

Versuch: Zustandsgleichung realer Gase und kritischer Punkt (20.1.2003)

Inhalt:

- | | | |
|----|--------------------------|---------|
| 1. | Einführung zum Versuch | Seite 1 |
| 2. | Messungen und Auswertung | Seite 2 |
| 3. | Beantwortung der Fragen | Seite 8 |

1. Einführung zum Versuch

In vielen Bereichen (vgl. z.B. den Versuch MOL im physikalischen Praktikum) ist es vereinfachend möglich, verwendete Gase als ideal zu betrachten. Dies ist der Fall, solange die Teilchendichte im Gas nicht zu groß ist und man daher die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (bis auf elastische Stöße) sowie deren Eigenvolumen vernachlässigen kann. Bei zu niedrigen Temperaturen und höheren Drücken, insbesondere in der Nähe der Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, allerdings ist diese Näherung nicht mehr haltbar, man spricht dann von einem realen Gas. Dieses kann durch die Zustandsgleichung für reale Gase (die sog. Van-der-Waals-Gleichung) beschrieben werden, welche Eigenvolumen und Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen mit einbezieht:

$$\left(p + \left(\frac{n}{V} \right)^2 a \right) \cdot (V - nb) = nRT$$

In dieser Beziehung bezeichnet p den Druck, n die Stoffmenge, V das Volumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die (absolute) Temperatur. Gegenüber der Zustandsgleichung für ideale Gase $pV = nRT$ enthält die Beziehung also zwei weitere Größen: die (materialabhängige) Konstante b beschreibt das mit der Avogadrozahl N_A multiplizierte Teilchenvolumen, $(n/V)^2 a$ (mit einer ebenfalls substanzabhängigen Konstante a) stellt den sog. Binnendruck dar, welcher anziehende zwischenmolekulare Effekte berücksichtigt.

Im vorliegenden Versuch sollen nun Eigenschaften eines realen Gases (Schwefelhexafluorid, SF_6) untersucht werden; dabei werden bei verschiedenen Temperaturen Isothermen aufgezeichnet und die Prozesse bei der Verflüssigung beobachtet. Daraus ist es dann auch möglich, diverse Konstanten (a und b oder auch die Verdampfungsenthalpie L) für SF_6 zu bestimmen.

2. Messungen und Auswertung

2.1 Aufzeichnung der Isothermen

Bei Temperaturen zwischen 25°C und 55°C wurden die Isothermen der in einem Kolben durch Quecksilber abgeschlossenen Gasmenge an SF₆ aufgezeichnet. Dazu wurde für jede Temperatur der Druck p in Abhängigkeit des Volumens gemessen und grafisch aufgetragen. Das Ergebnis ist dem Millimeterpapier im Protokollheft zu entnehmen.

Aus zeitlichen Gründen konnten wir leider nicht alle Messungen so ausführlich durchführen, wie es in der Anleitung gefordert wird. Statt dessen wurden nur die ersten beiden Isothermen (für $\vartheta=25^\circ\text{C}$ und $\vartheta=30^\circ\text{C}$) sowohl für ab- als auch für zunehmende Volumina vermessen. Bei allen höheren Temperaturen konnte nur noch je eine Messreihe (mit abnehmenden Volumina) durchgeführt werden. Weiterhin wurde bei den letzten Messreihen in Bereichen, wo das noch nicht verflüssigt wird, eine größere Schrittweite gewählt, da dies im Gasbereich die Kurvenbestimmung nicht besonders negativ beeinflusst.

Im Diagramm sind wie gefordert die Messwerte, bei denen sich das Gas zu verflüssigen beginnt, farbig markiert. Solche Werte existieren freilich nur bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur, da ja darüber das Gas auch bei noch so hohem Druck nicht mehr verflüssigt werden kann. Es fällt anhand der beiden niedrigsten Temperaturen (wo die Isothermen für zu- und abnehmende Volumina gemessen wurden) auf, dass der Verflüssigungspunkt für die beiden Richtungen nicht etwa identisch ist. Statt dessen existiert bei Messung mit zunehmendem Volumen auch dann noch die flüssige Phase, wenn man den zuvor gefundenen Punkt erstmaliger Verflüssigung bei abnehmendem Volumen bereits überschritten hat (hin zu größerem Volumen bzw. niedrigerem Druck). Generell stellte sich heraus, dass die beiden Messrichtungen nicht exakt die gleiche Isotherme liefern; diejenige, welche mit zunehmendem Volumen gemessen wurde, liegt im Koexistenzgebiet von flüssiger und gasförmiger Phase etwas tiefer, im Gasbereich jedoch etwas höher. Ein möglicher Grund für die Verschiebungen könnte sein, dass vor dem Ablesen des Drucks nicht lange genug gewartet wurde, bis sich das System wieder im Gleichgewicht befand. Dies ist besonders bei Messung mit zunehmendem Volumen wichtig, denn hier beginnt im Koexistenzgebiet die flüssige Phase bei Druckerniedrigung zu siedeln und es muss so lange gewartet werden, bis durch Verdampfung der Gasdruck so weit ansteigt, dass der Siedevorgang abbricht.

Das **Grenzgebiet**, innerhalb dessen unterhalb der kritischen Isotherme flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht sind, wurde gestrichelt eingezeichnet, ebenfalls gestrichelt wurde der obere Teil der kritischen Isotherme (die bei uns recht gut durch die Messung bei $\vartheta=47^\circ\text{C}$ erreicht wurde) markiert. Auch der kritische Punkt ist hervorgehoben. Die unterschiedlichen Verflüssigungspunkte für zu- und abnehmende Volumina bei den untersten beiden Isothermen wurden dabei gemittelt. Innerhalb des Grenzgebietes wurden wie erwartet näherungsweise konstante Drücke beobachtet.

Schließlich wurden für einige Messpunkte auch **Fehlerbalken** in das Diagramm mit aufgenommen. Dabei ist der Volumenfehler praktisch ausschließlich durch den Ablesefehler auf der Skala bedingt, den wir mit $\pm 0,02\text{ml}$ abschätzen. Eine eventuelle Fehleichung der Skala halten wir in diesem Zusammenhang für vernachlässigbar. Bei Fehler für den Druck betrachten wir einerseits ebenfalls den Ablesefehler von der Skala, den wir mit $\pm 0,2\text{bar}$ abschätzen. Weiterhin beziehen wir hier aber die Güte des Messgerätes mit ein, welche gemäß Aufdruck „Klasse 1“ und einem

Skalenendwert von 60bar einen systematischen Fehler von $\pm 0,6$ bar liefert. Insgesamt ergibt sich damit (durch lineare Addition) ein gesamter Druckfehler von $\pm 0,8$ bar. Die angegebenen Absolutfehler für Volumen und Druck gelten dabei für alle Messwerte gleichermaßen.

2.2 Bestimmung der Stoffmenge n des Gases

Bei gegebener Temperatur erlaubt die Messung von p und V in einem Zustandsbereich, in dem sich das Gas annähernd wie ein ideales Gas verhält, eine Bestimmung der Stoffmenge n mittels Gleichung (1) der Anleitung (in umgeschriebener Form):

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante (Literaturwert: $8,31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$). Um den Messfehler zu vermindern, sollte je fünfmal bei zwei verschiedenen Drücken und gleichbleibender Temperatur das dazugehörige Volumen bestimmt werden, man sollte also zwischen zwei Druck-Einstellwerten pendeln. Freilich müssen die $p/V/T$ -Werte – wie schon angedeutet – so gewählt sein, dass die ideale Gasgleichung näherungsweise erfüllt ist, wir haben deshalb bei einer Temperatur von 55°C und relativ hohem Volumen gemessen. Aus Zeitgründen haben wir jedoch nur je drei Werte für jeden Druck aufgenommen; allerdings erhielten wir bei jeder Wiederholung erstaunlicherweise (im Rahmen der Ablesegenauigkeit) dieselben Messwerte. Die folgende Tabelle zeigt die Berechnung der Stoffmengen-Werte und entsprechender Durchschnitte:

| Bestimmung der Stoffmenge | | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------|--|--------------------------------|----------------------|
| gewählte Temp. T [K] = 328 | | | | | |
| Druck 1 | | | Druck 2 | | |
| Druck p [bar] | Volumen V [cm ³] | Stoffmenge n [mol] | Druck p [bar] | Volumen V [cm ³] | Stoffmenge n [mol] |
| 21,8 | 3,0 | 2,39E-03 | 17,0 | 4,0 | 2,49E-03 |
| 21,8 | 3,0 | 2,39E-03 | 17,0 | 4,0 | 2,49E-03 |
| 21,8 | 3,0 | 2,39E-03 | 17,0 | 4,0 | 2,49E-03 |
| Durchschnitt Stoffmenge $\langle n \rangle_1$ [mol]: | | 2,39E-03 | Durchschnitt Stoffmenge $\langle n \rangle_2$ [mol]: | | 2,49E-03 |
| Gesamtdurchschn. Stoffmenge $\langle n \rangle$ [mol]: | | 2,44E-03 | | | |

Wir berechnen nun noch den Fehler für die Werte. Die Gleichheit der Werte macht leider jegliche Versuche zunichte, den statistischen Fehler mittels statistischer Formalismen (Standardabweichung...) zu bestimmen, weil auf diese Weise ein stat. Fehler von 0 resultieren würde. Wir machen daher den Ansatz, absolute statistische Fehler, d.h. Ableseungenauigkeiten, vorzugeben, ebenso wie die systematischen Fehler. Die Fehler sind in der folgenden Tabelle als absolute Fehlerbeträge, aber auch noch einmal in Relativfehler umgerechnet abzulesen:

| Fehlerrechnung | | | |
|----------------------------------|------------------|----------------------|-----------------|
| Einzelne Messwerte: | | | |
| Fehlerquelle | Absoluter Fehler | Relativer Fehler [%] | |
| | | bei Druck p_1 | bei Druck p_2 |
| statistische Fehler: | | | |
| für Druck p [bar]: | 0,2 | 0,9195 | 1,1765 |
| für Vol. V [cm ³]: | 0,02 | 0,6667 | 0,5000 |
| für Temp. T [K]: | 0,5 | 0,1524 | 0,1524 |
| systematische Fehler: | | | |
| für Druck p [bar]: | 0,6 | 2,7586 | 3,5294 |
| für Temp. T [K]: | 0,5 | 0,1524 | 0,1524 |

Die in der Tabelle genannten systematischen Fehler resultieren daraus, dass einerseits das Messgerät für p nur endliche Genauigkeit (siehe 2.1) besitzt und andererseits die Temperatur nicht nur statistischen Schwankungen unterworfen war, sondern sich zusätzlich herausstellte, dass das

Thermometer die Temperatur des umströmenden Wassers relativ weit weg vom Gasraum maß und durch Kippen des Thermometers zum Gasraum hin die gemessene Temperatur um ca. 0,5° erhöht werden konnte. Allerdings war das Thermometer in der dem Gasraum nahen Position nicht mehr arretierbar.

Wir wollen nun die Fehler für die Stoffmengenwerte sowie die Durchschnittswerte berechnen. Das Vorgehen ist wie folgt:

- Die **Gesamt-Relativfehler für die einzelnen Stoffmengenwerte** ergeben sich (Produkt/Quotient von Messgrößen) aus linearer (syst. Fehler) / quadratischer (stat. Fehler) Addition der Relativfehler der eingehenden Größen; die entsprechenden absoluten Fehler sofort aus den Relativfehlern multipliziert mit den Werten.
- Die **Fehler für die Stoffmengendurchschnitte $\langle n_1 \rangle$ / $\langle n_2 \rangle$** errechnen sich folgendermaßen: Der **absolute statistische Fehler** für den Durchschnitt aus der Teilung des Absolutfehlers für die Einzelwerte durch die Wurzel aus Versuchsanzahl und malnehmen des Ergebnisses mit dem entspr. Wert für die Studentfunktion (1,32).
 Der **absolute systematische Fehler** für den Durchschnitt durch Durchschnittsbildung über die absoluten systematischen Fehler der Einzelwerte.
 Der **Gesamtfehler** durch (lineare) Addition des statistischen und systematischen Fehlers.
- Die **statistischen/systematischen Fehler für den Gesamtdurchschnitt $\langle n \rangle$** werden ermittelt, indem man die entsprechenden Werte für $\langle n_1 \rangle$ / $\langle n_2 \rangle$ quadratisch / linear fortpflanzt. Der **Gesamtfehler** für $\langle n \rangle$ entsteht dann wieder durch (lineare) Addition des statistischen und des systematischen Fehlerbeitrags.

Die Ergebnisse der Rechnung findet man in folgender Tabelle:

| Fehlerrechnung (2) | | | |
|---|----------------|-------------|-------------|
| Einzelne Stoffmengenwerte n_1, n_2 : | | | |
| | | n_1 | n_2 |
| statist. Gesamtf.: | relativ [%]: | 1,145955975 | 1,287361434 |
| | absolut [mol]: | 2,74E-05 | 3,21E-05 |
| systemat. Gesamtf.: | relativ [%]: | 2,9110 | 3,6818 |
| | absolut [mol]: | 6,96E-05 | 9,18E-05 |
| Stoffmengendurchschnitte $\langle n_1 \rangle, \langle n_2 \rangle$: | | | |
| statistischer Fehler: (mittels Studentfkt.) | absolut [mol]: | 2,09E-05 | 2,45E-05 |
| systemat. Fehler: | absolut [mol]: | 6,96E-05 | 9,18E-05 |
| Gesamtfehler: | absolut [mol]: | 9,05E-05 | 1,16E-04 |
| Gesamtdurchschnitt $\langle n \rangle$: | | | |
| statistischer Fehler: (quad. Fehlerfortpfl.) | absolut [mol]: | 1,61E-05 | |
| systemat. Fehler: (lin. Fehlerfortpfl.) | absolut [mol]: | 8,07E-05 | |
| Gesamtfehler: | absolut [mol]: | 9,68E-05 | |

Fassen wir nochmals unsere wichtigsten Resultate zusammen:

Stoffmengendurchschnitte für die beiden Drücke:

$$\langle n_1 \rangle = 2,39 * 10^{-3} \text{ mol} \pm 0,09 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\langle n_2 \rangle = 2,49 * 10^{-3} \text{ mol} \pm 0,12 * 10^{-3} \text{ mol}$$

Die beiden Werte stimmen, wie man sieht, im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Gesamter Stoffmengen­durchschnitt:

$$\langle n \rangle = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \pm 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2.3 Bestimmung der kritischen Größen; Vergleich der Werte mit Literaturwerten

Wir haben aus dem gezeichneten Diagramm folgende Werte am kritischen Punkt entnommen und die entsprechenden Fehler abgeschätzt:

$$\begin{aligned} \text{Druck:} & \quad p_K = 38 \text{ bar} \pm 1 \text{ bar} \\ \text{Volumen:} & \quad V_K = 0,60 \text{ cm}^3 \pm 0,05 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Der etwas höher abgeschätzte Fehler als bei der Eintragung der Fehlerbalken ist dadurch begründet, dass die Isotherme, an der wir die Werte abgelesen haben, freilich nicht hundertprozentig genau die kritische Isotherme war.

Die Temperatur zu unserer kritische Isotherme war ca. 47°C.

Die entsprechenden Literaturwerte sind:

$$\begin{aligned} p_K &= 38,19 \text{ bar} \\ T_K &= 45,56 \text{ °C} \end{aligned}$$

Im Rahmen der Fehlergenauigkeit stimmt der gefundene Druck am kritischen Punkt somit sehr gut mit dem Literaturwert überein.

2.4 Bestimmung der Verdampfungsenthalpie und Vergleich mit Literaturwert

Aus den gemessenen Isotherme ist es auch möglich, die Verdampfungsenthalpie L von SF₆ zu bestimmen. Die theoretische Grundlage hierfür liefert die Clausius-Clapeyron-Gleichung, die zum Beispiel in der Form

$$\ln p_D(T) = -\frac{L}{RT} + \text{const.}$$

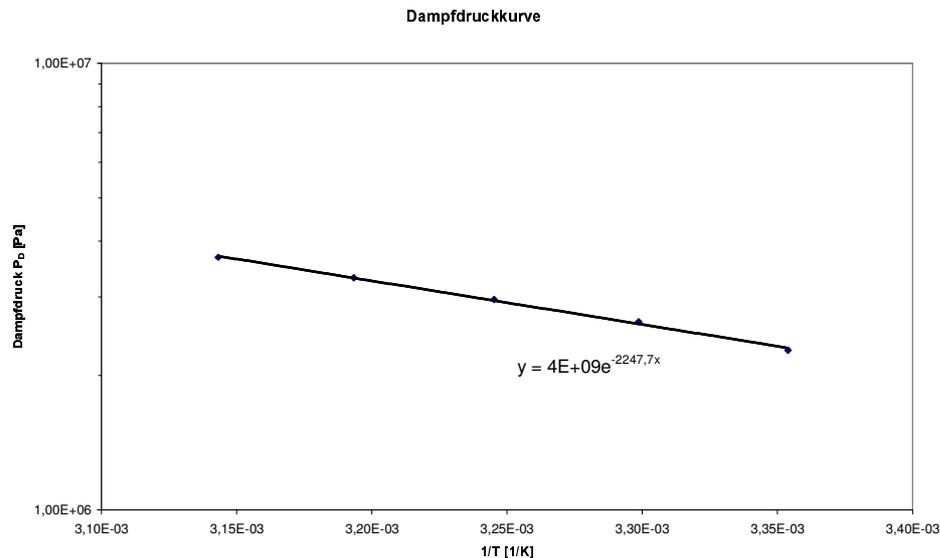
(vgl. Gleichung (10) der Anleitung) geschrieben werden kann. Die Gleichung beschreibt also den Zusammenhang zwischen dem (temperaturabhängigen) Dampfdruck p_D und der absoluten Temperatur T des Gases über die Verdampfungsenthalpie L , also den Verlauf der sog. Dampfdruckkurve. Gemäß dieser Beziehung sollte sich also eine Gerade ergeben, wenn man den Dampfdruck über $1/T$ in halb­logarithmischem Papier aufträgt. Ein Vergleich zwischen der Steigung dieser Geraden mit dem erwarteten Wert $-(L/R)$ gestattet schließlich eine Bestimmung von L .

Zunächst müssen also aus unseren Messungen die Dampfdrücke bei den verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Man betrachtet dazu das Grenzgebiet zwischen flüssiger und gasförmiger Phase innerhalb dessen ein näherungsweise konstanter Druck herrscht. Dies ist gerade der gesuchte Dampfdruck. In unserem Fall liest man aus dem Diagramm ab:

| T [K] | P _D [Pa] |
|-------|---------------------|
| 298 | 2,28E+06 |
| 303 | 2,64E+06 |
| 308 | 2,96E+06 |
| 313 | 3,31E+06 |
| 318 | 3,68E+06 |

Bei den beiden niedrigsten Temperaturen wurde jeweils der Mittelwert der Isothermen aus den Messungen mit zu- und abnehmenden Volumina verwendet.

Auftragen dieser Werte in halblogarithmischem Papier liefert das folgende Diagramm:



Man erkennt, dass sich wie erwartet in guter Näherung eine Gerade ergibt. Die Gleichung dieser Funktion (eigentlich handelt es sich natürlich um eine Exponentialfunktion, die nur aufgrund der halblogarithmischen Skalierung wie eine Gerade aussieht) ist ebenfalls im Diagramm enthalten, wobei die gesuchte Steigung der Geraden dem konstanten Faktor im Exponenten entspricht. Mit obigen Überlegungen ergibt sich also:

$$-\frac{L}{R} = -2247,7\text{K}$$

Daraus folgt für die Verdampfungsenthalpie von SF₆ unter Verwendung der allgemeinen Gaskonstanten $R=8,31441\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$:

$$L \approx 18,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Der entsprechende Literaturwert aus der Anleitung ist $L_{lit} = 23,34\text{ kJ/mol}$, womit unser Ergebnis leider um ca. 20% vom erwarteten Wert abweicht.

2.5 Bestimmung der Konstanten a und b in der Zustandsgln. für reale Gase; Teilchendurchmesser

Für die Bestimmung werden die beiden Gleichungen aus dem System (6) der Anleitung genommen, die eine Berechnung von a und b ohne Kenntnis der kritischen Temperatur (denn diese haben wir ja nicht explizit gemessen) erlauben:

$$b = \frac{V_K}{3 \cdot n}; a = p_K \cdot 27 \cdot b^2$$

(n ist hierbei die Stoffmenge, die Anleitung ist an dieser Stelle fehlerhaft, siehe z.B. Stöcker).

Es ergibt sich durch Einsetzen der abgelesenen Werte am kritischen Punkt sowie des berechneten Stoffmengendurchschnitts:

$$b = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$
$$a = 0,69 \text{ N m}^4 / \text{mol}^2$$

Das Volumen eines einzelnen Teilchens berechnet sich – basierend auf dem Wert für b – nach Anleitung zu:

$$V_{\text{Teilchen}} \approx \frac{b}{4 \cdot N_A} = 3,4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = 34 \text{ \AA}^3$$

Man kann nun die Signifikanz dieses Wertes abschätzen, indem man daraus einen Moleküldurchmesser berechnet und diesen mit einem Moleküldurchmesser vergleicht, der aus Literaturdaten berechnet ist:

- Moleküldurchmesser aus dem berechneten Teilchenvolumen:

Nehmen wir an, das Teilchen sei in grober Näherung kugelförmig, so ergibt sich:

$$r_{\text{Teilchen}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot V_{\text{Teilchen}}} = 2,0 \text{ \AA}$$

- Moleküldurchmesser aus Literaturdaten:

SF₆ ist ein oktaedrisches Molekül; der Molekülradius berechnet sich demnach (ebenfalls in grober Näherung) aus dem doppelten Atomradius von Fluor plus dem Atomradius von Schwefel:

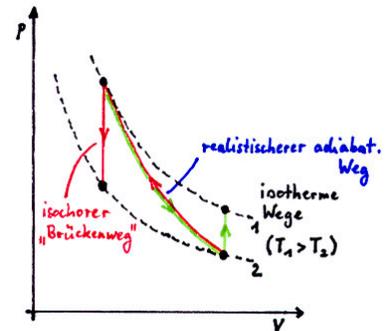
$$r_{\text{SF}_6} = 2r_F + r_S = 2 \cdot 0,53 \text{ \AA} + 0,95 \text{ \AA} = 2,01 \text{ \AA}$$

Die Werte passen sehr gut zusammen; dies spricht dafür, dass unser gefundener Molekülradius wohl in etwa der Realität entspricht.

3. Fragen

3.1 Warum sinkt bzw. steigt der Druck noch einige Zeit, nachdem das Volumen verringert / vergrößert wurde?

Auf den ersten Blick sind die hier ablaufenden Prozesse isotherm, denn die Heizung hält die Gastemperatur ja scheinbar konstant; es dürfte sich also der Druck nur ändern, falls sich das Volumen ändert. Im nebenstehenden p-V-Diagramm¹ würden also die Prozesse z.B. entlang einer Isotherme 1 nach rechts unten (Volumenerhöhung) oder entlang einer Isotherme 2 nach links oben (Volumenreduktion) ablaufen. Isotherme Kompressionsprozesse können jedoch nur stattfinden, wenn die in das Gas gesteckte Kompressionsarbeit sofort durch eine Wärmeabfuhr aus dem Gas ausgeglichen werden kann, gleiches gilt analog für Expansionsprozesse. Wenn jedoch recht schnell am Handrad im Versuch gedreht wird, um beispielsweise das Volumen zu reduzieren, kann das Gas während der Kompression kaum Wärme mit der Umgebung austauschen: Wir erhalten eher einen adiabatischen Prozess ($\Delta Q \approx 0$) und komprimieren das Gas statt beispielsweise entlang der Isotherme 2 im Bild zunächst entlang des steileren roten Weges. Wenn wir das System nun wieder ins Gleichgewicht kommen lassen, so transportiert der Wasserkreislauf bei gleichbleibendem Gasvolumen Wärme ab; das System bewegt sich entlang des roten „isochoren Brückenweg“ in Richtung niedrigerer Gesamtenergie U auf die Isotherme, von der aus wir begonnen haben und ist schließlich wieder auf der am Thermostat eingestellten Temperatur. Der Druck ist dann gegenüber dem Ende des adiabatischen Prozesses etwas gesunken. Analog kann die Argumentation auch für die Expansion durchgeführt werden: Soll das Gas z.B. entlang der Isotherme 1 expandiert werden, so wird das System – je nach Expansionsgeschwindigkeit – zunächst eher dem grünen Weg folgen und dann in einem isochoren Prozess entlang des senkrechten grünen Brückenweges von der Heizung erwärmt werden.



¹ Das gezeigte p-V-Diagramm ist zur Vereinfachung ein Diagramm für ein ideales Gas; die Erklärung lässt sich dennoch vom Prinzip her auf den realen Fall anwenden.