

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 1: Ermittlung kritischer Größen von Gasen

Betreuer: Dr. Matthias Kudra

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 05.12.2013

Tag der Protokollabgabe: 17.12.2013

1 Einleitung

Obwohl der gasförmige Zustand vielfach als der am leichtesten zu beschreibende Aggregatzustand bezeichnet wird, stellt sich auch bei Gasen das Problem einer gleichermaßen einfachen und umfassenden Zustandsgleichung.

Dieser Versuch soll die Grenzen der idealen Gasgleichung aufzeigen und die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS als Verbesserung der idealen Gasgleichung untersuchen.

2 Theorie

2.1 Ideale Gasgleichung

Nachdem BOYLE, GAY-LUSSAC, LAVOISIER und andere intensiv an Gasen geforscht hatten und bereits Gesetzmäßigkeiten über das Verhalten von Gasen bekannt waren, stellte AVOGADRO 1811 eine These auf, die mathematisch der idealen Gasgleichung

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

entspricht. In der Gleichung ist p der Druck, V das absolute Volumen (extensive Größe), n die Stoffmenge des Gases, T die Temperatur und R die ideale Gaskonstante

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Neben der Formulierung mit dem absoluten Volumen V findet sich auch die Formulierung mit dem molaren Volumen V_m

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

Diese lautet

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (3)$$

Die Gleichung konnte später auch im Rahmen der kinetischen Gastheorie hergeleitet werden. Für die Herleitung aus der kinetischen Gastheorie muss das Eigenvolumen der Gasteilchen vernachlässigt werden. Außerdem muss angenommen werden, dass die Teilchen eines idealen Gases nur über Stöße wechselwirken, andere attraktive und repulsive Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt.

Die ideale Gasgleichung ist mathematisch sehr einfach zu handhaben und wird aus diesem Grund als erste Näherung auch heute noch vielfach eingesetzt. Wenn ein Gas eine niedrige Temperatur besitzt und attraktive Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden können oder wenn der Druck sehr hoch ist, sodass Eigenvolumen und repulsive Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden können, liefert die ideale Gasgleichung jedoch keine gute Beschreibung mehr. Zahlreiche verbesserte Zustandsgleichungen sind bekannt.

2.2 Zustandsgleichung nach van der Waals

Die von VAN DER WAALS 1873 vorgeschlagene Zustandsgleichung baut auf der idealen Gasgleichung auf und korrigiert diese um die Anziehung der Teilchen untereinander durch intermolekulare Kräfte und um die Abstoßung durch das Eigenvolumen der Teilchen (PAULI-Abstoßung). Dazu werden zwei Modifikationen vorgenommen:

- Das Volumen des Behälters wird um das Eigenvolumen des Stoffes korrigiert, das proportional zur Stoffmenge des Gases ist.
- Der Druck wird korrigiert, da durch Anziehung der Teilchen der gemessene Druck geringer ist als von der idealen Gasgleichung vorhergesagt. Die Anziehung, die als proportional zu $c = \frac{n}{V}$ angenommen wird, verringert die Geschwindigkeit v der Teilchen. Diese verringerte Geschwindigkeit sorgt sowohl für einen geringeren Impulsübertrag $p = m \cdot v$ beim Stoß gegen die Systemgrenze als auch für eine geringere Stoßfrequenz $\nu = n \cdot v \cdot \frac{A}{V}$. Dadurch erklärt sich, dass der Quotient $\frac{n}{V}$ im Quadrat eingeht.

Die Zustandsgleichung ist

$$\left(p + a \cdot \frac{n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

beziehungsweise

$$\begin{aligned} p &= \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \\ &= \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \end{aligned} \quad (5)$$

Sie ist ein guter Kompromiss, wenn es darum geht, mit möglichst wenigen Parametern das Verhalten eines realen Gases möglichst gut zu beschreiben. Andere Ansätze wie die von BERTHELOT

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

und DIETERICI

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} \cdot \exp\left(-\frac{a}{R \cdot T \cdot V_m}\right) \quad (7)$$

die die Abhängigkeit des Teilchenzusammenhalts von der Temperatur berücksichtigen, kommen ebenfalls mit zwei Parametern aus, sind aber mathematisch schwieriger zu handhaben. Ein weiterer wichtiger Ansatz ist die Virialgleichung, bei der es sich um eine TAYLOR-Entwicklung handelt, die bei hinreichender Genauigkeit abgebrochen wird:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{C_k}{V_m^k} \quad (8)$$

Eine andere Formulierung verwendet statt des molaren Volumens den Druck:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot \sum_{k=0}^{\infty} C_k \cdot p^k \quad (9)$$

Für beide Formulierungen gilt $C_0 = 1$, sodass die Gleichungen bei Abbruch nach dem Glied C_0 in die ideale Gasgleichung, bei Abbruch nach dem C_2 in die VAN DER WAALS-Gleichung übergehen.

2.3 Kritischer Punkt eines van-der-Waals-Gases

Im $p(V)$ -Diagramm eines VAN DER WAALS-Gases gibt es für jede Temperatur ein bestimmtes Volumen, ab dem das Gas kondensiert. Das Zweiphasengebiet wird in der VAN DER WAALS-Gleichung durch das mathematische Artefakt der VAN DER WAALS-Schleife beschrieben, das sich durch die MAXWELL-Konstruktion in eine physikalisch sinnvolle Isobare überführen lässt. Im $T(p)$ -Diagramm wird dieser Volumenbereich zwischen dem Bereich, in dem das Gas kondensiert vorliegt, und dem Bereich, in dem es gasförmig vorliegt, durch die Siede- beziehungsweise Kondensationskurve begrenzt. Die Kondensationskurve hat einen positiven Anstieg – bei Erhöhung der Temperatur muss dabei auch ein immer höherer Druck aufgewendet werden, um das Gas zu verflüssigen. Mit steigender Temperatur nähern sich die Eigenschaften der beiden Phasen immer weiter an: Aufgrund der Temperaturerhöhung sinkt die Dichte der flüssigen Phase, aufgrund der einhergehenden Druckerhöhung steigt die Dichte der Gasphase. Bei der kritischen Temperatur T_c sind die Eigenschaften beider Phasen gleich – die Phasengrenze verschwindet. Im $T(p)$ -Diagramm endet die Kondensationskurve bei T_c , im $p(V)$ -Diagramm geht die VAN DER WAALS-Schleife in einen Wendepunkt über und verschwindet darüber vollständig. Druck und molares Volumen an diesem Wendepunkt werden als kritischer Druck p und kritisches molares Volumen $V_{m,c}$ bezeichnet. Statt des kritischen molaren Volumens wird besonders in der Physik häufig die kritische Dichte ρ_c angegeben, die sich nach

$$\rho_c = \frac{M}{V_{m,c}} \quad (10)$$

berechnet.

Dass die VAN DER WAALS-Schleife am kritischen Punkt in einem Sattelpunkt verschwindet, lässt sich mathematisch so formulieren, dass die erste und die zweite Ableitung von p nach V (nicht aber die dritte) an diesem Punkt verschwinden:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)^2} + 2a \cdot \frac{n^2}{V^3} \quad (11)$$

$$0 = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 2 \cdot \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)^3} - 6a \cdot \frac{n^2}{V^4} \quad (12)$$

$$0 \neq \frac{\partial^3 p}{\partial V^3} = -6 \cdot \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)^4} + 24a \cdot \frac{n^2}{V^5} \quad (13)$$

Das Lösen von Gleichungen 11 und 12 liefert folgende mit Ungleichung 13 kompatiblen Daten für den kritischen Punkt:

$$V_c = 3n \cdot b \quad (14)$$

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b \cdot R} \quad (15)$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (16)$$

Die VAN DER WAALS-Parameter a und b können folglich aus dem kritischen Punkt des Gases berechnet werden. Dabei fällt auf, dass das Gleichungssystem mit den drei Gleichungen 14, 15, 16 und zwei Unbekannten a , b überbestimmt ist. Dieses Problem wird in der Praxis häufig dadurch umgangen, dass nur T_c und p_c zur Bestimmung von a und b genutzt werden, was darin begründet ist, dass T_c und p_c relativ exakt messbar sind,

V_c dagegen häufig mit größeren experimentellen Fehlern behaftet ist. Damit ergeben sich

$$a = \frac{27 R^2 \cdot T_c^2}{64 p_c} \quad (17)$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 p_c} \quad (18)$$

2.4 Kompressibilitätsfaktor

Eine andere Möglichkeit, die Abweichung des Zustandes eines Gases vom idealen Verhalten zu beschreiben ist der Kompressibilitätsfaktor Z . Er ergibt sich als

$$Z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} \quad (19)$$

und ist entsprechend Gleichung 1 für ideale Gase 1.

2.5 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Um Phasengleichgewichte zu beschreiben, werden Phasendiagramme genutzt. Insbesondere bei Reinstoffen sind $p(T)$ -Diagramme als Phasendiagramme verbreitet. Im $p(T)$ -Diagramm gibt es verschiedene Gebiete, in denen jeweils verschiedene Phasen thermodynamisch stabil sind. Diese Gebiete werden durch Koexistenzlinien voneinander getrennt. Ein häufiges Problem ist die Beschreibung dieser Koexistenzlinien $p(T)$ beziehungsweise ihres Anstiegs $\frac{dp}{dT}$. Da auf einer Koexistenzlinie beide Phasen gleichermaßen thermodynamisch stabil sind, müssen die chemischen Potentiale μ_i beider Phasen gleich sein:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (20)$$

Dabei gilt für beide Phasen die GIBBS-DUHEM-Gleichung, die sich unter Annahme eines Reinstoffs zu

$$\mu_i = V_m \cdot dp - S_m \cdot dT \quad (21)$$

ergibt. Aus Gleichung 20 wird damit

$$V_{m,1} \cdot dp - S_{m,1} \cdot dT = V_{m,2} \cdot dp - S_{m,2} \cdot dT$$

beziehungsweise

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{S_{m,1} - S_{m,2}}{V_{m,1} - V_{m,2}} \\ &= \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \end{aligned} \quad (22)$$

Diese Gleichung wird als CLAPEYRON-Gleichung bezeichnet.

Für den Phasenübergang gilt außerdem die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m, \quad (23)$$

mit der GIBBS-Energie ΔG_m , der Enthalpie ΔH_m und der Entropie ΔS_m beim Phasenübergang. Auf der Koexistenzlinie ist dabei die Änderung der GIBBS-Energie null. Für einen hinreichend kleinen Temperaturbereich, für den die Temperaturabhängigkeit von ΔH_m und ΔS_m vernachlässigt werden kann, folgt damit aus der CLAPEYRON-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad (24)$$

Für den Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand gilt

$$\Delta V_m = V_{m,g} - V_{m,l} \quad (25)$$

mit dem molaren Volumen $V_{m,g}$ in der Gas- und $V_{m,l}$ in der Flüssigphase. Bei nicht allzu hohen Drücken können zwei weitere Näherungen gemacht werden: Zum einen ist das molare Volumen der flüssigen Phase gegenüber dem der Gasphase vernachlässigbar, zum anderen kann das Gas als ideal beschrieben werden (Gleichung 1). Damit folgt

$$\begin{aligned} \Delta V_m &\approx V_{m,g} \\ &\approx \frac{R \cdot T}{p} \end{aligned} \quad (26)$$

Einsetzen in Gleichung 24 liefert die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m \cdot dT}{R \cdot T^2} \quad (27)$$

Diese Gleichung lässt sich in geeigneten Grenzen integrieren:

$$\begin{aligned} \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p} &= \int_{T_b}^T \frac{\Delta H_m \cdot dT}{R \cdot T^2} \\ \ln \frac{p}{p^\ominus} &= \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

mit der Siedetemperatur T_b bei Standarddruck $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

3 Durchführung

Der Druck einer mit einer bestimmten Menge SF_6 gefüllten, temperierten Kapillare mit Thermostatierungsmantel wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und Kapillarvolumina gemessen. Dazu wurde das Kapillarvolumen auf $4,0 \text{ cm}^3$ eingestellt und die Thermostattemperatur eingestellt – bei der ersten Messreihe $25 \text{ }^\circ\text{C}$, bei der folgenden auf $41 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei der letzten auf $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Dann wurden für jede Messreihe folgende Schritte durchgeführt:

Es wurde auf Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet und die exakte Temperatur am Thermometer abgelesen. Am Manometer wurde der Druck abgelesen, dann das Kapillarvolumen um $0,5 \text{ cm}^3$ beziehungsweise $0,1 \text{ cm}^3$ (ab $2,5 \text{ cm}^3$) verringert, wobei gegen Ende der Messreihe darauf geachtet wurde, dass der Druck unterhalb des zulässigen Maximaldrucks von 50 bar lag. Nach Beendigung jeder Messreihe wurde wieder ein Kapillarvolumen von $4,0 \text{ cm}^3$ eingestellt.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Drücke für SF₆ bei verschiedenen Volumina und Temperaturen

| Volumen V mL | Druck | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | $p_{25\text{ °C}}$ bar | $p_{41\text{ °C}}$ bar | $p_{45\text{ °C}}$ bar |
| 4,00 | 16,8 | 18,6 | 18,8 |
| 3,50 | 18,6 | 20,6 | 21,1 |
| 3,00 | 20,6 | 23,1 | 23,6 |
| 2,50 | 22,9 | 26,1 | 26,7 |
| 2,40 | 23,5 | 26,6 | 27,5 |
| 2,30 | 23,8 | 27,3 | 28,3 |
| 2,20 | 23,8 | 28,2 | 29,1 |
| 2,10 | 23,8 | 28,8 | 29,9 |
| 2,00 | 23,9 | 29,6 | 30,5 |
| 1,90 | 24,0 | 30,3 | 31,3 |
| 1,80 | 24,0 | 30,8 | 32,2 |
| 1,70 | 24,0 | 31,5 | 33,0 |
| 1,60 | 24,0 | 32,2 | 33,8 |
| 1,50 | 24,0 | 32,9 | 34,6 |
| 1,40 | 24,0 | 33,5 | 35,4 |
| 1,30 | 24,1 | 34,0 | 36,0 |
| 1,20 | 24,2 | 34,2 | 36,7 |
| 1,10 | 24,2 | 34,2 | 37,2 |
| 1,00 | 24,3 | 34,3 | 37,5 |
| 0,90 | 24,4 | 34,3 | 37,6 |
| 0,80 | 24,4 | 34,3 | 37,6 |
| 0,70 | 24,6 | 34,6 | 37,8 |
| 0,60 | 24,8 | 34,6 | 37,9 |
| 0,50 | 25,1 | 34,8 | 42,2 |
| 0,48 | – | 40,0 | – |
| 0,47 | – | – | 50,0 |
| 0,41 | 40,0 | – | – |

Die Temperatur konnte auf $\pm 0,1$ K, der Druck auf $\pm 0,2$ bar und das Volumen auf $\pm 0,02$ mL genau abgelesen werden.

5 Auswertung

5.0 Temperaturen der Isothermen

In Tabelle 2 sind die sich aus den Originalmessdaten (siehe Anhang) ergebenden Minimal- und Maximaltemperaturen der jeweiligen Messwerte sowie der gewichtete Mittelwert angegeben.

Tabelle 2: Temperaturbereiche der Isothermen

| | | | | |
|----------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Solltemperatur | ϑ_{soll} | 25,0 °C | 41,0 °C | 45,0 °C |
| Minimum | ϑ_{min} | 25,0 °C | 40,7 °C | 44,9 °C |
| Maximum | ϑ_{max} | 25,9 °C | 41,1 °C | 45,1 °C |
| Mittelwert | $\bar{\vartheta}$ | 25,4 °C | 40,8 °C | 45,0 °C |
| | \bar{T} | 298,6 K | 314,0 K | 318,2 K |
| Größtfehler | $u(\bar{T})$ | $\pm 0,6$ K | $\pm 0,4$ K | $\pm 0,3$ K |

Der statistische Größtfehler ist abgeschätzt als

$$u(T) = \max(|\bar{\vartheta} - \vartheta_{min}|, |\bar{\vartheta} - \vartheta_{max}|) + 0,1 \text{ K}$$

5.1 Isothermen

Eine Auftragung der Messdaten in einem $p(V)$ -Diagramm ist in Abbildung 1 gegeben.

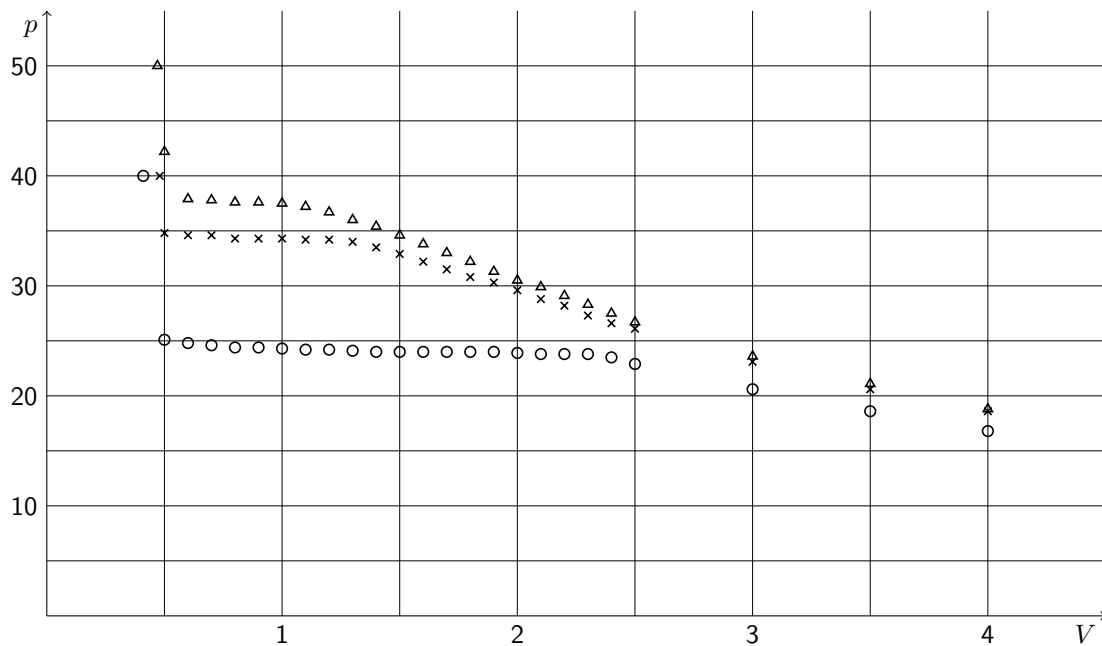


Abbildung 1: Auftragung der Messdaten im $p(V)$ -Diagramm: $p_{25^\circ\text{C}}$ als Kreise, $p_{41^\circ\text{C}}$ als Kreuze und $p_{45^\circ\text{C}}$ als Dreiecke

5.2 Wahl der kritischen Daten

Aus Abbildung 1 ist zu sehen, dass die bei 45 °C aufgenommene Isotherme noch unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Das Zweiphasengebiet ist aber bereits wesentlich kleiner als in der für 41 °C aufgenommenen Isotherme, sodass diese Isotherme näherungsweise als kritische Isotherme angesetzt werden kann. Beim Vergleich der drei Isothermen fällt außerdem auf, dass das Zweiphasengebiet näherungsweise bei dem gleichen Volumen endet. Es ist also anzunehmen, dass das kritische Volumen in der Nähe dieses Wertes von 0,5 mL angesiedelt ist. Bei Betrachtung der „kritischen Isotherme“ wird klar, dass bei einem Volumen von 0,5 mL der kritische Punkt bereits überschritten ist. Es wird deshalb der Punkt mit nächsthöherem Volumen als kritischer Punkt angesetzt:

Tabelle 3: Gemessene kritische Größen von SF₆

| Kritische Größe | Wert |
|-----------------|--|
| Druck | p_c 37,9 bar |
| Temperatur | ϑ_c 44,9 °C T_c 318,0 K |
| Volumen | V_c 0,6 mL |

Als gemessene Dampfdrücke werden jeweils die in der Mitte des Zweiphasengebietes aufgenommenen Werte und die dazugehörigen gemessenen Temperaturen (siehe Originalmesswerte im Anhang) verwendet:

Tabelle 4: Gemessene Sättigungsdampfdrücke von SF₆

| Temperatur | Dampfdruck |
|-------------------|--------------|
| ϑ °C | p_s bar |
| 25,5 | 24,0 |
| 40,7 | 34,3 |
| 44,9 | 37,6 |

Da es sich bei der 45 °C-Isotherme noch um eine Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur handelt, kann auch für 45 °C noch ein Sättigungsdampfdruck angegeben werden.

5.3 Bestimmung der Stoffmenge

Zur Bestimmung der Stoffmenge wird an die $pV(p)$ -Kurven die Virialgleichung entsprechend Gleichung 9

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + B(T) \cdot p\right)$$

mit einem temperaturabhängigen Koeffizienten $B(T)$ angepasst. Dabei werden jeweils nur die Werte im Bereich 2,4 mL . . . 4,0 mL verwendet, für die der Druck noch klein und der Verlauf annähernd linear ist. Damit ergeben sich die in Tabelle 5 angegebenen Fit-Parameter.

Tabelle 5: Parameter der Anpassung der Virialgleichung mit einem Koeffizienten an die $pV(p)$ -Kurven

| Größe | | Werte der verschiedenen Reihen | | | Einheit |
|-------------------------|--------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | 25 °C | 41 °C | 45 °C | |
| Stoffmenge | n | $3,86 \pm 0,07$ | $3,77 \pm 0,06$ | $3,65 \pm 0,07$ | mmol |
| Virialkoeffizient | $B(T)$ | $-1,74 \pm 0,06$ | $-1,31 \pm 0,05$ | $-1,15 \pm 0,06$ | kPa^{-1} |
| Korrelationskoeffizient | R^2 | 0,9924 | 0,9917 | 0,9856 | 1 |

Aus Tabelle 5 ergibt sich ein Mittelwert von 3,76 mmol nach der Virialgleichung mit einem Koeffizienten.

Die Korrelationskoeffizienten der Virialgleichung mit einem Koeffizienten sind relativ gering und die Werte für kleine Drücke weisen eine annähernd parabolische Form auf, sodass als bessere Näherung auch die Gleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2\right)$$

mit zwei temperaturabhängigen Virialkoeffizienten $B(T)$ und $C(T)$ angepasst werden kann. Dabei werden wiederum nur die Werte im Bereich 2,4 mL . . . 4,0 mL verwendet, für die der Druck noch klein und der Verlauf annähernd linear ist. Damit ergeben sich die Fit-Parameter in Tabelle Tabelle 6

Tabelle 6: Parameter der Anpassung der Virialgleichung mit zwei Koeffizienten an die $pV(p)$ -Kurven

| Größe | | Werte der verschiedenen Reihen | | | Einheit |
|-------------------------|--------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | | 25 °C | 41 °C | 45 °C | |
| Stoffmenge | n | $2,62 \pm 0,35$ | $2,95 \pm 0,53$ | $2,66 \pm 0,43$ | mmol |
| 1. Virialkoeffizient | $B(T)$ | $2,2 \pm 1,6$ | $0,8 \pm 1,8$ | $1,7 \pm 1,7$ | kPa^{-1} |
| 2. Virialkoeffizient | $C(T)$ | -116 ± 48 | -55 ± 45 | -71 ± 42 | Pa^{-2} |
| Korrelationskoeffizient | R^2 | 0,9989 | 0,9963 | 0,9961 | 1 |

Nach Tabelle 6 ergibt sich ein Mittelwert von 2,74 mmol nach der Virialgleichung mit zwei Koeffizienten. Aus Gründen, die in den Abschnitten 6.3 und 8.6 erläutert sind, wird dieser Wert nicht weiter verfolgt.

5.4 Kritisches molares Volumen und kritische Dichte

Das kritische molare Volumen ergibt sich nach 2 aus dem kritischen Volumen V_c und der Stoffmenge n . Für die aus der Virialgleichung mit einem Koeffizienten berechnete Stoffmenge ergibt sich

$$\begin{aligned}V_{m,c}^I &= \frac{0,6 \text{ mL}}{3,76 \text{ mmol}} \\ &= 0,16 \text{ L mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die kritische Dichte ergibt sich nach Gleichung 10

$$\rho_c = \frac{n \cdot M}{V_c}$$

und hat einen Wert von

$$\begin{aligned}\rho_c^I &= \frac{3,76 \text{ mmol} \cdot 146,06 \text{ g mol}^{-1}}{0,6 \text{ mL}} \\ &= 915 \text{ kg m}^{-3}\end{aligned}$$

5.5 van-der-Waals-Parameter

Die VAN DER WAALS-Parameter berechnen sich nach den Gleichungen 17 und 18 und sind

$$\begin{aligned}a &= \frac{27 (8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})^2 \cdot (318,2 \text{ K})^2}{64 \cdot 37,9 \text{ bar}} \\ &= 7,79 \cdot 10^4 \text{ J}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ bar}^{-1} \\ &= 0,779 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2} \\ &= 7,79 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \\ b &= \frac{8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 318,2 \text{ K}}{8 \cdot 37,9 \text{ bar}} \\ &= 8,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \\ &= 8,73 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 8,73 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}\end{aligned}$$

5.6 Kompressibilitätsfaktor

5.6.1 Ideales Verhalten

Die Kompressibilitätsfaktoren für die Isothermen bei einem Volumen von 4,00 mL berechnen sich nach Gleichung 19. Für die 25 °C-Isotherme ergibt sich

$$\begin{aligned}Z &= \frac{16,8 \text{ bar} \cdot 4,00 \text{ mL}}{3,76 \text{ mL} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,2 \text{ K}} \\ &= 0,72\end{aligned}$$

Analog ergeben sich die anderen in Tabelle 7 angegebenen Faktoren.

Tabelle 7: Berechnete Kompressibilitätsfaktoren von SF₆ bei einem Systemvolumen von 4,00 mL

| Temperatur $\frac{T}{\text{°C}}$ | Kompressibilitätsfaktor $\frac{Z}{1}$ |
|-------------------------------------|--|
| 25,0 | 0,72 |
| 41,1 | 0,76 |
| 45,0 | 0,76 |

5.6.2 Kritischer Kompressibilitätsfaktor

Der Kompressibilitätsfaktor Z berechnet sich nach Gleichung 19 und beträgt am experimentellen kritischen Punkt

$$Z_c = \frac{37,9 \text{ bar} \cdot 0,6 \text{ mL}}{2,74 \text{ mmol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 318,2 \text{ K}}$$

$$= 0,229$$

Aus den Literaturdaten ergibt sich (nach Substitution von V entsprechend Gleichung 10) ein Wert von

$$Z_c = \frac{p_c \cdot M_c}{\rho_c \cdot R \cdot T}$$

$$= \frac{37,1 \text{ atm} \cdot 146,06 \text{ g mol}^{-1}}{0,736 \text{ kg dm}^{-3} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \left(\frac{45,6 \text{ °C}}{\text{°C}} + 273,15\right) \text{ K}}$$

$$= 0,281$$

5.7 Verdampfungsenthalpie

Die Anpassung der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (Gleichung 28)

$$\ln \frac{p}{p^\ominus} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right)$$

an die gemessenen Sättigungsdampfdrücke (Tabelle 4) mit $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ liefert die in Tabelle 8 angegebenen Parameter:

Tabelle 8: Parameter des Fits der Sättigungsdampfdrücke von SF₆ an die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

| Parameter | Wert |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Verdampfungsenthalpie ΔH_m | (18,285 ± 0,027) kJ mol ⁻¹ |
| Siedetemperatur T_b | (208,6 ± 0,1) K |
| Korrelationskoeffizient R^2 | 0,999 997 |

6 Fehlerbetrachtung

6.0 Fehlerquellen

Folgende experimentelle Einflüsse haben zu Fehlern in den Messwerten geführt:

- Der Druck konnte auf $\pm 0,2$ bar genau abgelesen werden.
- Das Volumen des System konnte auf $\pm 0,02$ mL genau abgelesen werden. Es wurde immer am Meniskus der Quecksilbersäule abgelesen, sodass das Volumen zusätzlich mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet ist.
- Die Temperatur des Wasserbades konnte auf $\pm 0,1$ K genau abgelesen werden. Aufgrund der Temperaturschwankungen des Wasserbades und der Tatsache, dass der Phasenübergang nicht thermoneutral verlief, konnte nicht sichergestellt werden, dass das SF₆-System dieselbe Temperatur aufwies wie das Wasserbad. Aufgrund der geringen Größe und hohen Oberfläche des Systems war jedoch eine schnelle Temperaturangleichung gewährleistet. Es wird von einem zusätzlichen Fehler von $\pm 0,5$ K ausgegangen.

6.1 Isothermen

Bei der Betrachtung der „Isothermen“ ist zu beachten, dass neben dem Druck- und Volumenfehler (die im Diagramm in etwa der Größe der Symbole entsprechen) auch ein Temperaturfehler zu berücksichtigen ist. Mithilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung (Gleichung 28) lässt sich der Fehler für den Zweiphasenbereich in einen Druckfehler umrechnen. Dadurch ergibt sich ein Bild von der Größenordnung des Fehlers. Dies sei am Beispiel der 25 °C-Isotherme verdeutlicht:

$$\begin{aligned} \ln \frac{p + u(p)}{p} &= \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + u(T)} \right) \\ \frac{u(p)}{p} &= \exp \left(\frac{18,285 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left[\frac{1}{298,6 \text{ K}} - \frac{1}{298,6 \text{ K} \pm 1,1 \text{ K}} \right] \right) - 1 \\ &= \pm 2,8 \% \end{aligned} \quad (29)$$

Dieser Fehler ist wesentlich größer als der Ablesefehler, sodass entsprechend auch die Drücke einen stärkeren Fehler aufweisen.

6.2 Experimentelle kritische Daten

Neben den statistischen Fehlern sind bei den kritischen Daten noch systematische Fehler zu berücksichtigen. Bereits aus Abbildung 1 ist zu erkennen, dass die als kritische Isotherme angenommene Kurve unterhalb der kritischen Temperatur aufgenommen wurde. Das Zweiphasengebiet erstreckt sich über einen Bereich von etwa 0,5 mL, während es bei der 41 °C-Isotherme noch etwa 0,8 mL und bei der 25 °C-Isotherme etwa 1,9 mL sind. Aus diesen Daten lässt sich erkennen, dass sich das Zweiphasengebiet bei Annäherung an die kritische Temperatur immer schneller verkleinert. Es ist deshalb anzunehmen, dass die 45 °C-Isotherme höchstens 5 K

unterhalb der kritischen Temperatur aufgenommen wurde (entsprechend einem systematischen Fehler bis -5 K).

Entsprechend der zu niedrigen bestimmten kritischen Temperatur ist auch der kritische Druck zu klein. Da am kritischen Punkt das Zweiphasengebiet in den singulären kritischen Punkt übergeht, verliert auch die CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung spätestens am kritischen Punkt ihre Gültigkeit. Sie kann deshalb nur eine sehr grobe Abschätzung des systematischen Fehlers für den Fehler des kritischen Drucks liefern. Analog zur Gleichung 29 ergibt sich bei Annahme eines Temperaturfehlers von -5 K ein Druckfehler von $-4,3\text{ bar}$.

Das molare Volumen der flüssigen Phase, das am kritischen Punkt in das kritische Volumen übergeht, ist nur wenig von Temperatur und Druck abhängig. Dennoch ist für das kritische Volumen der größte Fehler zu verzeichnen, da im Experiment das Volumen nur in Schritten von $0,10\text{ mL}$ verkleinert wurde. Damit ist ein systematischer Fehler von bis zu $+0,10\text{ mL}$ denkbar.

6.3 Stoffmenge

Die Bestimmung der Stoffmenge mithilfe der Virialgleichung hat den Nachteil, dass bei den Drücken von $15\text{ bar} \dots 30\text{ bar}$, bei denen gemessen wurde, ein Virialkoeffizient nicht mehr ausreicht, um das Verhalten des realen Gases zu beschreiben. Dies ist auch daran zu erkennen, dass sich eine erheblich andere Stoffmenge ergibt, wenn statt eines Virialkoeffizienten zwei verwendet werden. Die Verwendung von zwei Virialkoeffizienten hat dagegen den Nachteil, dass aufgrund der Nichtlinearität der Virialgleichung mit zwei Koeffizienten die Extrapolation auf $p = 0$ mit größeren Fehlern behaftet ist.

Der Fehler der berechneten Stoffmenge ist vermutlich sehr groß, eine Abschätzung ist mit den gegebenen Mitteln nicht möglich. Es wird angenommen, dass die Stoffmenge $(3,76 \pm 0,50)\text{ mmol}$ beträgt.

6.4 Kritisches molares Volumen und kritische Dichte

Das kritische molare Volumen kombiniert die Fehler des kritischen Volumens und der Stoffmenge. Die kritische Dichte ist umgekehrt proportional zum kritischen molaren Volumen. Damit sind die relativen Fehler beider Größen gleich. Für den relativen Fehler des kritischen molaren Volumens gilt aufgrund der multiplikativen Verknüpfung der eingehenden Größen die Additivität der relativen Fehler der Eingangsgrößen:

$$\begin{aligned} \frac{u(V_{m,c})}{V_{m,c}} &= \frac{u(V_c)}{V_c} + \frac{u(n)}{n} \\ &= \frac{\pm 0,10\text{ mL} \pm 0,02\text{ mL}}{0,60\text{ mL}} + \frac{\pm 0,50\text{ mmol}}{3,76\text{ mmol}} \\ &= \pm 34\% \end{aligned}$$

Damit sind

$$\begin{aligned} u(V_{m,c}) &= V_{m,c} \cdot \frac{u(V_{m,c})}{V_{m,c}} \\ &= 0,16\text{ L mol}^{-1} \cdot (\pm 39\%) \end{aligned}$$

$$= \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1}$$

und

$$\begin{aligned} u(\rho_c) &= 915 \text{ kg m}^{-3} \cdot (\pm 34 \%) \\ &= \pm 305 \text{ kg cm}^{-3} \end{aligned}$$

6.5 van-der-Waals-Parameter

Die VAN DER WAALS-Parameter enthalten entsprechend ihrer Berechnung nach den Gleichungen 17 und 18 die Fehler der verwendeten idealen Gaskonstante, der Temperatur und des Druckes. Der Fehler der idealen Gaskonstante ist dabei vernachlässigbar und auch der Fehler der Temperatur spielt mit $\pm 0,1 \text{ K}$ Ablesefehler und einer angenommenen Abweichung von $\pm 0,5 \text{ K}$ zwischen Wasserbad- und Systemtemperatur nur eine untergeordnete Rolle. Der größte Fehler ist der des Druckes, der sich aus dem Ablesefehler von $\pm 0,2 \text{ bar}$ und dem in Abschnitt 6.2 abgeschätzten Druckfehler von $\pm 4,3 \text{ bar}$ ergibt. Insgesamt ergibt sich ein relativer Druckfehler von

$$\begin{aligned} \frac{u(p_c)}{p_c} &= \frac{\pm 0,2 \text{ bar} \pm 4,3 \text{ bar}}{37,9 \text{ bar}} \\ &= \pm 12 \% \end{aligned}$$

Da der Druck in beide VAN DER WAALS-Parameter multiplikativ eingeht, sind die relativen Fehler von a und b gleich dem von p_c . Damit sind die absoluten Fehler

$$\begin{aligned} u(a) &= a \cdot \frac{u(p_c)}{p_c} \\ &= 7,79 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \cdot (\pm 12 \%) \\ &= \pm 0,93 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} u(b) &= 8,73 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \cdot (\pm 12 \%) \\ &= \pm 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

6.6 Kompressibilitätsfaktor

6.6.1 Ideales Verhalten

Aufgrund der multiplikativen Verknüpfung der Eingangsgrößen zur Berechnung des Kompressibilitätsfaktors nach Gleichung 19 addieren sich die relativen Fehler. Unter Vernachlässigung des Fehlers der idealen Gaskon-

stante ergibt sich für die 25 °C-Isotherme:

$$\begin{aligned}\frac{u(Z)}{Z} &= \frac{u(p)}{p} + \frac{u(V)}{V} + \frac{u(n)}{n} + \frac{u(T)}{T} \\ &= \frac{\pm 0,2 \text{ bar}}{16,8 \text{ bar}} + \frac{\pm 0,02 \text{ mL}}{4,00 \text{ mL}} + \frac{\pm 0,50 \text{ mmol}}{3,76 \text{ mmol}} + \frac{\pm 0,6 \text{ K}}{298,2 \text{ K}} \\ &= \pm 15 \%\end{aligned}$$

Der größte Fehler ist der der Stoffmenge, der für alle drei Kompressibilitätsfaktoren gleich ist, sodass auch der Gesamtfehler für alle drei Faktoren nahezu identisch ist. Es ergeben sich absolute Fehler von

$$u(Z_{25^\circ\text{C}}) = 0,72 \cdot (\pm 15 \%) = 0,11$$

$$u(Z_{41^\circ\text{C}}) = 0,76 \cdot (\pm 15 \%) = 0,12$$

$$u(Z_{45^\circ\text{C}}) = 0,76 \cdot (\pm 15 \%) = 0,12$$

6.6.2 Kritischer Kompressibilitätsfaktor

Analog zur allgemeinen Betrachtung ergibt sich für den kritischen Kompressibilitätsfaktor

$$\begin{aligned}\frac{u(Z_c)}{Z_c} &= \frac{u(p_c)}{p_c} + \frac{u(V_c)}{V_c} + \frac{u(n)}{n} + \frac{u(T_c)}{T_c} \\ &= 12 \% + \frac{\pm 0,10 \text{ mL} \pm 0,02 \text{ mL}}{0,6 \text{ mL}} + \frac{\pm 0,50 \text{ mmol}}{3,76 \text{ mmol L}^{-1}} + \frac{\pm 5 \text{ K}}{318,0 \text{ K}} \\ &= \pm 47 \%\end{aligned}$$

Damit ist

$$\begin{aligned}u(Z) &= 0,229 \cdot (\pm 47 \%) \\ &= 0,108\end{aligned}$$

6.7 Verdampfungsenthalpie

Die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung basiert auf der Näherung, dass das molare Volumen der Flüssigphase gegenüber dem der Gasphase vernachlässigbar ist und dass die Gasphase sich durch die ideale Gasgleichung beschreiben lässt (siehe Abschnitt 2.5). Korrekterweise müsste in Gleichung 26 R durch $\Delta Z \cdot R$ ersetzt werden, was jedoch bei der Integration problematisch ist, da ΔZ temperaturabhängig ist. Bei 25 °C ist der Kompressibilitätsfaktor der Gasphase etwa 0,716 und der der flüssigen Phase etwa 0,156. Damit ist $\Delta Z \approx 0,56$ und der Fehler der Verdampfungsenthalpie liegt bei etwa +44 %, entsprechend +8 kJ mol⁻¹.

7 Zusammenfassung

Eine SF₆-Probe in einem geschlossenen System wurde untersucht:

Tabelle 9: Bestimmte Größen einer SF₆-Probe. Fehler sind unterteilt in maximale statistische und geschätzte systematische Fehler; bei überwiegendem systematischen Fehler ist der statistische Fehler nicht angegeben.

| Größe | Wert | Größtfehler | | Einheit | |
|--|--------------------|-------------|-------|---------|--------------------------------------|
| | | stat. | syst. | | |
| kritische Temperatur | T_c | 318,0 | ±0,6 | −5,0 | K |
| kritischer Druck | p_c | 37,9 | ±0,2 | −4,3 | bar |
| kritisches Volumen | V_c | 0,6 | ±0,02 | +0,10 | mL |
| Stoffmenge | n | 3,76 | – | ±0,50 | mmol |
| kritisches molares Volumen | $V_{m,c}$ | 0,16 | – | ±0,06 | L mol ^{−1} |
| kritische Dichte | ρ_c | 0,92 | – | ±0,31 | g mL ^{−1} |
| Dampfdruck bei (25,5 ± 0,6) °C | $p_{25\text{ °C}}$ | 24,0 | ±0,2 | – | bar |
| Dampfdruck bei (40,7 ± 0,6) °C | $p_{41\text{ °C}}$ | 34,3 | ±0,2 | – | bar |
| Dampfdruck bei (44,9 ± 0,6) °C | $p_{45\text{ °C}}$ | 37,6 | ±0,2 | – | bar |
| VAN DER WAALS-Parameter | a | 7,8 | – | ±1,0 | bar L ² mol ^{−2} |
| VAN DER WAALS-Parameter | b | 8,7 | – | ±1,1 | 10 ^{−2} L mol ^{−1} |
| Kompressibilitätsfaktoren | | | | | |
| • bei (4,00 ± 0,02) mL und (25,0 ± 0,6) °C | $Z_{25\text{ °C}}$ | 0,72 | – | ±0,11 | 1 |
| • bei (4,00 ± 0,02) mL und (41,1 ± 0,6) °C | $Z_{41\text{ °C}}$ | 0,76 | – | ±0,12 | 1 |
| • bei (4,00 ± 0,02) mL und (45,0 ± 0,6) °C | $Z_{45\text{ °C}}$ | 0,76 | – | ±0,12 | 1 |
| kritischer Kompressibilitätsfaktor | Z_c | 0,229 | – | ±0,108 | 1 |
| Verdampfungsenthalpie | ΔH_m | 18 | – | +8 | kJ mol ^{−1} |

8 Diskussion

8.1 Isothermen

Die aufgenommenen Isothermen haben die erwartete Form mit einem Gebiet, in dem die Gasphase vorherrscht und eine Verkleinerung des Volumens zu einer Erhöhung des Drucks führt, einem Zweiphasengebiet, in dem der Druck (innerhalb der Messgenauigkeit) konstant ist, und einem Gebiet des flüssigen Aggregatzustandes, in dem geringe Volumenverkleinerung zu hohem Druckanstieg führt.

8.2 Kritische Daten

Beim Vergleich der experimentellen kritischen Daten mit den Literaturwerten[1] zeigt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung bei der kritischen Temperatur T_c und dem kritischen Druck p_c als nach der Fehler-

abschätzung erwartet.

Tabelle 10: Vergleich der experimentellen kritischen Daten mit den Literaturwerten nach [1].

| Größe | | Experiment | Literatur | Einheit |
|----------------------|----------|------------|-----------|--------------------|
| kritische Temperatur | T_c | 318,0 | 318,8 | K |
| kritischer Druck | p_c | 37,9 | 37,6 | bar |
| kritische Dichte | ρ_c | 0,92 | 0,736 | g mL^{-1} |

8.3 Stoffmenge

Wird die kritische Dichte aus der Literatur näherungsweise als Dichte der flüssigen Phase bei 41 °C und 40 bar verwendet, so lässt sich die Stoffmenge abschätzen als

$$\begin{aligned}n &= \frac{\rho \cdot V}{M} \\ &= \frac{0,736 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,48 \text{ mL}}{146,06 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 2,4 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Dieser Wert weicht stark von der in Abschnitt 5.3 nach der Virialgleichung mit einem Koeffizienten berechneten Stoffmenge (3,76 mmol) ab und verträgt sich eher mit der nach der Virialgleichung mit zwei Koeffizienten berechneten (für eine Begründung, warum nicht diese verwendet wurde, siehe Abschnitt 8.6).

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Stoffmenge im untersuchten System nicht sehr genau bestimmt werden kann.

8.4 Kritische Dichte

Bei der kritischen Dichte ist die Abweichung des experimentellen Wertes vom Literaturwert relativ groß, was hauptsächlich mit der großen Unsicherheit der Systemstoffmenge und dem großen Volumenfehler, der sich aus der Schrittgröße der Systemvolumina ergibt, zusammenhängt. Der Literaturwert von $0,736 \text{ g mL}^{-1}$ liegt aber noch im abgeschätzten Fehlerintervall von $0,61 \text{ g mL}^{-1} \dots 1,23 \text{ g mL}^{-1}$.

8.5 van-der-Waals-Parameter

Da die in Abschnitt 6.5 angenommenen Fehler für die kritischen Daten viel größer sind als die Abweichung der experimentellen Daten von den Literaturwerten, ist zu erwarten, dass die aus den experimentellen Daten berechneten VAN DER WAALS-Parameter wesentlich besser mit den Literaturwerten übereinstimmen als die in Abschnitt 6.5 berechneten Fehlergrenzen angeben. Tatsächlich stimmen die experimentellen VAN DER WAALS-Parameter sehr gut mit den Literaturwerten nach [2] überein.

Tabelle 11: Vergleich der experimentellen VAN DER WAALS-Parameter mit den Literaturwerten nach [2].

| Größe | | Experiment | Literatur | Einheit |
|-------------------------|-----|------------|-----------|--------------------------------------|
| VAN DER WAALS-Parameter | a | 7,8 | 7,857 | bar L ² mol ⁻² |
| VAN DER WAALS-Parameter | b | 8,7 | 8,786 | 10 ⁻² L mol ⁻¹ |

8.6 Kompressibilitätsfaktoren

8.6.1 Ideales Verhalten

Die Kompressibilitätsfaktoren für ein Systemvolumen von 4,00 mL liegen bei etwa $3/4$, sodass nicht mehr von idealem Verhalten ausgegangen werden kann. Unter Annahme einer Systemstoffmenge von 3,76 mmol wäre die Verwendung der idealen Gasgleichung zur Bestimmung der Stoffmenge mit einem Fehler von etwa 30 % verbunden.

8.6.2 Kritischer Kompressibilitätsfaktor

Der berechnete kritische Kompressibilitätsfaktor weicht mit $0,229 \pm 0,108$ erheblich vom Kompressibilitätsfaktor $3/8$ eines VAN DER WAALS-GASES ab. Der aus den Literaturdaten berechnete Kompressibilitätsfaktor von 0,281 bestätigt diese Abweichung. Dies zeigt, dass auch die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS reale Gase nur näherungsweise beschreibt.

8.6.3 Virialgleichung mit zwei Koeffizienten

Aus dem Fit der Virialgleichung mit zwei Koeffizienten folgt eine Stoffmenge von 2,74 mmol (siehe Abschnitt 5.3). Bei Verwendung dieser Stoffmenge ergeben sich für die Systemvolumina von 4,00 mL jedoch Kompressibilitätsfaktoren von über 1, die für den (unterkritischen) gasförmigen Zustand nicht zu erwarten sind. Die Rechnung wurde deshalb verworfen, zumal laut Versuchsbeschreibung[3] nur ein Virialkoeffizient zu verwenden ist.

8.7 Verdampfungsenthalpie

In Anbetracht der Tatsache, dass in Abschnitt 6.7 der systematische Fehler mit $+8 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt ist, ist eine Verdampfungsenthalpie von 10 kJ mol^{-1} zu erwarten. Insofern verwundert es etwas, dass die berechnete Enthalpie von 18 kJ mol^{-1} mit dem Literaturwert von $17,051 \text{ kJ mol}^{-1}$ so gut übereinstimmt. Die in der Fehlerbetrachtung abgeschätzte Richtung des systematischen Fehlers ist dadurch zwar bestätigt, die beobachtete Abweichung jedoch wesentlich kleiner als abgeschätzt.

Die gute Übereinstimmung könnte mit einem weiteren Fehler zusammenhängen: Die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung geht von einem idealen Gas aus. Das Gas wurde jedoch bei Dampfdrücken von 24 bar... 38 bar

untersucht. Bei diesen Drücken ist die intermolekulare Wechselwirkung der Teilchen in der Gasphase nicht mehr vernachlässigbar – es wird anziehende Wechselwirkung beobachtet. Unter der Annahme, dass die Eigenschaften der flüssigen Phase (und insbesondere die intermolekularen attraktiven Wechselwirkungen) unter Druck annähernd gleich sind, verringert diese anziehende Wechselwirkung in der Gasphase die Energiedifferenz zwischen Gasphase und Flüssigphase – die Verdampfungsenthalpie sinkt mit steigendem (Dampf-)Druck (und damit steigender Temperatur). Dies entspräche auch der Erwartung, da im kritischen Punkt der Energieunterschied zwischen den Phasen verschwindet. Je nachdem für welche Temperatur (welchen Dampfdruck) der Literaturwert der Verdampfungsenthalpie bestimmt worden ist (leider ist dies in der Versuchsvorschrift nicht angegeben), könnte die Abweichung mit der erhöhten Anziehung in der Gasphase erklärt werden.

8.8 Schlusswort

In diesem Experiment wurden einige Eigenschaften eines realen Gases untersucht. Bei der Auswertung wurde festgestellt, dass für SF_6 die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS eine bessere Beschreibung als die ideale Gasgleichung liefert, jedoch keine vollständige Beschreibung eines realen Gases leisten kann. Je nach Anspruch an die Daten können hierfür modifizierte VAN DER WAALS-Gleichungen oder die Virialgleichung (die eine Reihenentwicklung darstellt) verwendet werden.

Einige Fragen sind leider offen geblieben – beispielsweise, welche Stoffmenge tatsächlich im System vorliegt und warum der nach der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung aus den experimentellen Daten berechnete Wert der Verdampfungsenthalpie so gut mit dem Literaturwert übereinstimmt.

9 Literatur

- [1] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=17358#x27>
(abgerufen am 15.12.2013, 16:45)
- [2] http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/van_der_waals_constants.html
(abgerufen am 11.12.2013, 15:38)
- [3] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 1: Kritische Größen von Gasen, Fassung vom 01.10.2013.