--|-----------------|
| <b>Protokollführer:</b>                | Roman-Luca Zank |
| <b>Datum der Versuchsdurchführung:</b> | 04.06.2020      |
| <b>Abgabedatum:</b>                    | 19.06.2020      |
| <b>Status:</b>                         | Erstabgabe      |

Merseburg den 25. Juni 2020

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                    |           |
|----------|------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Versuchsziel</b> | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Versuchsdurchführung</b>        | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>Ergebnisse</b>                  | <b>4</b>  |
| <b>4</b> | <b>Fehlerbetrachtung</b>           | <b>9</b>  |
| <b>5</b> | <b>Diskussion der Ergebnisse</b>   | <b>9</b>  |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Fazit</b>   | <b>14</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>        | <b>15</b> |
|          | <b>Anhang</b>                      | <b>16</b> |

# 1 Einleitung und Versuchsziel

Im Praktikumsversuch „p-V-T-Verhalten eines Reinstoffs“ wird das Verhalten des reinen Probegases Schwefelhexafluorid  $\text{SF}_6$  unter isothermen Bedingungen untersucht. Das Gas wird über eine Volumenverkleinerung und eine Druckmessung in Messwerten charakterisiert. Diese ermöglichen Berechnungen der Stoffmenge in der Gasphase, sowie dessen molaren Volumina. Zudem werden aus den ermittelten Daten für Schwefelhexafluorid Isothermen eines Zustandsdiagramms dargestellt.

**Stoffmenge aus der idealen Gasgleichung:**

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ n &= \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \end{aligned} \quad (1)$$

**Molares Volumen:**

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2)$$

**Achsenabschnitt a und Anstieg b**

$$a = n(p = 0) \quad (3)$$

$$b = f'(p, n) \quad (4)$$

**Virialgleichung:**

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T + n \cdot B(T) \cdot p \\ p \cdot V_m &= R \cdot T + B(T) \cdot p \end{aligned} \quad (5)$$

**Van-der-Waals-Gleichung:**

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (6)$$

**Peng-Robinson-Gleichung:**

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m \cdot (V_m + b) + b \cdot (V_m - b)} \quad (7)$$

**Druckkorrektur durch die Hg-Säule:**

$$p = p_0 - h \cdot g \cdot \rho_{\text{Hg}} \quad (8)$$

## 2 Versuchsdurchführung

Am Arbeitsplatz zur Untersuchung des p-V-T-Verhaltens von Schwefelhexafluorid ist ein druckfester Messzylinder über einer Auffangwanne aufgestellt. Im Messzylinder selbst befindet sich der gasförmige, zu untersuchende Stoff. Am unteren Ende des Zylinders ist eine Quecksilbersäule zuerkennen, welche mittels Handrad reguliert werden kann um das Volumen im Messzylinder einzustellen. An der Apparatur ist zu dem ein Thermostat angeschlossen, welches die isothermen Betriebsbedingungen durch umströmen des Messzylinders mit Wasser, sicherstellen soll. Zur Überprüfung der konstanten Temperatur ist zusätzlich ein Flüssigkeitsthermometer angebracht worden. Zur Messung des Drucks ist unterhalb der Quecksilbersäule ein Manometer befestigt.

Für die eigentliche Versuchsdurchführung wird nun für verschiedene, über das Thermostat eingestellte und über das Thermometer überprüfte Temperaturen, der Druck im Messzylinder über verschiedene Volumina handschriftlich aufgenommen. Dabei war es zu beachten, dass bei der Durchführung ein Druck von über 50 bar zu vermeiden ist. Neben den aufgenommen Drücken werden ebenfalls die jeweiligen Volumina, sowie die Höhe der Quecksilbersäule zur Korrigierung des gemessenen Drucks durch das Manometer notiert. Die Verringerung des Volumens erfolgte während des Versuches hauptsächlich in 0,2 ml-Schritten und zum Ende hin jedoch in 0,1 ml-Schritten. Die Messreihen 1 bis 4 wurden für die Temperaturen 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K und 328,15 K durchgeführt.

Im Versuch ließ sich beobachten, dass mit Verringerung des Volumens der Druck im Messzylinder steigt. Jedoch steigt der Druck nicht einfach linear an, sondern verhält sich in verschiedenen Phasen der Volumenverringerng und je nach Temperatur unterschiedlich. Rein optisch sind für die Temperaturen der Messreihen 1 und 2 Phasenwechsel in vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand wahrzunehmen, welche ein Teil der Erklärung der aufgenommenen Druckdaten sein können. Weitere Ausführungen dazu sind unter dem folgendem Abschnitt 3 aufgeführt.

# 3 Ergebnisse

## Tabellen der Messreihen 1 bis 4

Tab. 1: Messwerte der Messreihe 1 für  $T = 303,15 \text{ K}$

| Nr. | $p_0$ [kPa] | $p$ [kPa] | $h$ [m] | $V$ [mL] | $n$ [kmol] | $V_m$ [ $\frac{\text{L}}{\text{kmol}}$ ] |
|-----|-------------|-----------|---------|----------|------------|--|
| 1   | 1726        | 1716      | 0,078   | 4,0      | 2,72E-06   | 0,87                                     |
| 2   | 1795        | 1783      | 0,087   | 3,8      | 2,68E-06   | 0,82                                     |
| 3   | 1876        | 1863      | 0,097   | 3,6      | 2,66E-06   | 0,78                                     |
| 4   | 1944        | 1923      | 0,109   | 3,4      | 2,60E-06   | 0,74                                     |
| 5   | 2036        | 2020      | 0,119   | 3,2      | 2,56E-06   | 0,69                                     |
| 6   | 2126        | 2109      | 0,129   | 3,0      | 2,51E-06   | 0,65                                     |
| 7   | 2213        | 2195      | 0,138   | 2,8      | 2,43E-06   | 0,61                                     |
| 8   | 2316        | 2296      | 0,149   | 2,6      | 2,36E-06   | 0,56                                     |
| 9   | 2427        | 2406      | 0,157   | 2,4      | 2,29E-06   | 0,52                                     |
| 10  | 2536        | 2513      | 0,170   | 2,2      | 2,19E-06   | 0,48                                     |
| 11  | 2643        | 2619      | 0,178   | 2        | 2,07E-06   | 0,43                                     |
| 12  | 2702        | 2677      | 0,190   | 1,8      | 1,91E-06   | 0,39                                     |
| 13  | 2707        | 2681      | 0,197   | 1,6      | 1,70E-06   | 0,35                                     |
| 14  | 2710        | 2682      | 0,210   | 1,4      | 1,48E-06   | 0,30                                     |
| 15  | 2713        | 2684      | 0,220   | 1,2      | 1,27E-06   | 0,26                                     |
| 16  | 2717        | 2686      | 0,231   | 1,0      | 1,06E-06   | 0,22                                     |
| 17  | 2730        | 2698      | 0,239   | 0,8      | 8,56E-07   | 0,17                                     |
| 18  | 2738        | 2705      | 0,245   | 0,7      | 7,51E-07   | 0,15                                     |
| 19  | 2755        | 2722      | 0,249   | 0,6      | 6,47E-07   | 0,13                                     |
| 20  | 2770        | 2736      | 0,255   | 0,5      | 5,42E-07   | 0,11                                     |
| 21  | 3517        | 3483      | 0,257   | 0,4      | 5,52E-07   | 0,09                                     |
| 22  | 4885        | 4850      | 0,262   | 0,35     | 6,73E-07   | 0,08                                     |

Tab. 2: Messwerte der Messreihe 2 für  $T = 313,15 \text{ K}$

| Nr. | $p_0$ [kPa] | $p$ [kPa] | $h$ [m] | $V$ [mL] | $n$ [kmol] | $V_m$ [ $\frac{\text{L}}{\text{kmol}}$ ] |
|-----|-------------|-----------|---------|----------|------------|--|
| 1   | 1820        | 1810      | 0,077   | 4,0      | 2,87E-06   | 0,87                                     |
| 2   | 1896        | 1884      | 0,087   | 3,8      | 2,84E-06   | 0,83                                     |
| 3   | 1979        | 1966      | 0,099   | 3,6      | 2,80E-06   | 0,78                                     |
| 4   | 2064        | 2050      | 0,108   | 3,4      | 2,76E-06   | 0,74                                     |
| 5   | 2163        | 2147      | 0,118   | 3,2      | 2,72E-06   | 0,70                                     |
| 6   | 2260        | 2243      | 0,129   | 3        | 2,66E-06   | 0,65                                     |
| 7   | 2364        | 2345      | 0,14    | 2,8      | 2,60E-06   | 0,61                                     |
| 8   | 2480        | 2460      | 0,149   | 2,6      | 2,53E-06   | 0,57                                     |
| 9   | 2607        | 2586      | 0,159   | 2,4      | 2,46E-06   | 0,52                                     |
| 10  | 2740        | 2718      | 0,168   | 2,2      | 2,37E-06   | 0,48                                     |
| 11  | 2884        | 2860      | 0,18    | 2        | 2,26E-06   | 0,44                                     |
| 12  | 3027        | 3002      | 0,19    | 1,8      | 2,14E-06   | 0,39                                     |
| 13  | 3173        | 3147      | 0,198   | 1,6      | 1,99E-06   | 0,35                                     |
| 14  | 3313        | 3285      | 0,209   | 1,4      | 1,82E-06   | 0,30                                     |
| 15  | 3388        | 3359      | 0,219   | 1,2      | 1,59E-06   | 0,26                                     |
| 16  | 3396        | 3365      | 0,232   | 1        | 1,33E-06   | 0,22                                     |
| 17  | 3400        | 3368      | 0,239   | 0,8      | 1,06E-06   | 0,17                                     |
| 18  | 3408        | 3376      | 0,242   | 0,7      | 9,37E-07   | 0,15                                     |
| 19  | 3419        | 3386      | 0,251   | 0,6      | 8,05E-07   | 0,13                                     |
| 20  | 3451        | 3417      | 0,255   | 0,5      | 6,77E-07   | 0,11                                     |
| 21  | 4725        | 4690      | 0,26    | 0,41     | 7,62E-07   | 0,09                                     |
| 22  | 4945        | 4910      | 0,261   | 0,4      | 7,79E-07   | 0,09                                     |

Tab. 3: Messwerte der Messreihe 3 für  $T = 323,15 \text{ K}$

| Nr. | $p_0$ [kPa] | $p$ [kPa] | $h$ [m] | $V$ [mL] | $n$ [kmol] | $V_m$ [ $\frac{\text{L}}{\text{kmol}}$ ] |
|-----|-------------|-----------|---------|----------|------------|--|
| 1   | 1911        | 1901      | 0,077   | 4,0      | 3,01E-06   | 0,87                                     |
| 2   | 1995        | 1983      | 0,088   | 3,8      | 2,99E-06   | 0,83                                     |
| 3   | 2084        | 2070      | 0,099   | 3,6      | 2,95E-06   | 0,78                                     |
| 4   | 2177        | 2162      | 0,11    | 3,4      | 2,91E-06   | 0,74                                     |
| 5   | 2281        | 2265      | 0,118   | 3,2      | 2,87E-06   | 0,70                                     |
| 6   | 2390        | 2372      | 0,129   | 3        | 2,82E-06   | 0,65                                     |
| 7   | 2507        | 2488      | 0,139   | 2,8      | 2,76E-06   | 0,61                                     |
| 8   | 2639        | 2619      | 0,148   | 2,6      | 2,70E-06   | 0,57                                     |
| 9   | 2780        | 2758      | 0,16    | 2,4      | 2,62E-06   | 0,52                                     |
| 10  | 2934        | 2911      | 0,167   | 2,2      | 2,54E-06   | 0,48                                     |
| 11  | 3099        | 3075      | 0,178   | 2        | 2,44E-06   | 0,44                                     |
| 12  | 3286        | 3260      | 0,189   | 1,8      | 2,32E-06   | 0,39                                     |
| 13  | 3478        | 3451      | 0,201   | 1,6      | 2,19E-06   | 0,35                                     |
| 14  | 3667        | 3638      | 0,212   | 1,4      | 2,02E-06   | 0,30                                     |
| 15  | 3864        | 3834      | 0,222   | 1,2      | 1,82E-06   | 0,26                                     |
| 16  | 4028        | 3997      | 0,23    | 1        | 1,58E-06   | 0,22                                     |
| 17  | 4150        | 4118      | 0,239   | 0,8      | 1,30E-06   | 0,17                                     |
| 18  | 4302        | 4268      | 0,25    | 0,6      | 1,01E-06   | 0,13                                     |
| 19  | 4807        | 4772      | 0,256   | 0,5      | 9,46E-07   | 0,11                                     |

Tab. 4: Messwerte der Messreihe 4 für  $T = 328,15 \text{ K}$

| Nr. | $p_0$ [kPa] | $p$ [kPa] | $h$ [m] | $V$ [mL] | $n$ [kmol] | $V_m$ [ $\frac{\text{L}}{\text{kmol}}$ ] |
|-----|-------------|-----------|---------|----------|------------|--|
| 1   | 1961        | 1950      | 0,077   | 4,0      | 3,09E-06   | 0,87                                     |
| 2   | 2043        | 2031      | 0,087   | 3,8      | 3,06E-06   | 0,83                                     |
| 3   | 2136        | 2122      | 0,098   | 3,6      | 3,03E-06   | 0,78                                     |
| 4   | 2232        | 2217      | 0,108   | 3,4      | 2,99E-06   | 0,74                                     |
| 5   | 2343        | 2327      | 0,119   | 3,2      | 2,95E-06   | 0,70                                     |
| 6   | 2457        | 2439      | 0,13    | 3        | 2,90E-06   | 0,65                                     |
| 7   | 2580        | 2561      | 0,138   | 2,8      | 2,84E-06   | 0,61                                     |
| 8   | 2716        | 2696      | 0,148   | 2,6      | 2,78E-06   | 0,57                                     |
| 9   | 2870        | 2848      | 0,159   | 2,4      | 2,71E-06   | 0,52                                     |
| 10  | 3034        | 3011      | 0,17    | 2,2      | 2,62E-06   | 0,48                                     |
| 11  | 3206        | 3181      | 0,18    | 2        | 2,52E-06   | 0,44                                     |
| 12  | 3406        | 3380      | 0,189   | 1,8      | 2,41E-06   | 0,39                                     |
| 13  | 3621        | 3594      | 0,199   | 1,6      | 2,28E-06   | 0,35                                     |
| 14  | 3848        | 3819      | 0,211   | 1,4      | 2,12E-06   | 0,30                                     |
| 15  | 4079        | 4049      | 0,22    | 1,2      | 1,92E-06   | 0,26                                     |
| 16  | 4302        | 4271      | 0,229   | 1        | 1,69E-06   | 0,22                                     |
| 17  | 4401        | 4369      | 0,236   | 0,9      | 1,56E-06   | 0,20                                     |
| 18  | 4509        | 4476      | 0,244   | 0,8      | 1,42E-06   | 0,17                                     |
| 19  | 4627        | 4593      | 0,248   | 0,7      | 1,27E-06   | 0,15                                     |
| 20  | 4834        | 4800      | 0,251   | 0,6      | 1,14E-06   | 0,13                                     |

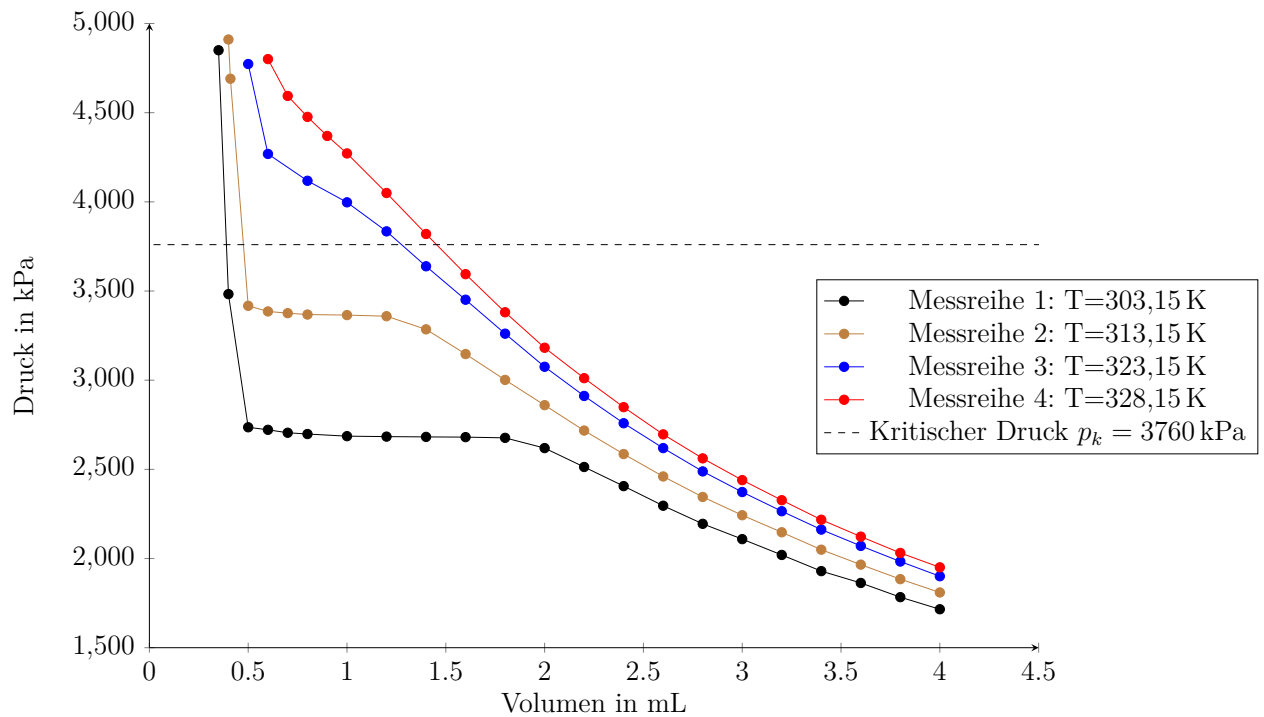


Abb. 1: Isothermen der Messreihen 1 bis 4 von  $\text{SF}_6$

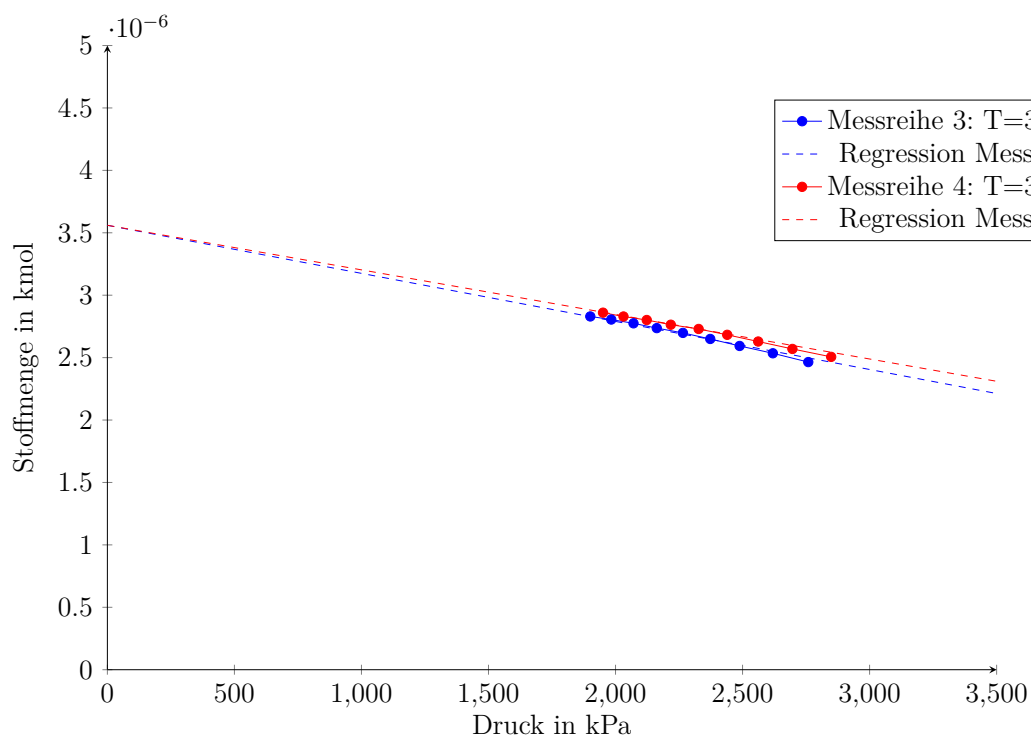


Abb. 2: Selektierte, berechnete Stoffmengen in Abhängigkeit vom Druck der überkritischen Messreihen 3 und 4 von  $\text{SF}_6$

In Abb. 1 sind die verschiedenen Isothermen der untersuchten Schwefelhexafluoridprobe dargestellt. Auffällig ist hierbei, dass alle Messreihen bei der Komprimierung linear bis leicht exponentiell ansteigen. Nach dieser Phase unterscheiden sich die Verhalten zwischen den ersten beiden und den letzten beiden Graphen der Messreihen. Die Messreihen 1 und 2, welche geringere Temperaturen aufweisen, verlaufen nach der 1. Phase des Anstiegs bei der Komprimierung nun konstant weiter. Die Messreihen 3 und 4 jedoch steigen weiter exponentiell an. Nach dem die Messreihen 1 und 2 während der Komprimierung eine konstante Phase beendet haben, folgt im letzten Schluss wiederum ein stark exponentieller Anstieg des Druckes.

Diese Zusammenhänge lassen sich mit den beobachteten Phasenwechseln der Messreihen 1 und 2, sowie der Betrachtung des kritischen Punktes von Hexafluorid erklären. Der kritische Punkt beschreibt in diesem Versuch die den kritischen Druck  $p_k$  eines realen Gases an welchem die Isotherme des Gases einen Sattelpunkt besitzt [1]. Ab diesem Punkt sind die flüssige und die gasförmige Phase eines Stoffes nicht mehr klar zu unterscheiden. Für Schwefelhexafluorid liegt dieser kritische Punkt bei 37,6 bar [2].

Das lässt sich auch mit aufgenommenen Messwerten bestätigen, da die Graphen lediglich über dem kritischen Druck keine konstanten Abschnitte aufzeigen. Das ist auch erklärbar, das über diesem Druck faktisch kein Phasenwechsel mehr stattfindet. Im Gegensatz zu den überkritischen Messreihen 3 und 4 weisen die unterkritischen Messreihen 1 und 2 jedoch diese konstanten Verläufe auf. Der Grund dafür lässt sich in den auftretenden Phasenwechsel dieser Messreihen erklären. So beschreiben diese Abschnitte des Verlaufes, dass jegliche Erhöhung des Gasdruckes zur Kondensation führt. Ein Teil dieser druckbestimmenden Teilchen wird durch diesen Vorgang jedoch der Gasphase entzogen. Der Druck im Messzylinder bleibt stabil. Verringert sich das Volumen im Messzylinder jedoch soweit, dass jegliche Gasteilchen kondensiert sind, so steigt der Druck im Messzylinder rapide, das Flüssigkeiten im Gegensatz zu Gasen nahezu inkompressibel sind.

In Abbildung 2 ist Stoffmenge in Abhängigkeit des Druckes über einen linearen Geradenausgleich der Viralgleichung dargestellt. In der dargestellten Abbildung sind die Messreihen 3 und 4 mit ihren jeweiligen Regressionen gezeigt. Es wurden hierfür Messwerte aussortiert, welche das Bestimmtheitsmaß massiv verändert habe, sprich große Abweichungen zum linearen Zusammenhang aufwiesen. Die Bestimmtheitsmaße weisen mit  $R^2 \approx 0,9984$  und  $R^2 \approx 0,9963$  annehmbare Abweichungen auf. Über den Achsenabschnitt  $a$  wird auf diese Weise die mittlere Stoffmenge beider Isothermen bestimmt.



## Regressionsgleichungen der überkritischen Messreihen 3 und 4

Messreihe 3:

$$n(p)_3 = -3,84 \cdot 10^{-10} \cdot p + 3,56 \cdot 10^{-6} \mid R^2 = 0,9984 \quad (9)$$

Messreihe 4:

$$n(p)_4 = -3,58 \cdot 10^{-10} \cdot p + 3,56 \cdot 10^{-6} \mid R^2 = 0,9963 \quad (10)$$

## Berechnung des korrigierten Druck $p$ aus $p_0$

$$\begin{aligned} p &= p_0 - h \cdot g \cdot \rho_{\text{Hg}} \\ &= 1820 \text{ kPa} - 0,077 \text{ m} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 13,6 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \\ &= \underline{1810 \text{ kPa}} \end{aligned} \quad (11)$$

## Berechnung der Stoffmenge $n$

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ n &= \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \\ &= \frac{1900 \text{ kPa} \cdot 4 \text{ mL}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 323,15 \text{ K}} \\ &= \underline{2,83 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}} \end{aligned} \quad (12)$$

## Berechnung des molaren Volumens $V_m$

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n} \\ &= \frac{4 \text{ mL}}{3,56 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}} \\ &= \underline{1,12 \frac{\text{L}}{\text{kmol}}} \end{aligned} \quad (13)$$

Tab. 5: Achsenabschnitt a bzw. Stoffmenge n und Anstieg b bestimmt aus den überkritischen Messreihen 3 und 4

| Kennwert | Messreihe 3   | Messreihe 4   | Mittelwert                        |
|----------|---|---|-----------------------------------|
| a        | $3,56 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}$                     | $3,56 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}$                     | $3,56 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}$ |
| b        | $-3,84 \cdot 10^{-10} \frac{\text{kmol}}{\text{kPa}}$ | $-3,58 \cdot 10^{-10} \frac{\text{kmol}}{\text{kPa}}$ | -                                 |

## 4 Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen bei diesem Versuch beschränken sich hauptsächlich auf die Messeinrichtungen und das Thermostat am Versuchsstand. Da der Druck elektrisch gemessen wurde ist es möglich, dass das Messgerät sensitiv auf Temperaturen reagiert. Auch das Thermostat könnte Schwankungen in der Temperaturregelung unterliegen, welche selbst über die analoge Temperaturmessung nicht erfasst wurden. Diese möglichen Fehlerquellen sind vermutlich jedoch minimal in Bezug auf die Ablesefehler, welche durch simple Parallaxenfehler beim Ablesen des Volumens oder beim Verrutschen des Lineals zur Messung der Quecksilbersäule. Abhilfe für die möglichen Messfehler mit Lineal könnte ein angeklebtes Maßband schaffen oder eventuell die Fixierung des Lineals mit Kabelbindern.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

- a) *Eine Gas- und eine Flüssigkeitsphase eines Einstoffsystems stehen während des Verdampfens und der Verflüssigung miteinander im Gleichgewicht. Wie werden der dazugehörige Druck und die dazugehörige Temperatur bezeichnet?*

Die dazugehörige Temperatur wird kritische Temperatur  $T_k$  genannt und der dazugehörige Druck beschreibt den kritischen Druck  $p_k$ .

- b) *Welche Einheit hat der Virialkoeffizient in den Gleichungen 3a und 3b? Und welche Form der Virialgleichung ist noch gebräuchlich in der Anwendung?*

$$p[\text{bar}] \cdot V[\text{m}^3] = n[\text{mol}] \cdot R \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T[\text{K}] + n[\text{mol}] \cdot B(T) \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \cdot p[\text{bar}]$$

Ebenfalls gebräuchliche Form der Virialgleichung: Leiden-Form

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

- c) *Stellen Sie dar, warum die Van-der-Waals-Gleichung den kubischen Zustandsgleichungen zugeordnet wird.*

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

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

$$p \cdot V_m^3 - p \cdot b \cdot V_m^2 + a \cdot V_m - a \cdot b - R \cdot T \cdot V_m^2 = 0 \quad (: p)$$

$$V_m^3 - \left( b + \frac{R \cdot T}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} \cdot V_m - \frac{a \cdot b}{p} = 0 \quad (14)$$

- d) Was ist unter dem kritischen Punkt und was unter dem Tripelpunkt eines thermodynamischen Stoffsystems zu verstehen? Zeichnen Sie beide Punkte in ein  $p$ - $T$ -Zustandsdiagramm für das System Wasser ein.

Der kritische Punkt beschreibt den kritischen Druck  $p_k$ , die kritische Temperatur  $T_k$  bzw. das kritische Volumen  $V_k$  eines realen Gases an welchem die Isotherme/Isochore/Isobare des Gases einen Sattelpunkt besitzt [1]. Ab diesem Punkt sind die flüssige und die gasförmige Phase eines Stoffes nicht mehr klar zu unterscheiden. Für Wasser liegt dieser kritische Punkt bei 221 bar bzw. 374 °C [1, 3]. Der Tripelpunkt hingegen bezeichnet den Punkt eines Einstoffsystems, an dem drei Phasen (gasförmig, flüssig, fest) im Gleichgewicht zueinanderstehen und beobachtbar sind.

Der Tripelpunkt des Wassers beträgt 273,16 K bei 611 Pa [4].

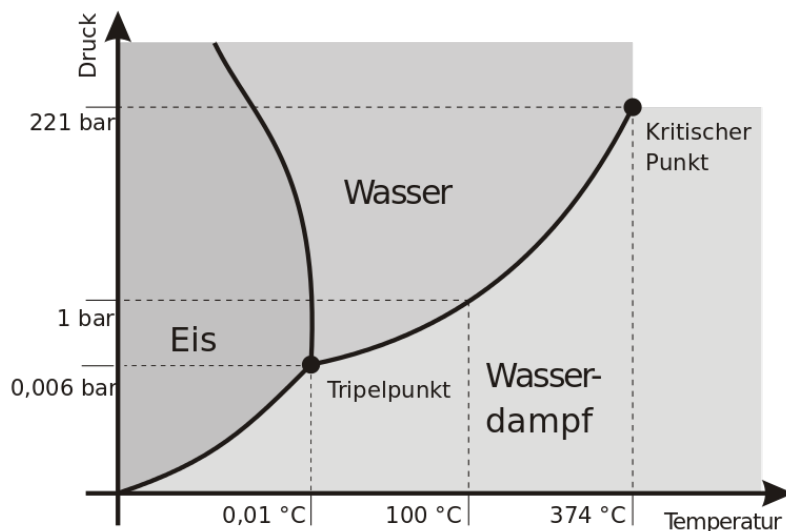


Abb. 3:  $p$ - $T$ -Zustandsdiagramm von Wasser [3]

- e) Was sind reduzierte thermodynamische Größen und in welchem Zusammenhang stehen diese zum Korrespondenzprinzip und zu generalisierten Zustandsgleichungen?

#### Reduzierte Größen:

Als reduzierte, thermodynamische Größen bezeichnet man definierte Größen, welche das Verhältnis der jeweiligen thermodynamischen Größe zu ihrem kritischen Wert darstellen [5].

$$\vartheta = \frac{T}{T_k} \quad (15)$$

$$\pi = \frac{p}{p_k} \quad (16)$$

$$\varphi = \frac{V}{V_k} \quad (17)$$

Das Korrespondenzprinzip beschreibt dabei ein bestimmtes Verhältnis zu einer alten Theorie, wie der ursprünglichen VAN-DER-WAALS-Gleichung und einer neueren Theorie, wie zum Beispiel der angepassten VAN-DER-WAALS-Gleichung mit reduzierten, thermodynamischen Größen (siehe (18),(19)).

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (18)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3 \cdot \varphi - 1) = 8 \cdot \vartheta \quad (19)$$

Mit der neueren Theorie wird kein Widerspruch zur alten Theorie ausgedrückt. Jedoch beschreibt die ältere Theorie dabei lediglich einen eingeschränkteren Gültigkeitsbereich, als es die neue, erweiterte Theorie kann.

- f) *Warum kann vom Manometerstand einer Flüssiggas-Druckflasche nicht auf ihren Füllstand geschlossen werden? Wie wird hier typischerweise der Füllstand überprüft?*

Allein über den Druck lässt sich die Füllmenge des Gases in der Druckflasche nicht bestimmen, da der Druck des Gases eine Funktion der Temperatur darstellt. Den Füllstand Flasche sollte man aus diesem Grund über die Masse bestimmen. Dafür wird jedoch auch das Leergewicht der Gasflasche benötigt.

- g) *Übertragen Sie ihre experimentell aufgenommene Druck-, Temperatur-, Volumen- und Höhenwerte in ein Datenauswerte-Programm, z.B. Excel. Führen Sie die Druckkorrektur aus und bestimmen Sie die Stoffmenge n gemäß Abschnitt 5.2.*

siehe Abschnitt 3

- h) *Erstellen und beschreiben Sie ein  $(pV/R \cdot T)$ -p-Zustandsdiagramm und ein p-Vm-Zustandsdiagramm mit allen von Ihnen experimentell aufgenommenen Isothermen.*

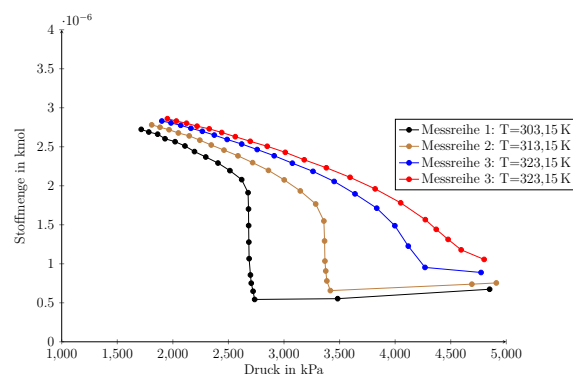


Abb. 4: Berechnete Stoffmengen in Abhängigkeit vom Druck der Messreihen 1 bis 4 von  $\text{SF}_6$

In Abb. 4 sind die berechneten Stoffmengen über den vorherrschenden Druck aufgetragen. Zu sehen ist, dass die überkritischen Messreihen 3 und 4 einen deutlicher ausgeprägten, linearen Verlauf aufweisen, als die unterkritischen Messreihen 1 und 2. Zudem nähern sich die überkritischen Messreihen deutlich stärker aneinander an, als es die unterkritischen Messreihen in ihrem Verlauf zeigen.

Grund für diese unterschiedlichen Verläufe der Graphen lässt sich wiederholt über die Phasenübergänge erklären, bei welchen in den Messreihen 1 und 2 isobare Verläufe erkennbar sind (mehr dazu unter Abschnitt 3).

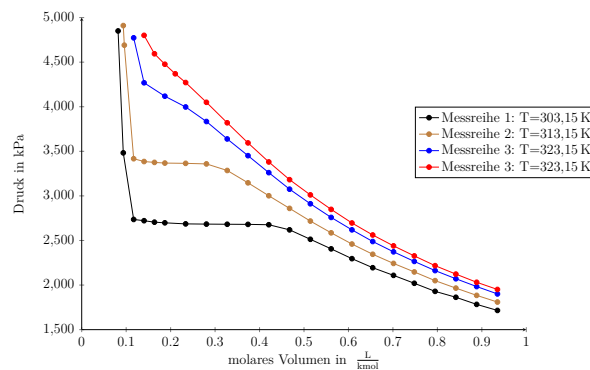


Abb. 5: Druck in Abhängigkeit vom molaren Volumen der Messreihen 1 bis 4 von  $\text{SF}_6$

In Abb. 5 ist der Druck in Abhängigkeit vom molaren Volumen aufgetragen. Der Verlauf der Graphen lässt sich hierbei analog auf die schon beschriebene Abb. 1 beziehen. Der Unterschied beider Darstellungen lässt sich auf die Normierung des Volumens auf die berechnete Stoffmenge erklären.

- i) Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizient  $B$  mit Hilfe des aus Gleichung 10 erhaltenen Geradenanstiegs  $b$  und dem unter Kapitel 5.2 ermittelten Wert der Stoffmenge. Vergleichen Sie den berechneten Virialkoeffizienten  $B$  mit Literaturwerten.

$$\begin{aligned}
 p \cdot V_m &= R \cdot T + B(T) \cdot p \\
 \frac{p \cdot V}{R \cdot T} &= n + \frac{B(T) \cdot p \cdot n}{R \cdot T} = a + b \cdot p \\
 a + b \cdot p &= n + \frac{B(T) \cdot p \cdot n}{R \cdot T} \\
 b &= \frac{n}{p} + \frac{B(T) \cdot n}{R \cdot T} - \frac{a}{p} \quad (\text{a=n}) \\
 b &= \frac{B(T) \cdot n}{R \cdot T} \\
 B(T) &= \frac{b \cdot R \cdot T}{n} \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$B(T) = \frac{b \cdot R \cdot T}{n}$$

$$B(323,15 \text{ K}) = \frac{-3,84 \frac{\text{kmol}}{\text{kPa}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 303,15 \text{ K}}{4,28 \cdot 10^{-6} \text{ kmol}} = \underline{\underline{-289 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}} \quad (21)$$

Tab. 6: experimentell ermittelte Virialkoeffizienten der Messreihen 3 und 4 gegenübergestellt mit Literaturwerte [6]

| M3:<br>$T = 323,15 \text{ K}$         | M4:<br>$T = 328,15 \text{ K}$         | Literaturwert<br>300 K                | Literaturwert<br>350 K                |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $-289 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ | $-274 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ | $-275 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ | $-190 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ |

Die Virialkoeffizienten der Messreihen 3 und 4 wichen zum Teil ziemlich stark von den Literaturwerten [6] ab. Zwar ist die Tendenz, dass mit steigender Temperatur der Wert für den Virialkoeffizient sinkt zu erkennen, jedoch erscheinen die in den Werten selbst vergleichsweise hoch. Grund hierfür könnten Messungenauigkeiten für die Höhe  $h$  in der Druckkorrektur sein (siehe Abschnitt 4).

- j) *Vergleichen Sie die experimentellen Werte mit theoretisch berechneten Berechnungsergebnissen der CEOS-van-der-Waals und CEOS-PENG-ROBINSON Gleichung aus dem PC-Softwareprogramm ZUST.*

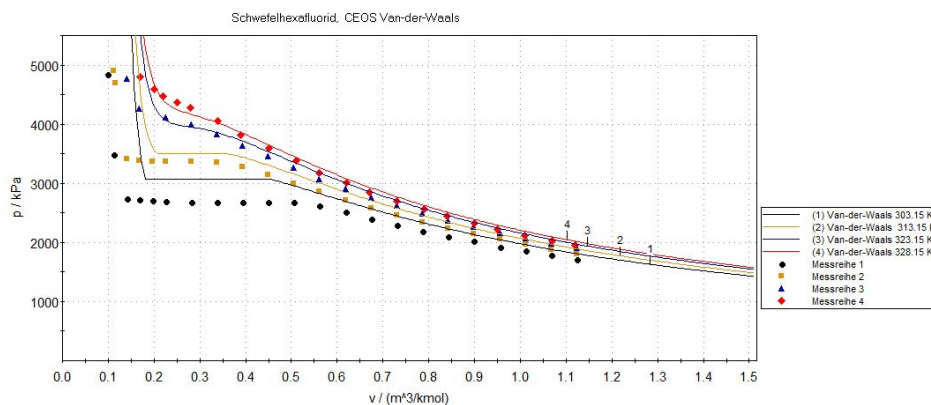


Abb. 6: Messdaten mit CEOS-VAN-DER-WAALS-Dampfdruckkurven

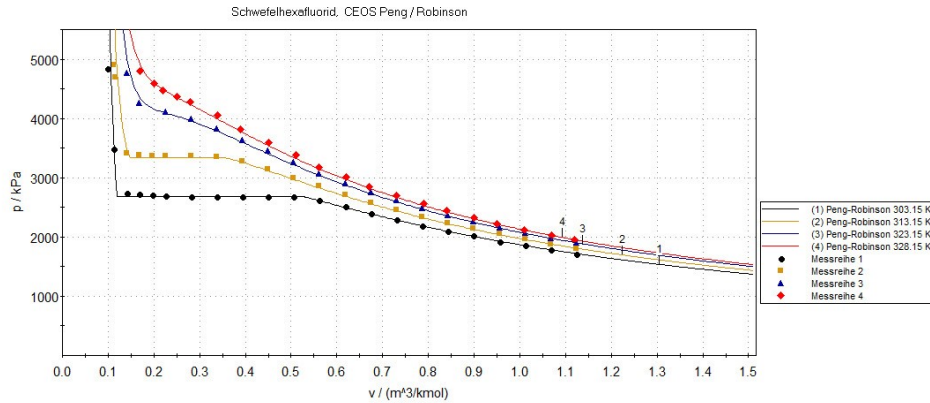


Abb. 7: Messdaten mit CEOS-PENG-ROBINSON-Dampfdruckkurven

In Abb. 6 und Abb. 7 sind aufgenommen Messdaten Druck und molare Volumen gegeneinander aufgetragen. Weiterhin sind in den dargestellten Diagrammen Dampfdruckkurven zwei verschiedener Berechnungsmodell eingezeichnet, welche mit dem Programm ZUST berechnet wurden [7]. Verwendet wurden die Berechnungsmodelle für die VAN-DER-WAALS-Gleichung (Abb. 6) und der PENG-ROBINSON-Gleichung (Abb. 7).

Im Vergleich der beiden Graphen sieht man sofort, dass die PENG-ROBINSON-Gleichung deutlich besser die aufgenommen Messdaten der Temperaturbereiche erfasst, als es die VAN-DER-WAALS-Gleichung kann. Die VAN-DER-WAALS-Gleichung scheint lediglich im bei den überkritischen Isothermen mit der PENG-ROBINSON- Gleichung mithalten zu können. Das erklärt sich vermutlich aus dem Zusammenhang heraus, dass sich die VAN-DER-WAALS-Gleichung näher aus dem idealen Gasgesetz ableitet als die PENG-ROBINSON-Gleichung. So erklärt sich, dass die VAN-DER-WAALS-Gleichung die Messdaten erst unter „idealeren“ Bedingungen ihren Gültigkeitsbereich ausbildet. Diese „idealeren“ Bedingungen werden dabei durch höhere Temperaturen , kleinere Drücke und große Volumina ausgedrückt.

Müssten man also bestimmte Verläufe von  $\text{SF}_6$ -Isothermen voraussagen, so erscheint die PENG-ROBINSON-Gleichung als qualitativ hochwertiger.

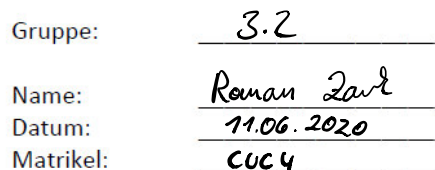
## 6 Zusammenfassung und Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die aufgenommenen Messwerte durch die PENG-ROBINSON-Graphen bestätigen lassen konnten und lediglich die Berechnung der Virialkoeffizienten stärkere Abweichungen zu den Literaturwerten aufweist. Die Messdaten geben jedoch Aufschluss über das Grundverständnis in Bezug auf Zustandsdiagrammen, sowie deren besondere Punkte und Abschnitte. Eine weitere Betrachtung mit Berechnungsmodellen könnte angebracht sein. Weitere Literatur für die Virialkoeffizienten der Messreihen 3 und 4 könnten ebenfalls angebracht sein und in eine Neubewertung einfließen.

# Literatur

- [1] FOTH, Hans-Jochen: *kritischer Punkt*. Thieme Gruppe, 2006 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-02216>
- [2] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Schwefelhexafluorid*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Schwefelhexafluorid&oldid=200819719>, Abruf: 2020-06-18
- [3] WIKIPEDIA (Hrsg.): *p-T-Diagramm*. Version: 2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=P-T-Diagramm&oldid=193659865>, Abruf: 2020-06-18
- [4] FOTH, Hans-Jochen: *Tripelpunkt*. Thieme Gruppe, 2006 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-20-03055>
- [5] FOTH, Hans-Jochen: *kritische Größen*. Thieme Gruppe, 2008 <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-02209>
- [6] LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 75. ed. Boca Raton : CRC Press, 1994. – ISBN 978-0-8493-0475-0
- [7] HOCHSCHULE MERSEBURG: *ZUST*. Version: 06.05.2020. [http://physchem.hs-merseburg.de/info\\_ZUST.htm](http://physchem.hs-merseburg.de/info_ZUST.htm), Abruf: 2020-06-19





Name: Roman Zavr  
Datum: 11.06.2020  
Matrikel: CUC4

|         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| $T_1/K$ | $T_2/K$ | $T_3/K$ | $T_4/K$ |
| 303,15  | 313,15  | 323,15  | 328,15  |

[illegible]