

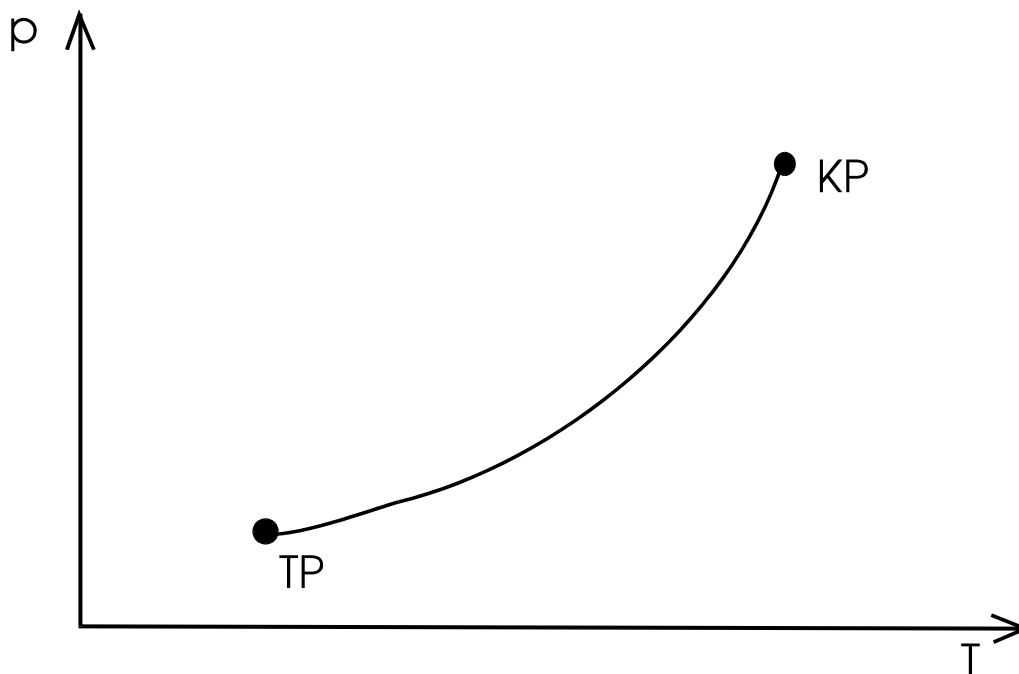
# Versuch TG1. Van-der-Waals-Kurve und kritischer Punkt (V. 4.3)

## I Ziel des Versuches

Bei dem Versuch sollen die kritischen Daten (kritischer Druck  $p_K$ , kritische Temperatur  $T_K$  und kritisches molares Volumen  $V_K$ ) für  $\text{SF}_6$  bestimmt werden.

## II Theoretischer Hintergrund

Der kritische Punkt ist der Endpunkt der Dampfdruckkurve einer reinen Substanz in einem  $p = f(T)$ -Diagramm (Abb. 1).



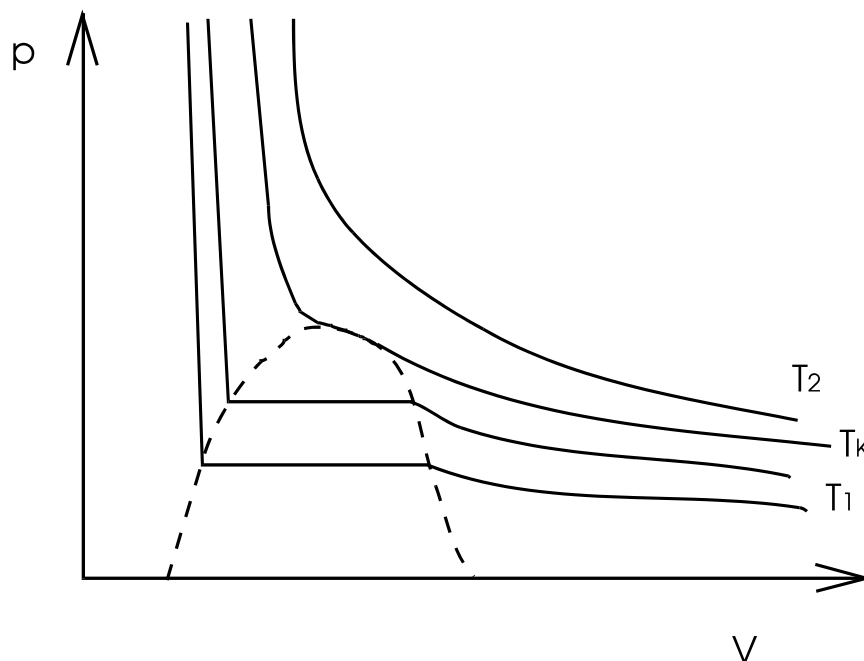
**Abb. 1:** Auftragung Kritischer Punkt (KP) und Tripelpunkt (TP) einer reinen Substanz.

Nähert man sich auf der Dampfdruckkurve dem kritischen Punkt, so nähern sich die Dichten  $\rho(l)$  und  $\rho(g)$  der im Gleichgewicht stehenden flüssigen und gasförmigen Phase einander an und haben am kritischen Punkt den gleichen Wert. Die bis dahin vorhandene Phasengrenze Flüssigkeit-Gas verschwindet, die beiden Phasen sind nicht mehr unterscheidbar, zeigen gleiches Verhalten und haben z.B. den gleichen Brechungsindex und das gleiche molare Volumen. Die zum kritischen Punkt gehörigen Werte für Druck, Temperatur und molares Volumen werden kritischer Druck  $p_K$ , kritische Temperatur  $T_K$  und kritisches molares Volumen  $V_K$  genannt.

Der thermodynamische Zustand eines reinen Stoffes kann durch eine Zustandsgleichung mit den drei Variablen  $p$ ,  $T$  und  $V$  beschrieben werden, von denen zwei unabhängig voneinander gewählt werden können. Beim kritischen Druck  $p_k$  und der kritischen Temperatur  $T_k$  liegt somit das kritische molare Volumen fest. In einem  $p = f(V)$ -Diagramm liegt der kritische Punkt im Maximum der das Zweiphasengebiet einhüllenden Kurve (vgl. Abb. 2) und stellt zugleich einen Sattelpunkt auf der kritischen Isotherme  $T_k$  dar, für den gilt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0 \quad (1)$$

Wird ein reiner, gasförmiger Stoff bei einer Temperatur  $T_1$  ( $T_1 < T_k$ ) isotherm komprimiert, verringert sich zunächst das Volumen  $V$ . Bei einem bestimmten Druck  $p$  (Sättigungsdampfdruck der reinen Flüssigkeit bei  $T_1$ ) beginnt das Gas zu kondensieren. Die flüssige und die gasförmige Phase stehen miteinander im Gleichgewicht. Der Druck  $p$  ist gleich dem Dampfdruck der Substanz und somit unabhängig vom Gesamtvolumen. Die Isotherme verläuft horizontal. Nach vollständiger Verflüssigung ändert sich das Volumen der flüssigen Phase nur geringfügig. Die Isotherme steigt steil an.



**Abb. 2:** Isothermen und Zweiphasengebiet für eine reine Substanz in einem PV-Diagramm.

Wird ein reiner, gasförmiger Stoff bei einer Temperatur  $T_2$  ( $T_2 > T_K$ ) isotherm komprimiert, verringert sich während des gesamten Vorgangs kontinuierlich das Volumen  $V$ , ohne dass eine Verflüssigung eintritt.

Mit  $Z$  bezeichnet man den Kompressibilitätsfaktor:

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad (2)$$

Ein reales Gas wird nie genau mit der Zustandsgleichung für ideale Gase beschrieben werden können, nach der gilt:

$$Z = 1 \quad (3)$$

Das universelle Grenzgesetz

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1 \quad (4)$$

muss dagegen für alle Gase erfüllt sein. Die Beschreibung des gesamten Zustandsgebietes eines realen Gases unter Berücksichtigung der Kondensation und der kritischen Erscheinungen gelingt mit Hilfe von Zustandsgleichungen realer Gase. Das bekannteste Beispiel ist die Zustandsgleichung nach van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) * (V - b) = RT \quad (5)$$

mit den beiden individuellen Konstanten  $a$  und  $b$ . Die kritischen Daten eines reinen Stoffs hängen mit den Van-der-Waals-Parametern  $a$  und  $b$  wie folgt zusammen:

$$p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad V_K = 3b, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb} \quad (6)$$

### III      **Stichworte zum theoretischen Hintergrund**

- Zustandsdiagramme idealer und realer Gase.
- Zustandsgleichungen für reale Gase.
- Kritischer Punkt und kritische Daten, reduzierte Größen.
- Binnendruck, effektives Eigenvolumen.
- Zweiphasengebiete, Kompressibilität.
- Theorem der übereinstimmenden Zustände.
- Gibbssche Phasenregel.

#### IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

Ausgehend von Gleichung (5) ist die Beziehung (6) herzuleiten.

#### V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die Apparatur besteht aus einer mit  $\text{SF}_6$  gefüllten Kapillare, die durch Quecksilber abgeschlossen ist. Mittels einer Spindelpresse kann Druck auf das Quecksilber und somit auch auf das in der Kapillare eingeschlossene Gas ausgeübt werden. Druck und Temperatur werden analog erfasst. Das Volumen des Gases kann direkt auf der Kapillaren in  $\text{cm}^3$  abgelesen werden. Es ist darauf zu achten, dass keine höheren Drücke als  $50 \times 10^5 \text{ [Pa]}$  erzeugt werden. Wird diese Grenze überschritten, kann die Kapillare explodieren!



**Abb. 3:** Foto des Versuchsaufbaus.

Bei Versuchsbeginn ist die Apparatur auf eine Temperatur (10 bzw. 30 °C) temperiert. **Mit Vorsicht und unter Aufsicht des Assistenten wird nun für die erste Messung** der Druck mit Hilfe der Spindelpresse in den vorgegebenen Volumenschritten erhöht und der dazugehörige Druck der Gassäule notiert. **Hinweis:** Befindet sich fast nur noch Flüssigkeit in der Kapillare steigt der Druck schon bei kleinen Volumenänderungen stark (warum?). Zum Temperatúrausgleich wird immer

1 min. mit dem Ablesen gewartet und die Höhe der Quecksilbersäule ggf. korrigiert (warum?). Am Ende (bei einem Druck von ~50 bar) wird die Höhe der Quecksilbersäule wieder langsam reduziert, bis das ursprüngliche Gasvolumen von 4 cm<sup>3</sup> wieder erreicht ist. Es sollen Isothermen für insgesamt fünf Temperaturen (10, 20, 30, 40 und 50 °C) aufgenommen werden. Nach Erreichen einer neuen Temperatur wird immer 10 min. gewartet, damit sich eine konstante Temperatur einstellt. Beim Aufheizen sollte in regelmäßigen Abständen die Gassäule auf ein Volumen von 4 cm<sup>3</sup> eingestellt werden.

## **VI Auswertung**

### **a) Auswertung während des Versuchstages**

1. Alle Messwerte für die fünf Temperaturen sind in ein p vs. V-Diagramm (d.h. [bar] vs. [cm<sup>3</sup>]) einzutragen. Dabei sollten die Zweiphasengebiete einen Großteil des Blattes ausfüllen. Kennzeichnen Sie die Kurven und markieren Sie das Zweiphasengebiet. (Bitte Millimeterpapier mitbringen!)
2. Aus den Messungen sind die kritischen Daten  $p_K$ ,  $V_K$  und  $T_K$  (geschätzt) zu ermitteln.
3. Die Fehler für alle gemessenen Größen sind zu ermitteln.

### **b) Auswertung nach dem Versuchstag**

1. Ermitteln Sie die SF<sub>6</sub> Stoffmenge  $n$  in der Kapillare. Gehen Sie dabei von der Annahme aus, dass ein sehr stark verdünntes Gas in guter Näherung als ideales Gas beschrieben werden kann.

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (pV) = nRT \quad (7)$$

Wird  $p$  gegen  $1/V$  für die Messung bei 30 °C aufgetragen und nach  $1/V = 0$  extrapoliert, kann aus (7) die Stoffmenge berechnet werden. Dazu nur die Wertepaare ohne Flüssigkeit in der Kapillaren auftragen (warum?).

2. Aus den experimentell bestimmten kritischen Daten sind die Van-der-Waals-Parameter  $a$  und  $b$  zu bestimmen.
3. Berechnen Sie aus den Literaturdaten für  $a$  und  $b$  die theoretischen Van-der-Waals-Kurven und zeichnen Sie diese in ein weiteres p-V Diagramm mit gleichen Skalenausschnitten und Einheiten ein.

4. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse und vergleichen Sie sie mit der Literatur (Handbook of Chemistry and Physics).

## VII Materialien

1. Die van der Waals-Konstanten für SF<sub>6</sub> sind  $a = 7,857 \text{ l}^2 \text{ bar mol}^{-2}$  und  $b = 0,0879 \text{ l/mol}$ . (Handbook of Chemistry and Physics, 2002).
2. Verwendete Chemikalien

### Schwefelhexafluorid



Signalwort: Achtung

### Gefahrenbezeichnung(en)

H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

### Vorsichtsmaßnahmen

P403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

### Quecksilber



Signalwort: Gefahr

### Gefahrenbezeichnung(en)

H330: Lebensgefahr bei Einatmen.

H360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.

H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

### Vorsichtsmaßnahmen

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P304 + P340 + P310: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P403 + P233: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.

3. Referenz: R.C. Reid, J.M. Prausnitz und B. E. Poling, The Properties of Gases & Liquids, 4th edition, McGraw-Hill Book Company, 1987

# Versuch TG1

## Messprotokoll

### **„Van-der-Waals-Isotherme und kritischer Punkt“**

Gruppe	Datum/ Stempel
Name	

$V [cm^3]$	$(T= 10 [^{\circ}C])$ $p \times 10^5 [Pa]$	$(T= 20 [^{\circ}C])$ $p \times 10^5 [Pa]$	$(T= 30 [^{\circ}C])$ $p \times 10^5 [Pa]$	$(T= 40 [^{\circ}C])$ $p \times 10^5 [Pa]$	$(T= 50 [^{\circ}C])$ $p \times 10^5 [Pa]$
4,0					
3,8					
3,6					
3,4					
3,2					
3,0					
2,8					
2,6					
2,4					
2,2					
2,0					
1,8					
1,6					
1,4					
1,2					
1,0					
0,8					
0,6					
0,4					
0,35					
	50	50	50	50	50

$P_k =$

$T_k$  (geschätzt) =

$V_k =$