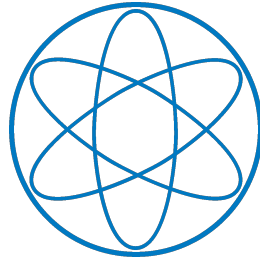


Anfängerpraktikum Teil 1

(Mechanik und Thermodynamik)

Zustandsgleichung realer Gase



Kurs 3, Gruppe 5, Team 14:

Michael Labenbacher

Nina Miller

Fakultät für Physik
Technische Universität München

1. Einleitung	1
2. Beschreibung der verwendeten Methoden	1
3. Experimentelles Vorgehen	3
4. Auswertung	4
4.1. Ermittlung der Stoffmenge	4
4.2. Bestimmung vom Kovolumen und Binnendruck	6
4.3. Berechnung der Verdampfungsenthalpie	9
5. Zusammenfassung	10
Anhang	12
A. Fehlerrechnung	12
A.1. Stoffmenge	12
A.2. Van der Waals-Koeffizienten	12
A.3. Verdampfungsenthalpie	13
B. Literaturverzeichnis	15

Mittwoch 21. März, 2018

1. Einleitung

Der Inhalt dieses Experiments ist die Ermittlung der Stoffmenge n eines Gases über $p(V)$ -Kennlinien, den sogenannten Isothermen, was bedeutet, dass die Temperatur T vor und nach der Zustandsänderung konstant ist. Im weiteren Verlauf kann aus diesen Kennlinien auf das Kovolumen b und den Binnendruck a geschlossen werden, um die sich daraus ergebenden Van-der-Waals-Isothermen mit den gemessenen in Relation setzen zu können. Im letzten Kapitel ist die Verdampfungsenthalpie L in Abhängigkeit von T zu ermitteln, also die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Flüssigkeit vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Die Grundlagen zur „Zustandsgleichung realer Gase“ aus der Anleitung [1] werden als vorausgesetzt angesehen.

2. Beschreibung der verwendeten Methoden

Zur Aufnahme der Isothermen wird bei konstanter Temperatur der Druck p durch eine Volumenänderung variiert. Im ersten Abschnitt muss dabei bei hoher, vorgegebener konstanter Temperatur $T > T_{\text{Krit}}$ und großem Volumen $V > 2 \text{ ml}$ die $p(V)$ -Kennlinie aufgezeichnet werden. Der Hintergrundgedanke dabei ist, dass sich die Isothermen bei großen Volumen und Temperaturen immer mehr einer „Hyperbel“ annähern und mit guter Näherung die Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = N \cdot k_B \cdot T \quad (2.1)$$

verwendet werden kann, um im Anschluss daraus die Stoffmenge berechnen zu können. Dabei ist $R = 8.314\,462\,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ die allgemeine Gaskonstante, $k_B = 1.380\,648\,8 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante und N die Teilchenanzahl, wobei Unsicherheiten der Konstanten vernachlässigt werden können. Ebenso ist der Zusammenhang

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (2.2)$$

gegeben. Daraus ergibt sich, dass für ein Gas mit großem V , das Eigenvolumen vernachlässigt werden kann und bei hohen Temperaturen (ideales Gas) sich

$$n = \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} pV}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

ergibt. Im Gegensatz zur extensiven Größe V gibt es noch die intensive, das sogenannte molare Volumen, deren Zusammenhang über

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{V}{n} \quad (2.4)$$

beschrieben wird.

Van der Waals-Gleichung

In der Natur existieren nur unter gewissen Einschränkungen ideale Gase, was dazu führt, dass man die [Gleichung 2.1](#) zu

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R \cdot T \quad (2.5)$$

„verbessern“ kann. Dabei handelt es sich um die, von der Größe des Systems unabhängige Van der Waals-Gleichung. Das Volumen V der idealen Gasgleichung wird „angepasst“, indem es um einen gewissen Betrag, dem Kovolumen b multipliziert mit der Stoffmenge n , verringert wird. Zur Berücksichtigung der Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wird dabei der Binnendruck a eingeführt, der den effektiven Druck im Gas „erhöht“.

Wenn im $p(V)$ -Diagramm die Isothermen Maximum, Minimum und Wendepunkt zusammenfallen, so wird dieser als der kritische Punkt bezeichnet und es ergeben sich die Zusammenhänge

$$V_{mKrit} = 3 \cdot b \quad p_{Krit} = \frac{a}{27b^2} \quad (2.6)$$

mit denen auf die Koeffizienten a und b geschlossen werden kann.

Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie

Erfolgt ein Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase bzw. umgekehrt, so stagniert in diesem sogenannten Koexistenzbereich der Druck. Dieser wird als Dampfdruck p_d bezeichnet und ist abhängig von der Temperatur, wobei der Verlauf $p_d(T)$ als Dampfdruckkurve bezeichnet wird. In dem in den nachfolgenden Abschnitten behandelten Messbereichen lässt sich der Dampfdruck mit

$$p_d \propto e^{\frac{-A}{T}} \quad (2.7)$$

annähern. Die Ableitung des Dampfdruckes nach der Temperatur ergibt

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot (V_g - V_{fl})} \quad (2.8)$$

die Clausius-Clapeyron-Gleichung. L stellt dabei die Verdampfungsenthalpie, V_g das bei der Temperatur T vorliegende Volumen, bei dem die rein gasförmige Phase in den Koexistenzbereich mündet bzw. umgekehrt und V_{fl} das analoge für die rein flüssige Phase. Mit [2.7](#) und [2.8](#) folgt mit

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{A}{T^2} \cdot e^{\frac{-A}{T}} = \frac{A}{T^2} \cdot p_d = \frac{L}{T(V_g - V_{fl})}$$

die Gleichung

$$L = p_d \frac{A}{T} (V_g - V_{fl}) \quad (2.9)$$

zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie.

3. Experimentelles Vorgehen

Zu Beginn der Versuche wurden den drei Gruppen, vorliegende Ausarbeitung von Nummer 2, jeweils drei Temperaturwerte zugeteilt. Die Temperaturen, welche unserer Gruppe zugeteilt wurden, betrugen 30 °C, 42.5 °C und 50 °C. Am Ende erfolgt ein Austausch der Daten.¹

Tabelle 3.1.: Temperaturen der einzelnen Gruppen

Gruppe	\bar{T} °C
1	25.0, 40.0, 47.5
2	30.0, 42.5, 50.0
3	35.0, 45.0, 55.0

Mit dem Thermostat kann die Temperatur jeweils so eingestellt werden, dass die geforderte Temperatur im Wasserbad, welche mit Hilfe eines Thermometers (P 300W) erfasst wird. Daraufhin kann die Aufnahme der Isothermen begonnen werden, indem bei größtem Volumen 4 ml im Bereich von 4 bis 1.5 ml in Schrittweite 0.5 ml gemessen wird und ab 1.5 ml verkleinert man die Messweite auf 0.1 ml. Der maximal Druck der dabei in der Glasküvette, gefüllt mit Schwefelhexafluorid SF_6 und Quecksilber Hg, auftreten darf beträgt 45 bar. Dieser „Grenzwert“ lieferte auch das minimale messbare Volumen. Die Veränderung des Volumens erfolgte mit einem Handrad, indem das Quecksilber Hg dadurch weiter nach oben gedrückt wird, wie in der [Abbildung 3.1](#) ersichtlich ist.

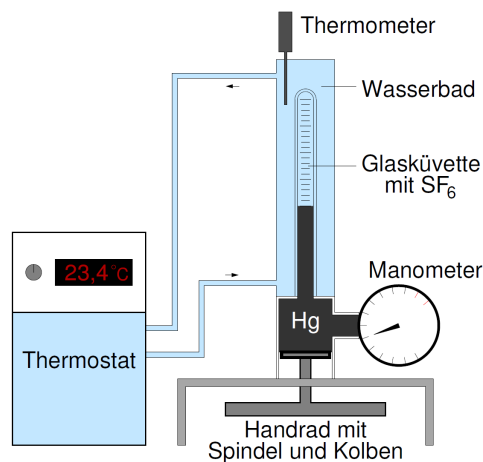


Abbildung 3.1.: Versuchsaufbau [1]

¹Angemerkt sei hier, dass die Auswertung und Diskussion der anderen $p(V)$ -Linien in den jeweiligen Ausarbeitungen zu finden sind und hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

Der Druck im zu messenden Schwefelhexafluorid und somit auf das Quecksilber kann über ein Manometer (WIKA 2633661 Kl. 1,0) erfasst werden. Die geforderten Kennlinien sollen sowohl bei Volumenverminderung, als auch bei -steigerung aufgezeichnet werden, wobei darauf geachtet werden soll, wann das Gas seinen Aggregatzustand ändert. Nach jeder Volumenänderung muss darauf Acht gegeben werden, dass das Ablesen der Messwerte, erst nach dem das thermische Gleichgewicht wieder erlangt wurde, erfolgt.

Bei der jeweils höchsten Temperatur ist die Schrittweite im gesamten Messbereich auf 0.1 ml herab zu setzen, damit die Stoffmenge des Gases mit [Gleichung 2.3](#) berechnet werden kann.

Bei den Messvorgängen ist zu beachten, dass das Volumen nur langsam verändert wird und im Anschluss immer gewartet werden muss, bis dass sich im Fluorid das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Vor allem kann man im Koexistenzbereich mittels einer Lupe den Wechsel des Aggregatzustandes, in Form von Kondensation/Verdampfung erkennen. Ebenso werden, wie in der Anleitung [1] empfohlen, vor der Ablesung des Drucks am Manometer, durch ein paar Mal leichtes Anklopfen, kleine Druckunterschiede ausgeglichen.

4. Auswertung

4.1. Ermittlung der Stoffmenge

Bei $50^\circ\text{C} > T_{\text{Krit}}$ wurde die Isotherme in 0.1 ml-Schritten aufgezeichnet und kann nun für große Volumen $V \geq 2 \text{ ml}$ zur Auswertung als ideales Gas genähert werden. Durch Auftragen vom Produkt $p \cdot V$ über den Kehrwert des Volumens ergibt sich die [Abbildung 4.1](#), wobei sich ein sich linearer Verlauf der Messwerte zeigt und die Annäherung plausibel erscheinen lässt. Dabei wurde für den Druck jeweils der Mittelwert der beiden Messvorgänge, zunehmendes bzw. abnehmendes Volumen verwendet. (Fehlerbalken und gewichtete Regression)

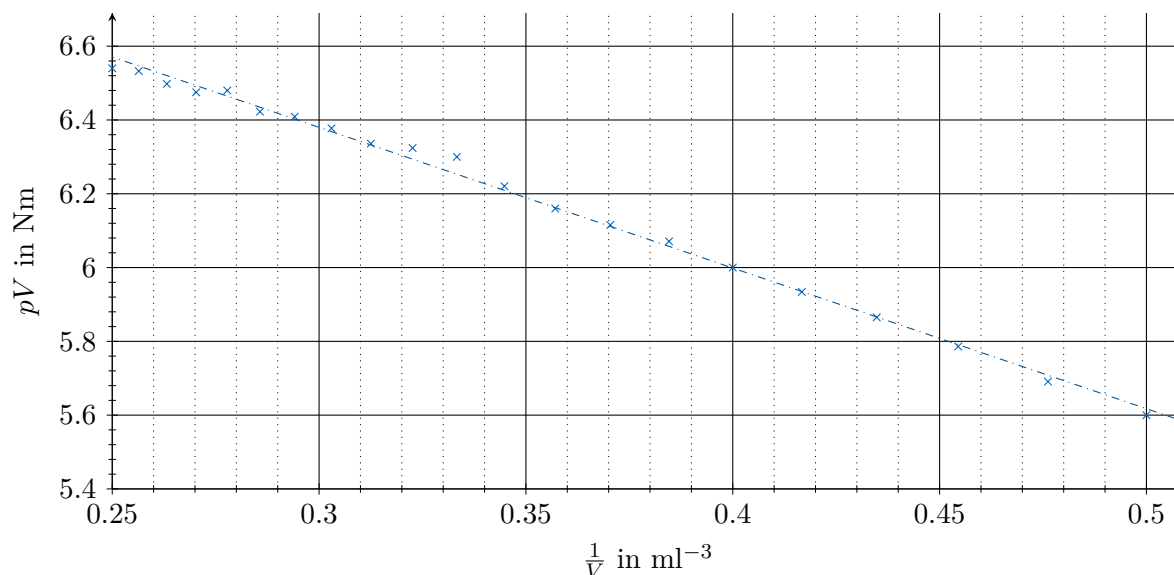


Abbildung 4.1.: Lineare Regression von $p(V)$ über $\frac{1}{V}$

Die Steigung der Gerade beträgt mit Unsicherheit $a_1 = (-3.81 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$ und der y-Achsen Schnittpunkt $a_0 = (7.52 \pm 0.02) \text{ m}^3 \text{ Pa}$. Die Extrapolation von $1/V \rightarrow 0$ liefert mit Gleichung 2.3 und $a_0 = \lim_{V \rightarrow \infty} pV$ die Stoffmenge

$$n = (2.800 \pm 0.016) \text{ mmol}$$

Die Unsicherheiten entstehen dabei durch getrennte statistische und systematische Fehlerfortpflanzung im Kapitel A.1. Auf Grund der Genauigkeitsklasse 1,0 des Messgeräts ist die Druckmessung mit einem systematischen Fehler von 1 % bis zum Vollausschlag von 60 bar behaftet, also $\Delta \bar{p}_{\text{syst}} = 0.6 \text{ bar}$. Die Fehleichung der Volumenskala auf der Glasküvette wird auf $\Delta \bar{V}_{\text{syst}} = 0.01 \text{ ml}$ geschätzt und auf Grund des verwendeten Temperaturmessgeräts ergibt sich durch die Genauigkeit ein systematischer Fehler von $\Delta \bar{T}_{\text{syst}} = 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Des Weiteren liegt eine statistische Abweichungen durch Ableseungenauigkeiten von $\Delta \bar{V}_{\text{stat}} = 0.03 \text{ ml}$ geschätzt durch Skalierungsgrößen der Skala vor und durch die Auflösung der Temperaturmessung ergibt sich $\Delta \bar{T}_{\text{stat}} = 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Durch analoges Auswerten ergaben sich für die einzelnen Gruppen die Werte in Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1.: Stoffmengen der einzelnen Gruppen

Gruppe	\bar{n} mmol	$\Delta \bar{n}$ mmol
1	2.76	0.019
2	2.80	0.016
3	2.48	0.015

Diskussion

Zu bemerken ist, dass sich in allen drei Glasküvetten unterschiedliche Stoffmengen befinden, da es sich um „verschiedene“ Messaufbauten handelt und sich so fast nichts über die Abweichungen zwischen den Gruppen sagen lässt. Des Weiteren entstehen Abweichungen zueinander, durch das Ablesen des Volumens. Durch kapillare Effekte kommt es dazu, dass sich eine konvexe bzw. konkave Oberfläche des Quecksilbers entwickelt und deshalb bietet es sich an, den Wert an der Kante zu verwenden und im Anschluss eine Mittlung durch zu führen. Über die Ablesemethoden der anderen Gruppen lassen sich für uns keine Aussagen treffen. Allgemein kann über die Methoden der anderen Gruppen hier nichts erläutert werden und sind den dementsprechenden Arbeiten zu entnehmen.

Ebenso erwähnenswert sind die leichten, bei uns aufgetretenen Temperaturschwankungen von $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, was auf die Auflösung des Messgeräts und den statistischen Schwankungen zurück zu führen ist.

4.2. Bestimmung vom Kovolumen und Binnendruck

Die [Abbildung 4.2](#) zeigt die gemessenen Isothermen bei den gegebenen Temperaturen. Dabei wurden wieder die aufgetragenen Drücke durch Mittlung der zunehmenden und abnehmenden Messwerte berechnet. Mit Hilfe der [Gleichung 2.4](#) kann dabei für jeden Versuchsaufbau der Gruppen das Volumen in eine intensive Zustandsgröße, dem molaren Volumen, umgerechnet werden, damit ein, von Systemen unterschiedlicher Größe, möglich ist. Die schwarz markierten Messpunkte mit Unsicherheiten, die analog zum vorherigen Kapitel auf die systematischen Abweichungen der Messgeräte, sowie den statistisch geschätzten Ablesefehlern zurück zu führen sind, kennzeichnen den Bereich innerhalb dem der Aggregatzustand wechselt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Werte der Gruppe 3 nur bedingt berücksichtigt werden, was im Laufe des Kapitels erläutert wird.

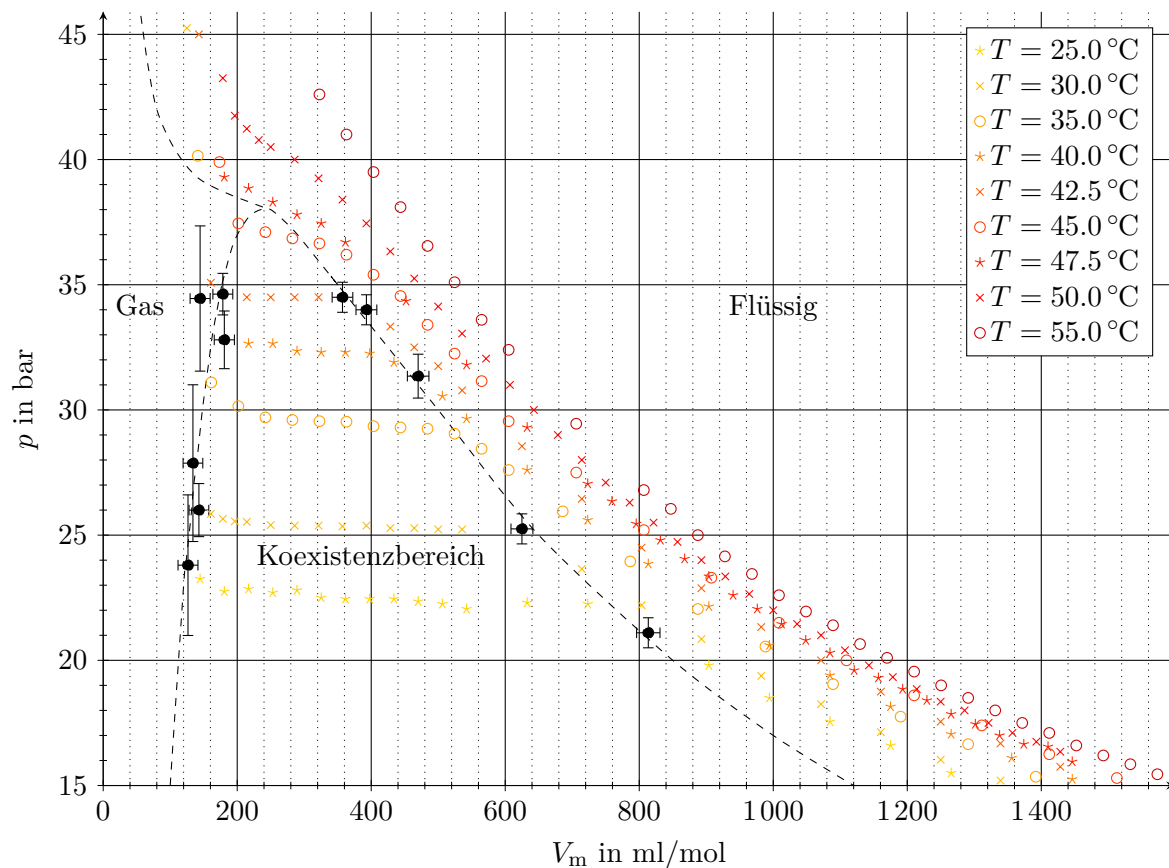


Abbildung 4.2.: Isothermen von SF_6 für ausgewählte Temperaturen

Die schwarz gekennzeichneten Punkte sind diejenigen, bei denen der Start des Überganges von einem Aggregatzustand zu einem anderen beobachtet werden konnte. Die gekennzeichneten y-Fehlerbalken in der [Abbildung 4.2](#) ergaben sich durch lineare Addition von systematischen und statistischen Abweichungen des Drucks. Wie in [Abschnitt 4.1](#) ergibt sich $\Delta \bar{p}_{\text{sys}} = 0.6 \text{ bar}$

und durch die Student-t-Verteilung mit $t_{\text{Student}} = 1.84$ für $n = 2$ (zwei Messreihen, je eine bei steigendem und eine bei fallendem Volumen) folgt mit

$$\Delta \bar{p}_{\text{stat}} = \frac{t_{\text{stat}}}{\sqrt{n}} \sigma_p$$

jeweils der statistische Anteil und mit linearer Addition folgt der Gesamtfehler. Fehlerbalken in x-Richtung sind auf Grund der Angaben in [Abschnitt 4.1](#) für alle Messwerte der selben Stoffmenge konstant (Einfache Fortpflanzung der statistischen (quadratisch) bzw. systematischen (linear) Abweichungen von dem Volumen und der Stoffmenge mit [Gleichung 2.4](#)). Des Weiteren lässt sich in der [Abbildung 4.2](#) erkennen, dass im gekennzeichneten Koexistenzbereich der sogenannte Dampfdruck ziemlich konstant bleibt. Unter Nichtberücksichtigung der Werte von Gruppe 3, da diese von den Werten der beiden anderen Gruppen abweichen, zeigt sich, dass sich die $p(V_m)$ -Linien immer mehr einer „Parabel“ annähern und sich bekanntlich auch nicht schneiden!

Es ergaben sich durch aufmerksames Beobachten die Werte für $V_{m\text{fl}}$ und $V_{m\text{g}}$ in [Tabelle 4.2](#), wobei diese im [Abschnitt 4.3](#) näher erläutert wird.

Tabelle 4.2.: $V_{m\text{fl}}$ und $V_{m\text{g}}$ der einzelnen Gruppen

Temperatur °C	$\bar{V}_{m\text{fl}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{m\text{fl}}$ ml/mol	$\bar{V}_{m\text{g}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{m\text{g}}$ ml/mol	\bar{p}_d bar	$\Delta \bar{p}_d$ bar
25	810	17	130	15	22.5	0.7
30	630	16	140	15	25.4	0.7
40	470	16	160	15	32.3	0.7
42.5	380	15	180	15	34.5	0.6

Man kann durch die Angaben der Gruppen darauf schließen, dass die kritische Temperatur zwischen 45 °C und 47.5 °C liegen muss, da bei der tieferen noch eine Verflüssigung beobachtbar gewesen ist und ab der höheren Temperatur nicht mehr. Es wird dadurch $\bar{T}_{\text{Krit}} = 46$ °C mit einer geschätzten Unsicherheit von $\Delta \bar{T}_{\text{Krit}} = 1$ °C gewählt, da von dem oberen der beiden Graphen doch deutlich der Wendepunkt nicht mit dem Maximum/Minimum identisch ist. Für die Abschätzung des kritischen Drucks wird analog damit argumentiert, dass dieser zwischen den zuvor erwähnten Isothermen liegen muss und somit wird $\bar{p}_{\text{Krit}} = 38$ bar mit der Abweichung von $\Delta \bar{p}_{\text{Krit}} = 1$ bar gewählt. Außerdem folgt damit ein molares, kritisches Volumen von $\bar{V}_{m\text{Krit}} = 250$ ml/mol mit geschätzter Unsicherheit von $\Delta \bar{V}_{m\text{Krit}} = 50$ ml/mol. Bei diesen Wert, aufgezählt auch in der [Tabelle 4.3](#), wurden die Unsicherheiten „möglichst groß“ gewählt, da die 45 °C-Isotherme nicht ins Gesamtbild passt, weshalb wir (Gruppe 3) eine erneute Messung unter präziserer Durchführung unternehmen sollten.

Tabelle 4.3.: Ausgewählte kritische Werte mit Unsicherheiten

\bar{T}_{Krit} °C	$\Delta \bar{T}_{\text{Krit}}$ °C	\bar{p}_{Krit} bar	$\Delta \bar{p}_{\text{Krit}}$ bar	$\bar{V}_{m\text{Krit}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{m\text{Krit}}$ ml/mol
46	1	38	1	250	50

Die vergrößerte [Abbildung 4.3](#) begründet dabei die Wahl des kritischen Punkts.

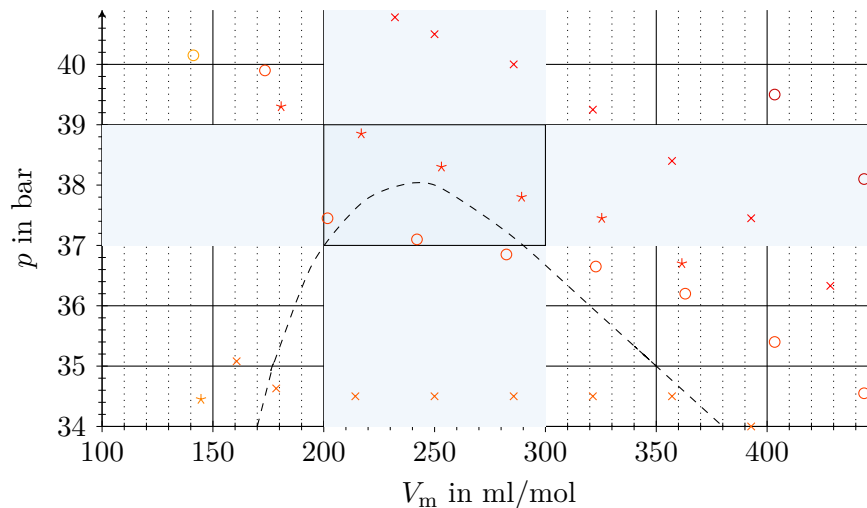


Abbildung 4.3.: [Abbildung 4.2](#) vergrößert im Bereich von 100 bis 400 ml/mol

Mit Hilfe der [Gleichung 2.6](#) und dazugehöriger Fehlerfortpflanzung, wobei die gewählten Abweichungen der kritischen Werten statistisch behandelt werden, ergeben sich a und b zu

$$b = (0.080 \pm 0.017) \text{ l/mol}$$

$$a = (7.0 \pm 2.9) \text{ bar l}^2/\text{mol}^2$$

Mit [Gleichung 2.2](#) können nun die Größen b_T und a_T für ein Teilchen bestimmt werden, was auf

$$b_T = (1.40 \pm 0.28) \cdot 10^{-25} \text{ l}$$

$$a_T = (2.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-47} \text{ bar l}^2$$

führt.

Diskussion

Am Kovolumen b lässt sich erkennen, dass die Größenordnung für das Molekül im realistischen Bereich von 10^{-28} bis 10^{-31} liegt. In der [Tabelle 4.4](#) finden sich zum Vergleich die aus den Isothermen ermittelten Kenndaten. Dabei zeigt sich, dass im Toleranzbereich die Werte übereinstimmen. Die größer gewählten Abweichungen werden damit begründet, dass die Messungen der Gruppe 3 nicht als präzise genug angesehen werden kann, da sich bekanntlich erstens $p(V)$ -Isotherme nicht schneiden dürfen und zweitens die von ihnen gewählten Phasenübergängen zu starke Abweichungen zu den beiden anderen Gruppen aufzeigen. Für genauere Auswertung wird somit empfohlen vor allem diese Kurve noch einmal aufzunehmen.

Tabelle 4.4.: Literaturwerte von SF_6 [\[2\]](#) [\[3\]](#)

T_{Krit} °C	p_{Krit} bar	a l/mol	b bar l ² /mol ²
45.55	37.59	7.857	0.0879

4.3. Berechnung der Verdampfungsenthalpie

Aus den Isothermen lässt sich nun jeweils der Dampfdruck p_d bei den gemessenen Temperaturen durch Mittlung von den Gaswerten im Koexistenzbereich berechnen. (Die Berechnung des Fehlers ist hier falsch und wird im [Anhang A](#) richtig erläutert.) Der Dampfdruck entspricht also nach der Maxwellkonstruktion dem Wert der Geraden, welche durch die beiden Volumen V_g und V_{fl} begrenzt wird. Die sich dabei ergebenden Werte sind in der [Tabelle 4.2](#) angeführt, wobei wieder nur die Temperaturen der Gruppe 1 und 2 berücksichtigt wurden, der Grund dafür wurde im [Abschnitt 4.2](#) besprochen. Die Unsicherheiten der molaren Volumen ergeben sich durch einfache Fehlerfortpflanzung, dem [Abschnitt A.3](#) zu entnehmen. Durch die halblogarithmische Darstellung des Dampfdruckes als Funktion von $\frac{1}{T}$ in [Abbildung 4.4](#) kann mit linearer Regression über die Steigung nach dem Zusammenhang [2.7](#) auf die Unbekannte A geschlossen werden.

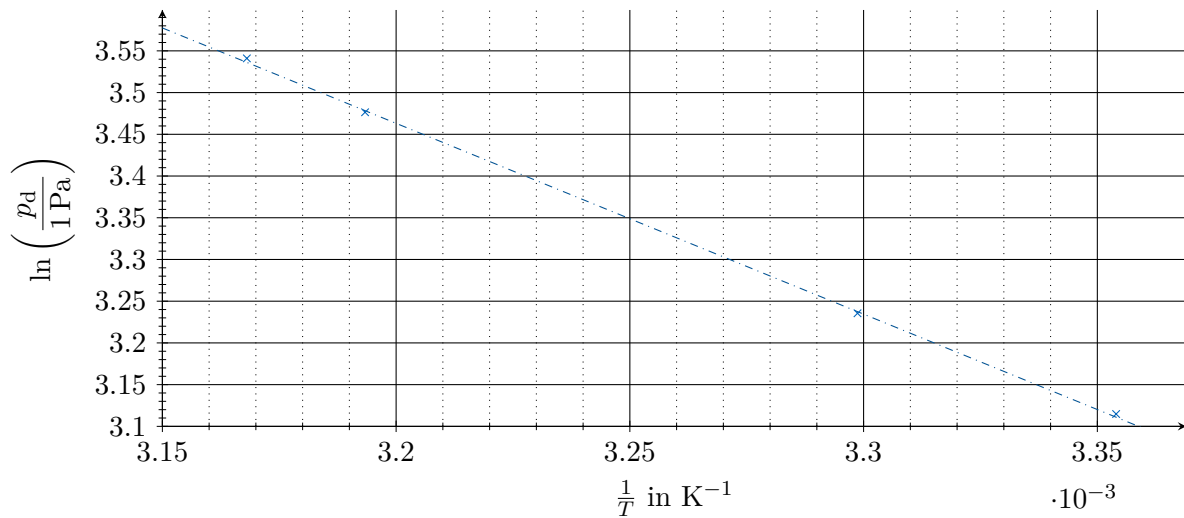


Abbildung 4.4.: Dampfdruck von SF_6 p_d über $\frac{1}{T}$ für ausgewählte Temperaturen

Die Regressionsanalyse liefert für den y-Achsenabschnitt $\bar{a}_0 = 10.8$ mit einer Unsicherheit von $\Delta\bar{a}_0 = 0.1$ und über die Steigung kann nun die Unbekannte in [Gleichung 2.7](#) mit

$$A = a_1 = (-2\,290 \pm 30) \text{ K}$$

bestimmt werden. Zur Berechnung der Verdampfungsenthalpie (um von der Systemgröße unabhängig zu sein, wird genauer genommen die molare Verdampfungsenthalpie L berechnet) kann die hergeleitete Formel [2.9](#) verwendet werden und ergibt, die in [Tabelle 4.5](#) angeführten Werte.

Tabelle 4.5.: molare Verdampfungsenthalpien für ausgewählte Temperaturen

T °C	\bar{L} kJ/mol	$\Delta\bar{L}$ kJ/mol
25	11.9	0.9
30	9.3	0.8
40	7.3	0.7
42.5	4.9	0.7

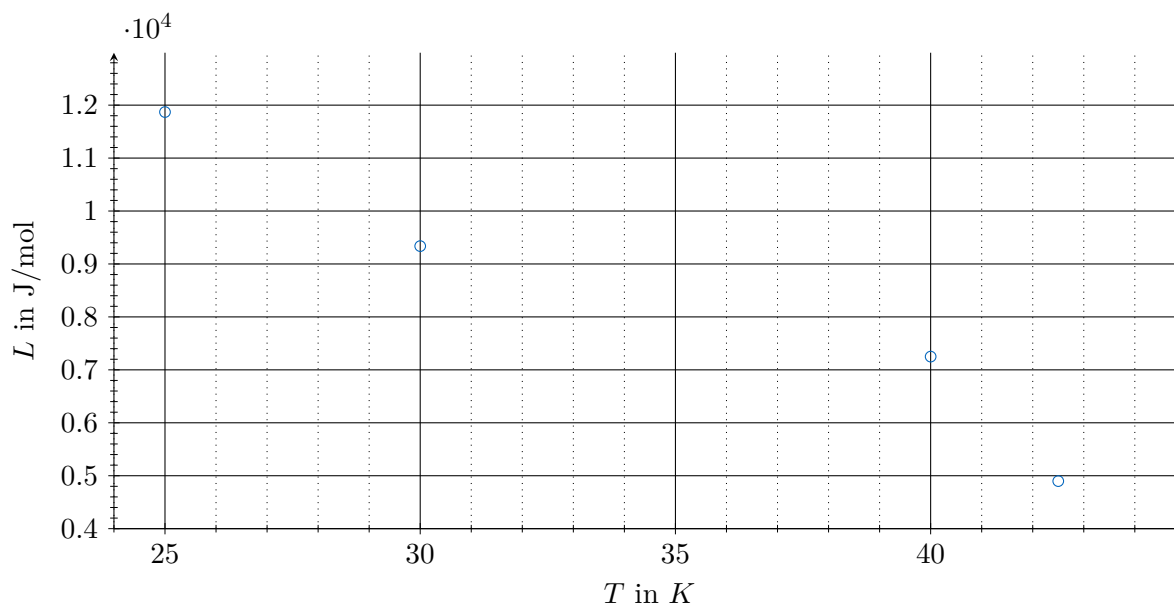


Abbildung 4.5.: molare Verdampfungsenthalpien von SF_6 für ausgewählte Temperaturen

Diskussion

In der [Abbildung 4.5](#) lässt sich deutlich erkennen, dass bei steigender Temperatur auch die Verdampfungsenergie sinkt. Für die Fehlerrechnung wird wieder auf den Anhang verwiesen. Literaturwerte zu der Verdampfungsenthalpie von SF_6 konnten leider nicht ausfindig gemacht werden und ein Vergleich steht somit noch aus. (Wo wird L erwartungsgemäß liegen?)

5. Zusammenfassung

Dieser Versuch zeigte deutlich, dass man sich gut Überlegen muss, wie man die einzelnen Messwerte aufnimmt und es große Konsequenzen mit sich bringt, wenn man bei der Aufnahme der Isothermen nicht darauf achtet, ob das thermische Gleichgewicht erreicht wurde. Die Bestimmung der Stoffmenge zeigte uns erstmals, dass es zwischen Gruppe 1,2 und 3 Abweichungen gibt, was auch auf die nachfolgenden Kapiteln Auswirkungen hat, obwohl man natürlich unterschiedlich große System trotzdem Vergleichen kann, indem man statt extensive Zustandsgrößen

auf intensive übergeht. Die aufgezeichneten Isothermen bestätigen auf einfache Art und Weise, dass im Koexistenzbereich der Druck konstant bleibt, diverse Abweichungen dabei entstanden vor allem in der Gruppe 3, worauf hier nicht weiter eingegangen wird. Vor allem bei kleineren Volumen zeigte sich, dass die Unsicherheiten dieser Messmethode sehr rasch ansteigen, da eine kleine Änderung des Volumens und somit auch kleine Ableseungenauigkeiten große Auswirkungen auf den gemessenen Druck haben.

A. Fehlerrechnung

A.1. Stoffmenge

Alte Version

Statistische Abweichungen resultieren aus der Steigung der Geraden, sowie des Temperaturmessgeräts zu

$$\Delta \bar{n}_{\text{stat}} = \sqrt{\Delta \bar{a}_0^2 \left(\frac{1}{R \cdot \bar{T}} \right)^2 + \Delta \bar{T}_{\text{stat}}^2 \left(\frac{\bar{a}_0}{R \cdot \bar{T}^2} \right)^2}$$

und der systematische Anteil ergibt sich aus dem Fehler des Messgeräts der Temperatur, so wie durch den Anteil von Druck und Volumenmessung mit linearer Addition von

$$\Delta \bar{n}_{\text{syst}} = \left| \Delta \bar{T}_{\text{syst}} \left(\frac{\bar{a}_0}{R \cdot \bar{T}^2} \right) \right| + \left| \Delta \bar{p} \bar{V}_{\text{syst}} \left(\frac{\bar{a}_0}{R \cdot \bar{T}} \right) \right|$$
$$\Delta \bar{p} \bar{V}_{\text{syst}} = \left| \Delta \bar{p}_{\text{syst}} \right| + \left| \Delta \bar{V}_{\text{syst}} \right|$$

Die Ergebnisse sind in der [Tabelle 4.1](#) aufgeführt.

Verbesserte Version

Der systematische Anteil von p ergibt sich aus der Geräteklasse 1, der statistische aus der Standardabweichung mit der Student-t-Verteilung ($n = 2$). Danach kann jeweils der Gesamtfehler durch lineare Addition berechnet werden und ein gewichteter Fit liefert dann den statistischen Fehler der y-Achse. (systematisch siehe oben)

A.2. Van der Waals-Koeffizienten

Mit den Werten und geschätzten Unsicherheiten (Ablesen) beim kritischen Punkt in der [Tabelle 4.3](#) ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung und den Zusammenhängen [2.6](#) und [2.2](#)

$$\Delta \bar{b} = \frac{\Delta \bar{V}_{\text{mKrit}}}{3} = 0.01671/\text{mol}$$

$$\Delta \bar{a} = \sqrt{\Delta \bar{p}_{\text{Krit}}^2 (27\bar{b})^2 + \Delta \bar{b}^2 (2 \cdot 27\bar{p}_{\text{Krit}}\bar{b})^2} = 2.86 \text{ bar l}^2/\text{mol}^2$$

$$\Delta \bar{b}_{\text{T}} = \frac{\bar{b}}{N_{\text{A}}} = 2.77 \cdot 10^{-26} \text{ l/mol}$$

$$\Delta \bar{a}_{\text{T}} = \frac{\bar{a}}{N_{\text{A}}^2} = 7.88 \cdot 10^{-48} \text{ bar l}^2/\text{mol}^2$$

die Unsicherheiten für die Van der Waals-Gleichung.

A.3. Verdampfungsenthalpie

Am Beginn müssen alle Fehler der Größen in der [Gleichung 2.9](#) bestimmt werden. Um die Abweichungen der molaren Volumen V_{mfl} und V_{mg} zu erhalten kann mittels der Formel [2.4](#) vorgegangen werden.

$$\Delta \bar{V}_{\text{mstat}} = \sqrt{\Delta \bar{V}_{\text{stat}}^2 \left(\frac{1}{\bar{n}}\right)^2 + \Delta \bar{n}_{\text{stat}}^2 \left(\frac{\bar{V}}{\bar{n}^2}\right)^2}$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{msyst}} = \left| \Delta \bar{V}_{\text{syst}} \left(\frac{1}{\bar{n}}\right) \right| + \left| \Delta \bar{n}_{\text{syst}} \left(\frac{\bar{V}}{\bar{n}^2}\right) \right|$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{m}} = \Delta \bar{V}_{\text{msyst}} + \Delta \bar{V}_{\text{mstat}}$$

Dabei wurde je Versuchsgruppe (Aufbau) die Stoffmenge und deren Unsicherheiten im [Abschnitt A.1](#) und über die [Gleichung 2.3](#) berechnet. Die Volumenabweichungen entstehen durch die geschätzte Fehleichung und der Ablesegenauigkeit, was im [Abschnitt 4.1](#) zu finden ist.

Tabelle A.1.: statistische und systematische Abweichungen von V_{mfl} und V_{mg} der einzelnen Gruppen

Temperatur °C	$\Delta \bar{V}_{\text{mflstat}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{\text{mflsyst}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{\text{mgstat}}$ ml/mol	$\Delta \bar{V}_{\text{mgsyst}}$ ml/mol
25	11	6	11	4
30	11	6	11	4
40	11	5	11	4
42.5	11	5	11	4

Nun kann über die [Gleichung 2.9](#) der statistische Fehler bzw. die systematische Abweichung von der (molaren) Verdampfungsenthalpie mit quadratischer bzw. linearer Addition berechnet werden, wobei die Fortpflanzung einer systematischen Differenz korrekt berücksichtigt wird.

$$\Delta (\bar{\Delta V}_{\text{m}})_{\text{syst}} = \left| \Delta \bar{V}_{\text{mflsyst}} - \Delta \bar{V}_{\text{mgsyst}} \right|$$

$$\Delta \bar{L}_{\text{syst}} = \left| \Delta \bar{p}_{\text{dsyst}} \frac{\bar{A}}{\bar{T}} (\bar{V}_{\text{mg}} - \bar{V}_{\text{mfl}}) \right| + \left| \Delta \bar{T}_{\text{syst}} \bar{p}_{\text{d}} \frac{\bar{A}}{\bar{T}^2} (\bar{V}_{\text{mg}} - \bar{V}_{\text{mfl}}) \right| + \left| \Delta (\bar{\Delta V}_{\text{m}})_{\text{syst}} \bar{p}_{\text{d}} \frac{\bar{A}}{\bar{T}} \right|$$

$$\Delta \bar{L}_{\text{stat}} = \sqrt{\Delta \bar{p}_{\text{dstat}}^2 \left(\frac{\bar{A}}{\bar{T}} (\bar{V}_{\text{mg}} - \bar{V}_{\text{mfl}}) \right)^2 + \Delta \bar{T}_{\text{stat}}^2 \left(\bar{p}_{\text{d}} \frac{\bar{A}}{\bar{T}^2} (\bar{V}_{\text{mg}} - \bar{V}_{\text{mfl}}) \right)^2 + (\Delta \bar{V}_{\text{mflstat}}^2 + \Delta \bar{V}_{\text{mgsstat}}^2) \left(\bar{p}_{\text{d}} \frac{\bar{A}}{\bar{T}} \right)^2}$$

Tabelle A.2.: statistische und systematische Abweichungen von L der einzelnen Gruppen

Temperatur °C	$\Delta \bar{L}_{\text{stat}}$ J/mol	$\Delta \bar{L}_{\text{syst}}$ J/mol
25	401	508
30	282	477
40	184	537
42.5	117	543

Durch lineare Addition folgt der Gesamtfehler, der in [Tabelle 4.5](#) zu finden ist.

B. Literaturverzeichnis

- [1] M. Saß. *Zustandsgleichung realer Gase (ZUS)*. 2015. URL: <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap1/ZUS.pdf> (besucht am 22. März 2018) (siehe S. 1, 3–4).
- [2] Messer Schweiz AG. *Datenblatt Hexaschwefelfluorid*. URL: <https://www.messer.ch/documents/20570/785875/SF6.pdf/bb0e1d0a-5979-4806-8c94-942343826ef3?version=1.0> (besucht am 22. März 2018) (siehe S. 8).
- [3] *Handbook of Chemistry and Physics* (siehe S. 8).