

Kritischer Punkt von CO₂

Praktikanten: Mirjam Eisele und Matthias Jasch

Gruppennummer: 129

Versuchsdatum: 9. September 2009

Betreuer: Christof Gessner

1 Aufgabenstellung

Es werden für verschiedene Molvolumina p - T -Diagramme von CO₂ aufgenommen. Ferner werden daraus die Van-der-Waals-Koeffizienten und die kritischen Werte p_{krit} , T_{krit} und V_{krit} berechnet. Schließlich wird ein p - V -Diagramm von CO₂ erstellt.

2 Theorie

2.1 Gasgleichungen

Für ideale Gase gilt das ideale Gasgesetz

$$pV = nRT. \quad (1)$$

Bei realen Gasen gilt dieses Gesetz höchstens noch für hohe Temperaturen und kleine Drücke. Man verwendet deshalb verwandte Gleichungen wie beispielsweise die Van-der-Waals-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT. \quad (2)$$

Neben dem Druck p , dem Volumen V , der allgemeinen Gaskonstante R , der Temperatur T und der Stoffmenge n enthält die Van-der-Waals-Gleichung noch die Koeffizienten a und b . Durch diese werden anziehende und abstoßende Kräfte in Form des Binnendrucks $\frac{a}{V^2}$ und des Kovolumens b berücksichtigt.

2.2 p - T -Diagramm

In einem p - T -Diagramm (Abb. 1) kann man ablesen, in welchem Temperatur- und Druckbereich welche Phase eines Stoffes thermodynamisch stabil ist. Die Phasengebiete werden durch Linien getrennt. Auf den Linien befinden sich die angrenzenden Phasen im Gleichgewicht.

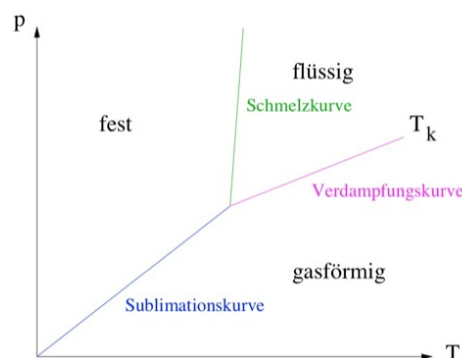


Abbildung 1: Allgemeines p - T -Diagramm. [2]

Der Punkt, an dem sich Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationskurve treffen, heißt Tripelpunkt. Die Verdampfungskurve endet im kritischen Punkt. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes kann ein Gas nicht mehr verflüssigt werden. Bei Drücken überhalb des kritischen Drucks erkennt man keinen Übergang zwischen flüssig und gasförmig mehr.

2.3 p - V -Diagramm.

Im p - V -Diagramm befindet sich der kritische Punkt auf einer Isothermen. An diesem Punkt müssen die erste und zweite Ableitung nach dem Volumen Null sein.

$$\frac{dp}{dV} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = 0 \quad (4)$$

Mit diesen Bedingungen können die kritischen Werte berechnet werden.

3 Versuchsbeschreibung

In ein Messgerät, in dem ein Manometer und ein Thermostat eingebaut sind, werden vom Assistenten etwa 60 ml flüssiges CO_2 aus einer großen Gasflasche mit hohem Druck eingelassen.

Nun wird auf 22, 25, 28, 31, 34, 37 und 40°C geheizt und der Druck gemessen. Anschließend wird wieder auf 20°C abgekühlt und 1,5 l CO_2 aus der Messkammer abgelassen. Dieser Vorgang wird achtmal wiederholt.

Aus Sicherheitsgründen darf der Druck in der Messkammer nicht über 100 bar steigen, weshalb bei manchen Volumina nicht bei allen Temperaturen ein Druck ermittelt werden konnte.

Beim Ablassen verdrängt das CO_2 eine Wassersäule, deren Höhe jeweils noch gemessen werden muss, um den hydrostatischen Druck zu bestimmen, der dem Auslassdruck entgegenwirkt.

Schlussendlich muss das in der Messkammer verbliebende Restvolumen noch bestimmt werden, indem man schrittweise immer 1,5 l CO_2 ablässt bis die Messkammer leer ist.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gemessene Drücke in bar.

$T/^\circ\text{C}$	Messreihen							
	1	2	3	4	5	6	7	8
22	93	82	79	73	75	63	70	65
25	-	92	87	83	84	80	78	75
28	-	-	94	89	88	86	83	80
31	-	-	-	95	94	91	88	84
34	-	-	-	-	98	95	92	89
37	-	-	-	-	-	100	96	93
40	-	-	-	-	-	-	-	97

Tabelle 2: Abgelassene Volumina und gemessene Wassersäulen.

V/l	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
h/cm	29	31,2	29,2	29,1	29,2	29,3	29,3	29,3

Insgesamt wurden $V_{ab} = 12,1l$ abgelassen.

Tabelle 3: Abgelassenes Restvolumen und gemessene Wassersäulen.

$V_{Rest,ab}/l$	1,5	1,5	1,5	1,55	1,5	1,5	1,5	1,43
h/cm	29	29,3	29,3	30,5	29,3	29,2	29,3	28

Gesamtrestvolumen: $V_{Rest} = 11,98l$

5 Auswertung

5.1 Drücke

Die hydrostatischen Drücke p_h der Wassersäulen werden mit Formel (5) berechnet. Den Gesamtdrücken p_{ges} liegt Formel (6) zu Grunde. Als Luftdruck p_{Luft} wurden 96700 Pa gemessen.

$$p_h = \rho \cdot g \cdot h \quad (5)$$

$$p_{ges} = p_h + p_{Luft} \quad (6)$$

Tabelle 4: Hydrostatische Drücke der Wassersäulen und Gesamtdrücke.

Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	8
h/m	0,58	0,624	0,584	0,582	0,584	0,586	0,586	0,586
p_h/Pa	5689,8	6121,44	5729,04	5709,42	5729,04	5748,66	5748,66	5748,66
p_{ges}/Pa	102390	102821	102429	102409	102429	102449	102449	102449

Tabelle 5: Hydrostatische Drücke der Wassersäulen und Gesamtdrücke des abgelassenen Restvolumens.

$V_{Rest_{ab}}/l$	1,5	1,5	1,5	1,55	1,5	1,5	1,5	1,43
h/m	0,58	0,586	0,586	0,61	0,586	0,584	0,586	0,56
p_h/Pa	5689,8	5748,66	5748,66	5984,1	5748,66	5729,04	5748,66	5493,6
p_{ges}/Pa	102390	102449	102449	102684	102449	102429	102449	102194

Gesamtvolumen von CO₂: $V_{ges} = V_{Rest} + V_{ab} = 24,08 l$

5.2 Stoffmengen

Zur Berechnung der Stoffmenge wird das ideale Gasgesetz (1) verwendet. Da verschiedene Volumina abgelassen wurden, muss die Stoffmenge jeweils auf das abgelassene Volumen bezogen werden. Die Summe ergibt dann die Gesamtstoffmenge, mit der sich wiederum ausrechnen lässt, wie viel CO₂ bei der jeweiligen Messreihe in der Messkammer vorhanden war.

Als Temperatur werden 295 K angenommen.

Tabelle 6: Daten zur Berechnung der Stoffmengen.

V/m^3	p_{ges}/Pa	\tilde{n}/mol
0,0015	102.390	0,0626
0,0016	102.821	0,0671
0,0015	102.429	0,0626
0,0015	102.409	0,0626
0,0015	102.429	0,0626
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.390	0,0626
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.449	0,0627
0,00155	102.684	0,0649
0,0015	102.449	0,0627
0,0015	102.429	0,0626
0,0015	102.449	0,0627
0,00143	102.194	0,0596
Gesamtstoffmenge		1,0059 mol

Tabelle 7: Stoffmengen bei den jeweiligen Messreihen.

Messreihe	n/mol
1	1,0059
2	0,9433
3	0,8762
4	0,8136
5	0,7509
6	0,6883
7	0,6256
8	0,5630

Die restlichen 0,563 mol CO_2 wurden abgelassen.

5.3 Molvolumen

Zur Berechnung des Molvolumens, das im Messvolumen enthalten war, wird Gleichung (7) verwendet.

$$V_m = \frac{V_{\text{Kammer}}}{n} \quad (7)$$

V_{Kammer} ist das Volumen der Messkammer (60 ml).

Tabelle 8: Molvolumina bei den jeweiligen Messreihen.

Messreihe	$V_m / \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
1	$5,96 \cdot 10^{-5}$
2	$6,36 \cdot 10^{-5}$
3	$6,85 \cdot 10^{-5}$
4	$7,37 \cdot 10^{-5}$
5	$7,99 \cdot 10^{-5}$
6	$8,72 \cdot 10^{-5}$
7	$9,59 \cdot 10^{-5}$
8	$1,07 \cdot 10^{-4}$

Aus den oben berechneten Daten können nun das p - V - und das p - T -Diagramm erstellt werden.

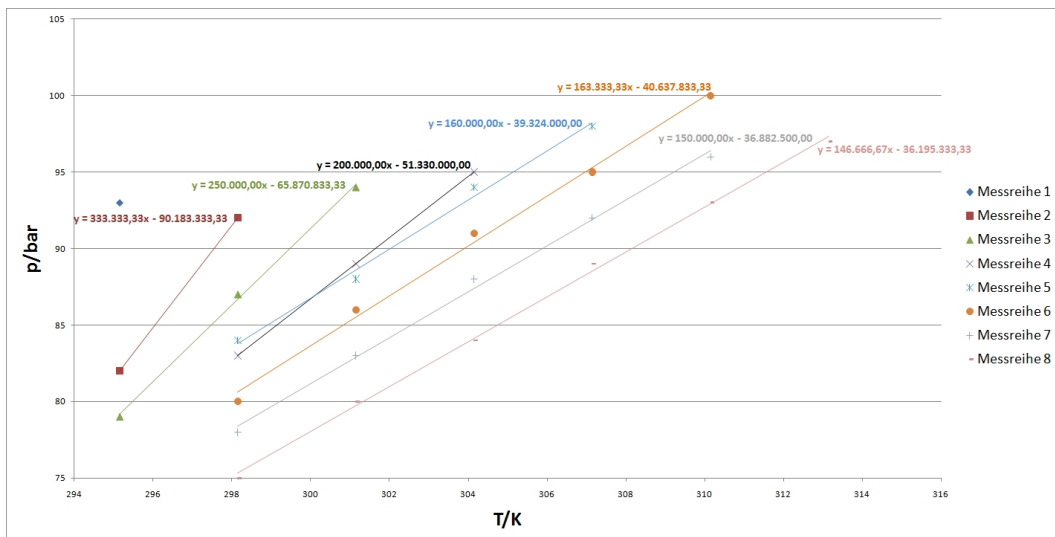


Abbildung 2: p - T -Diagramm.

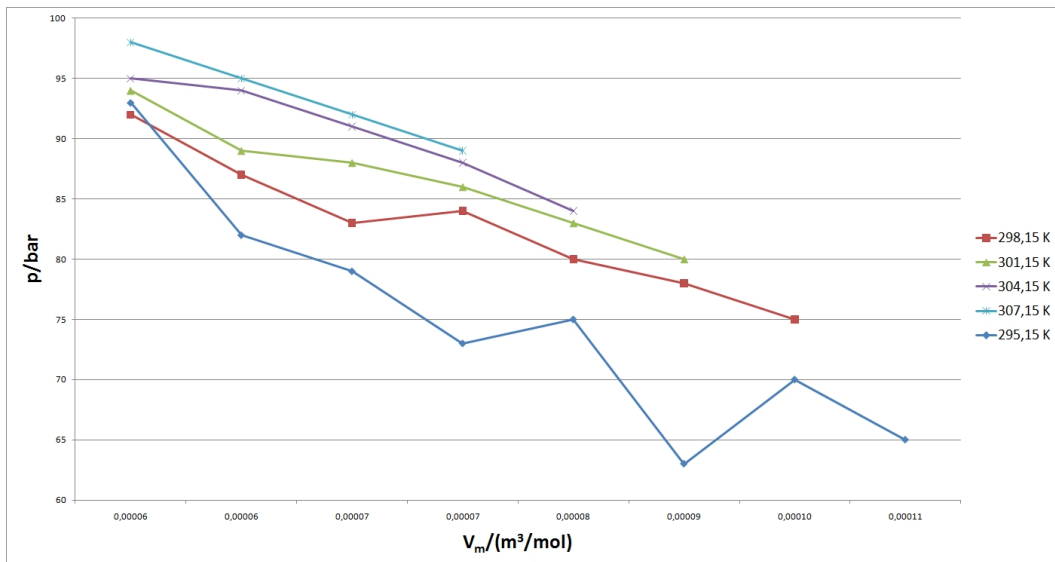


Abbildung 3: p-V-Diagramm.

5.4 Van-der-Waals-Koeffizienten

Die Van-der-Waals-Koeffizienten lassen sich aus den Gleichungen der Ausgleichsgeraden des p - T -Diagramms berechnen. Man kann die Van-der-Waals-Gleichung auf folgende Form bringen

$$p = \frac{R}{V-b} \cdot T - \frac{a}{V^2}$$

und erhält aus der Steigung m der Ausgleichsgeraden des p - T -Diagramms den Term $\frac{R}{V-b}$ und aus dem Y-Achsenabschnitt c den Term $\frac{a}{V^2}$.

Tabelle 9: Daten zur Berechnung der VdW-Koeffizienten.

Messreihe	m [$\frac{bar}{K}$]	$-c$ [bar]	V_m [$\frac{m^3}{mol}$]	a [$dm^6 \cdot bar \cdot mol^{-2}$]	b [$\frac{l}{mol}$]
2	333.333	90.183.333	$6,36 \cdot 10^{-5}$	3,649	0,06361
3	250.000	65.870.833	$6,85 \cdot 10^{-5}$	3,089	0,06848
4	200.000	51.330.000	$7,37 \cdot 10^{-5}$	2,792	0,07375
5	160.000	39.324.000	$7,99 \cdot 10^{-5}$	2,510	0,07990
6	163.333	40.637.833	$8,72 \cdot 10^{-5}$	3,088	0,08717
7	150.000	36.882.500	$9,59 \cdot 10^{-5}$	3,392	0,09590
8	146.666	36.195.333	$1,07 \cdot 10^{-4}$	4,111	0,10657

Mittelwert der a-Werte: $3,233 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$

Mittelwert der b-Werte: $0,0822 \frac{l}{mol}$

5.5 Kritische Daten

Zur Berechnung der kritischen Daten werden die Formeln (8), (9) und (10) verwendet.

$$\begin{aligned}
 p_k &= \frac{a}{27b^2} & (8) \\
 &= \frac{3,223 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}}{27 \cdot \left(0,0822 \frac{l}{mol}\right)^2} = 1.772.141 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_k &= \frac{8a}{27bR} & (9) \\
 &= \frac{8 \cdot 3,223 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}}{27 \cdot 0,0822 \frac{l}{mol} \cdot 8,31441 \frac{J}{mol \cdot K}} = 140,16 \text{ K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_k &= 3b \\
&= 3 \cdot 0,0822 \frac{l}{mol} = 0,2466 \frac{l}{mol}
\end{aligned}
\tag{10}$$

6 Fehlerbetrachtung

Folgende Ableseungenauigkeiten liegen der Fehlerrechnung zu Grunde:

Höhendifferenz $\Delta h = \pm 0,01 m$

Temperatur $\Delta T = \pm 1 K$

Druck $\Delta p = \pm 1 mbar$

Volumen $\Delta V = \pm 0,5 l$

Die Ungenauigkeiten ergeben sich aus den eingesetzten Messgeräten. Diese waren nicht immer ganz eindeutig abzulesen. Außerdem wurde das Lineal zur Messung der Wasserhöhe immer wieder neu angelegt.

6.1 Gesamtdruck

Gleichung (5) und (6)

$$p_{Luft} = const = 0,967 bar$$

$$\Delta p_{hydro} = \left(\frac{\partial p}{\partial h} \right) \cdot \Delta h = \rho \cdot g \cdot \Delta h = \pm 98,1 Pa \quad (\text{cf. Gleichung (5)})$$

$$\Rightarrow \Delta p_{ges} = \Delta p + \Delta p_{hydro} = \pm 198,1 Pa \quad (\text{cf. Gleichung (6)})$$

6.2 Gesamtstoffmenge

Gleichung (1)

$$\Delta \tilde{n} = \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right) \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \cdot \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right) \cdot \Delta p = \frac{p}{RT} \cdot \Delta V + \left| -\frac{pV}{RT^2} \right| \cdot \Delta T + \frac{V}{RT} \cdot \Delta p$$

Tabelle 10: Fehler der Gesamtstoffmengen $\Delta \tilde{n}$.

i	$\Delta \tilde{n}_i$
1	0,02122
2	0,02123
3	0,02129
4	0,02121
5	0,02121
6	0,02121
7	0,02122
8	0,02122
9	0,02122
10	0,02121
11	0,02122
12	0,02123
13	0,02127
14	0,02122
15	0,02121
16	0,02120
Mittlerer Fehler	$\pm 0,02122 \text{ mol}$

6.3 Stoffmenge

$$n = \tilde{n} - \sum_i n_i$$

i: Anzahl der abgelassenen Volumina.

$$\text{es gilt: } \sum_i n_i = n_{ab}$$

$$n_{ab} = \frac{p_{ges} \cdot V_{ab}}{RT}$$

$$\Delta n_{ab} = \left(\frac{\partial n_{ab}}{\partial p_{ges}} \right) \cdot \Delta p_{ges} + \left(\frac{\partial n_{ab}}{\partial V_{ab}} \right) \cdot \Delta V_{ab} + \left(\frac{\partial n_{ab}}{\partial T} \right) \cdot \Delta T$$

$$\Delta n_{ab} = \frac{V_{ab}}{RT} \cdot \Delta p_{ges} + \frac{p_{ges}}{RT} \cdot \Delta V_{ab} + \left| -\frac{p_{ges} \cdot V_{ab}}{RT^2} \right| \cdot \Delta T$$

Tabelle 11: Fehler der abgelassenen Stoffmenge Δn_{ab} .

i	V_{ab}/m^3	Δn_{ab}
1	0	$7,08 \cdot 10^{-5}$
2	0,0015	$4,04 \cdot 10^{-4}$
3	0,003	$7,40 \cdot 10^{-4}$
4	0,0046	$1,09 \cdot 10^{-3}$
5	0,0061	$1,43 \cdot 10^{-3}$
6	0,0076	$1,76 \cdot 10^{-3}$
7	0,0091	$2,09 \cdot 10^{-3}$
8	0,0106	$2,43 \cdot 10^{-3}$
9	0,0121	$2,70 \cdot 10^{-2}$
Mittlerer Fehler		$\pm 0,00411 \text{ mol}$

Somit ergibt sich für n

$$\Delta n = \Delta n_{ab} + \Delta \tilde{n} = \pm 0,02533 \text{ mol}$$

6.4 Molvolumen

$$V_m = \frac{V_{Kammer}}{n}$$

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n} \right) \cdot \Delta n = \left| -\frac{V_{Kammer}}{n^2} \right| \cdot \Delta n$$

Tabelle 12: Fehler des Molvolumens ΔV_m .

Messreihe	$\Delta V_m/m^3$
1	$1,5 \cdot 10^{-6}$
2	$1,71 \cdot 10^{-6}$
3	$1,98 \cdot 10^{-6}$
4	$2,3 \cdot 10^{-6}$
5	$2,7 \cdot 10^{-6}$
6	$3,21 \cdot 10^{-6}$
7	$3,88 \cdot 10^{-6}$
8	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Mittlerer Fehler	$\pm 2,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

6.5 Van-der-Waals-Koeffizienten

$$\Delta a = \left(\frac{\partial a}{\partial V_m} \right) \cdot \Delta V_m = |-2 \cdot c \cdot V_m| \cdot \Delta V_m$$

$$\Delta b = \left(\frac{\partial b}{\partial V_m} \right) \cdot \Delta V_m = \Delta V_m$$

Tabelle 13: Fehler des Van-der-Waals-Koeffizienten Δa .

Δa	0,01723	0,01541	0,01499	0,01443	0,01910	0,02270	0,02996
------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Mittlerer Fehler $\Delta a = \pm 0,01912 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$; $\Delta b = \pm 2,76 \cdot 10^{-6} \frac{\text{l}}{\text{mol}}$

6.6 Fehlererklärung

Hauptfehlerquelle ist die schwer abzulesende Druck- und Temperaturanzeige. Außerdem dauerte es immer einige Zeit, bis das Thermometer die richtige Temperatur anzeigte. Eine weitere Fehlerquelle ist das Ablesen des Wasserstands.

7 Zusammenfassung

7.1 Van-der-Waals-Koeffizienten

Tabelle 14: Gemessene Van-der-Waals-Koeffizienten und Literaturwerte.

	gemessen	Literatur [3]
a	$3,233 \pm 0,01912 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$	$3,64 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$
b	$0,0822 \pm 2,76 \cdot 10^{-6} \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	$0,04267 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$

7.2 Kritische Daten

Tabelle 15: Gemessene kritische Daten und Literaturwerte.

	gemessen	Literatur [3]
p_k	1.772.141 Pa	7.392.000 Pa
T_k	140,16 K	304,1 K
V_k	$0,2466 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	$0,116 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$

Vor allem die kritischen Daten weichen sehr stark von den Literaturwerten ab. Dies liegt, wie oben schon erwähnt, hauptsächlich an den Messgeräten.

Literatur

- [1] D. LEICHT AT AL., *Praktikumsskript Physikalische Chemie „Enzymkinetik EK“*, Universität Stuttgart, Sommersemester 2009
- [2] <http://www.brodhage.com/hex2/003.jpg>, Letzter Zugriff: 10. September 2009, 10.45 Uhr
- [3] G. WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 1997, Wiley-VCH