

bar n

A2 Kritischer Punkt: Diethylether

Gruppe 11: Georg Fleig, Markus Prim

1. Juli 2014

KIT
Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie
Praktikum: B.F.M.
testiert am: B
Betreuer:

- Fehler in $\Delta a, \Delta b$

Bezieht sich auf
v. d. W. Parameter

- Diagramm 2 $\log(p) [K]$

normal in K mit Fehler
in K

→ ihr bezieht euch auf Clausius Clap.

→ $\log(p) \propto \frac{1}{T} \rightarrow [K]!$

[Theorie gut]

Bitte genaue Stelle für Mol Wert in Handbook
→ für zurechnige Gruppe (H_{EK})

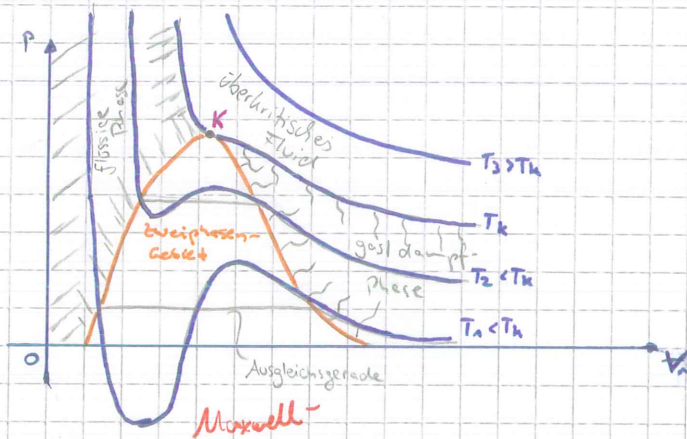
Theoretische Grundlagen

kritischer Punkt

Der kritische Punkt ist ein thermodynamischer Zustand eines Stoffes bei dem die Dichte der flüssigen- und Gasphase sich angleichen. Dabei hören die Unterschiede der beiden Aggregatzustände auf zu existieren.

Der kritische Punkt ist der Wendepunkt einer Isotherme in p - V Diagramm eines realen Gases (s.u.) und der obere Punkt der Dampfdruckkurve in p - T Diagramm (s.u.).

p - V Diagramm eines realen Gases



• Isothermen sind gegeben durch:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

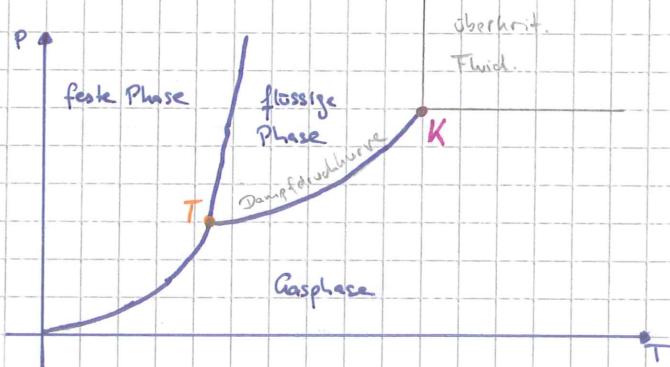
• kritischer Punkt ist Wendepunkt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow p_k = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{V_k}$$

• Aufgrund der Energieerhaltung sind die Flächen die $p(V_m)$ und die Ausgleichsgerade einschließt gleich groß.

p - T Diagramm eines realen Gases



• Freiheitsgrade bestimmbar durch

$$\text{Phasenregel: } F = K - P + 2$$

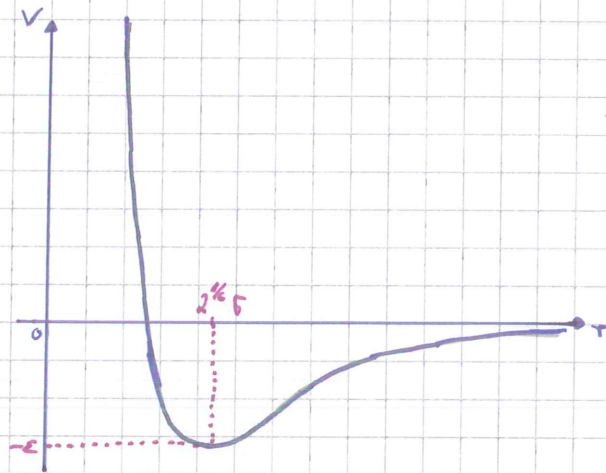
Am Tripelpunkt 3 Phasen $\Rightarrow F = 0$ (invariant).

Auf den Linien $\hat{=}$ Zweiphasengebiete ist

$$F = 1 \text{ (univariant).}$$

• Dampfdruckkurve beschreibbar mit der Clausius-Clepeyron-Gleichung.

Lennard-Jones Potential



- $V = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$ ✓
- Abstoßung durch Pauli-Repulsion ✓
- Anziehung durch Van-der-Waals (KW)
- Je nach Abstand r überwiegt die Anziehung oder Abstoßung ✓

Get

Ziele

Bestimmung des kritischen Druck und der kritischen Temperatur des Diäthylethers.

Darüber die Bestimmung der Van-der-Waals Konstanten a, b und des kritischen Volumens.

Durchführung

kritischer Druck: Beobachtung der Opaleszenz \rightarrow Punkt

kritische Temperatur: Messung des Dampfdrucks \rightarrow Extrapolation \rightarrow Turrit

genauere Beschreibung siehe Versuchsvorschrift

Zusatzfragen

1] Die kritische Temperatur hängt von den aufbrechenden Wechselwirkungen ab.

- Helium und Xenon werden nur durch Van-der-Waals WW. angezogen. Xe ist jedoch schwerer und somit ist dessen V.d.W. WW. größer.
- C_2H_6 besitzt Dipol-Dipol WW. die stärker als die V.d.W. WW sind.
- $CHCl_3$ besitzt stärkere Dipol-Dipol WW., da Cl eine größere Elektronegativität aufweist und somit ein stärkerer Dipol ist.
- H_2O kann die noch stärkeren Wasserstoffbrücken bilden
- NaCl besitzt Ionenbindungen, die die stärkste der hier genannten WW ist.

Also in aufsteigender Reihenfolge: He, Xe, C_2H_6 , $CHCl_3$, H_2O , NaCl

Vergleich mit Literaturwerten (*Atkins, 3. Auflage #S. 1029)

$$T_h(He) = 5,21 K^*, \quad T_h(Xe) = 289,75 K^*, \quad T_h(C_2H_6) = 305,4 K^*$$

$$T_h(CHCl_3) = 533,15 K^*, \quad T_h(H_2O) = 647,4 K^*$$

↳ www.zeno.org/Lueger-15041A/kritische-Temperatur

$$T_h(NaCl) = 2573 K$$

durch die ionische Bindung steigt T_h noch weiter im Vgl. zu reinem Ne

↳ CRC Handbook

habs will
gek. den
?
• wo stand das?

2] Linde-Verfahren: Zunächst wird die Luft von Wasserdampf, Staub und CO_2 befreit.

Anschließend verdichtet man die Luft auf 200 bar. Dies hat einen Temperaturanstieg zur Folge. Die komprimierte Luft wird mittels Gegenstromkühler auf die Ausgangskomp. gekühlt und anschließend über ein Drosselventil entspannt. Dabei kühlt sich die Luft ab. Wiederholt man diesen Prozess, so erreicht man immer tiefere Temp. bis sich die Luft ^{stw. ihre Bestandteile} verflüssigt/-en.

Grundlage für das Verfahren ist der Joule-Thomson-Effekt. Ursache des Effekts sind die WW.en der Teilchen untereinander. Die Teilchen ziehen sich an. Vergrößert man nun Volumen, folglich den Teilchenabstand, benötigen die Teilchen die Energie um ihre gegenseitige Anziehung zu überwinden um das Volumen auszufüllen. Die benötigte Energie kommt aus der kinetischen Energie der Teilchen, welche sich also verkleinert.

Der Effekt kann auch andersrum auftreten. Kriterium für Stärke und Richtung der Temperaturänderung ist der Joule-Thomson-Koeffizient $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

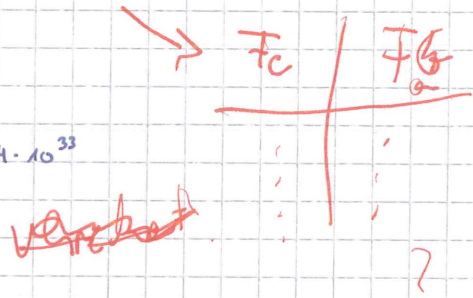
$$3] \quad G = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{s}^2}, \quad \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$$

$$q = \pm 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}, \quad m = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m(\text{Na}^+) = 22,99 \text{ u}, \quad m(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ u}$$

$$\frac{F_C}{F_G} = \frac{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}}{-G \frac{m_1 m_2}{r^2}} = \frac{q_1 q_2}{-4\pi\epsilon_0 G m_1 m_2} = 1,54 \cdot 10^{33}$$

$$F_C = 1,54 \cdot 10^{33} F_G$$



Die Coulombkraft ist für jeden Abstand $\approx 1,54 \cdot 10^{33}$ mal größer als die Gravitationskraft.

Messwerte und Auswertung

kritischer Druck von ~~n-Pentan~~ Diethylether

T / °C 200

Messung	p / bar
1	38,75
2	38,50
3	38,50
4	38,50
5	38,50
6	38,75
7	38,75
8	38,60
9	38,50
10	38,50

Mittelwert / bar 38,6

Standardabweichung / bar 0,12

Messungenauigkeit / bar 0,50

Δp / bar 0,62

ΔT / K 0,5

p_k / bar $38,6 \pm 0,62$

Literaturwert:

$p_k = 36,44$ bar

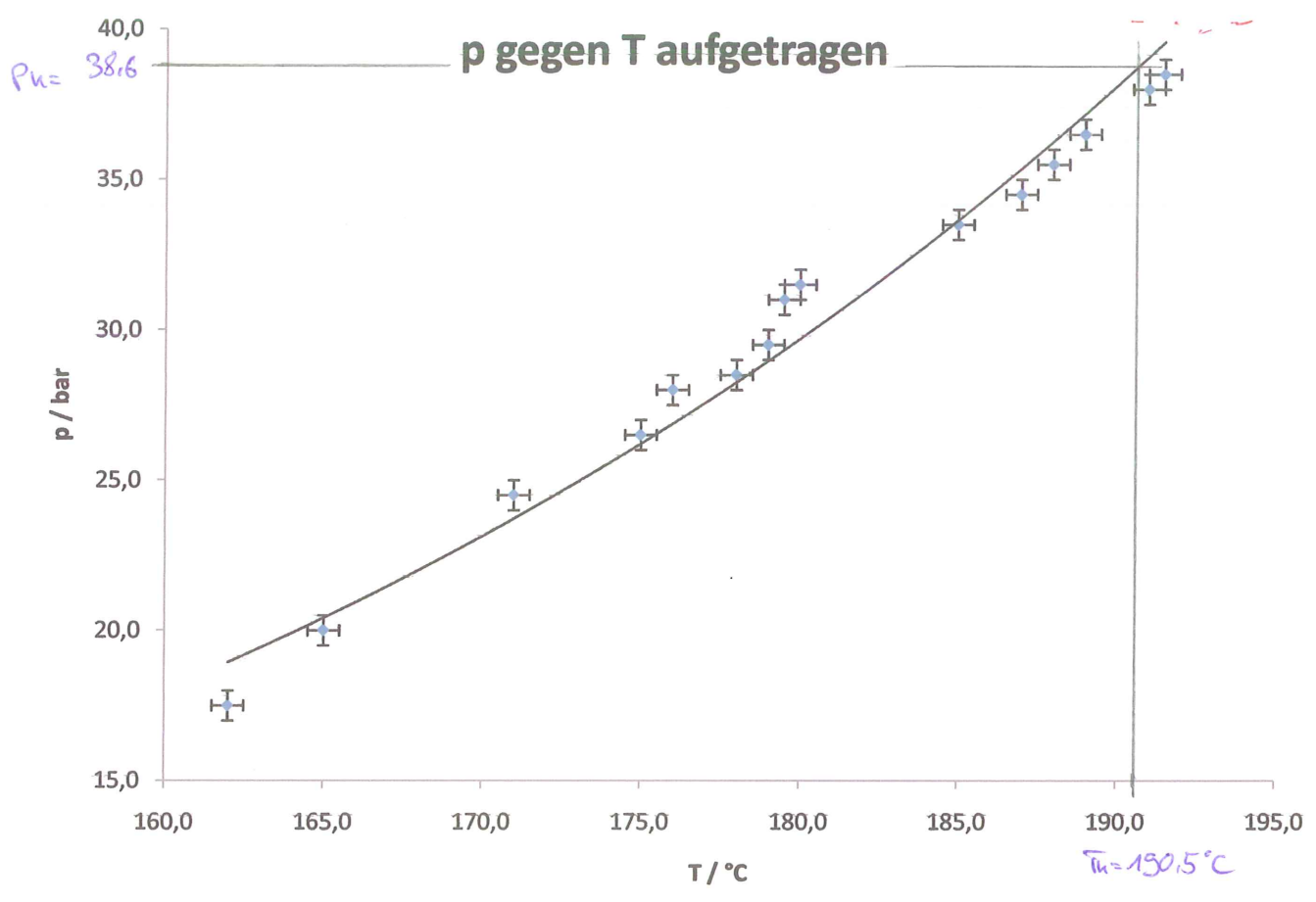
(Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics) 86th Edition)

kritische Temperatur von Diethylether

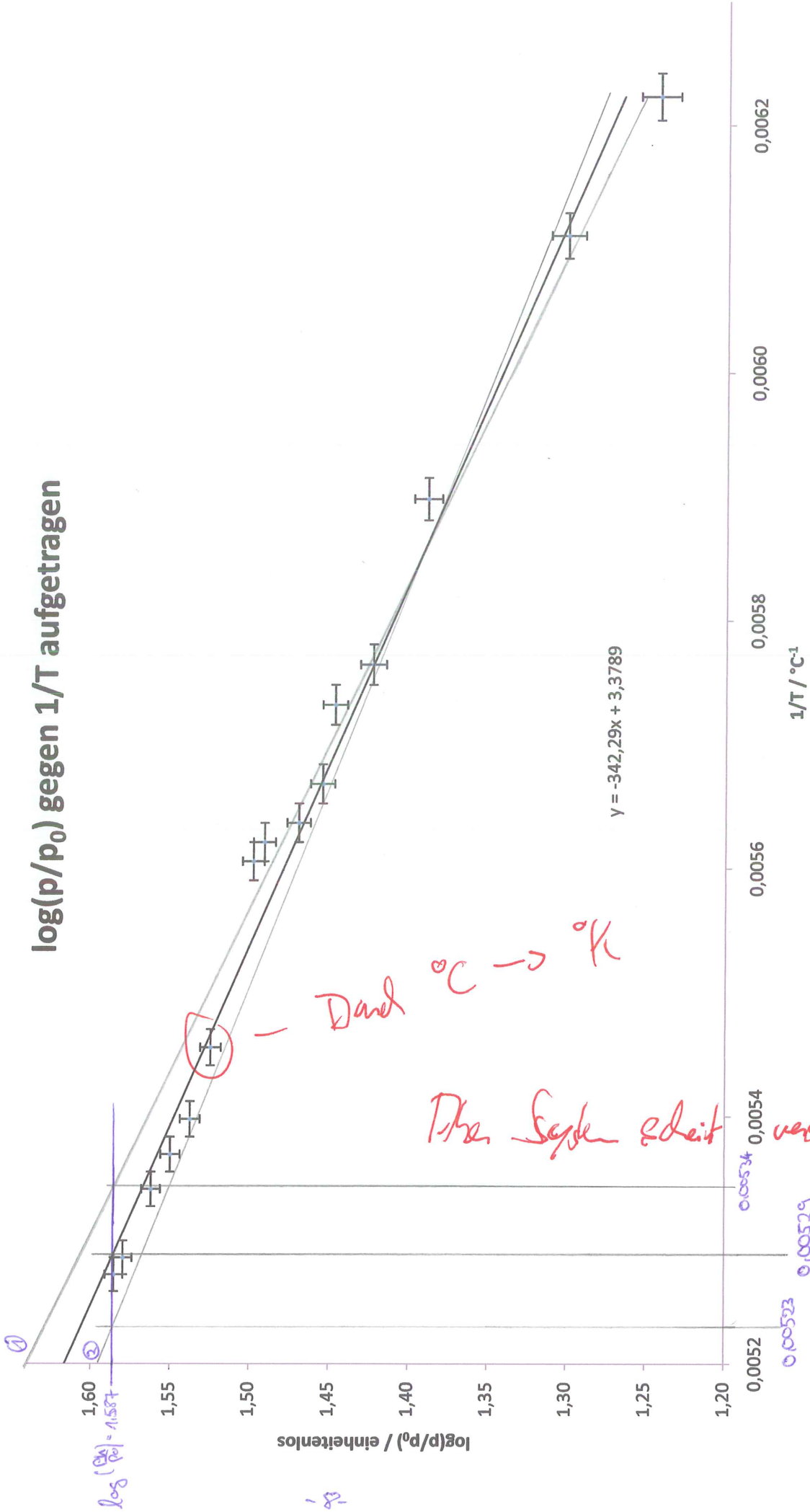
Messung	T / °C	p / bar	1/T / °C ⁻¹	Δ1/T / °C ⁻¹	log(p/p ₀) / einheitenlos	Δlog(p/p ₀) / einheitenlos
1	162,0	17,5	0,0061728	0,0000191	1,24	0,01241
2	165,0	20,0	0,0060606	0,0000184	1,30	0,01086
3	171,0	24,5	0,0058480	0,0000171	1,39	0,00886
4	175,0	26,5	0,0057143	0,0000163	1,42	0,00819
5	176,0	28,0	0,0056818	0,0000161	1,45	0,00776
6	178,0	28,5	0,0056180	0,0000158	1,45	0,00762
7	179,0	29,5	0,0055866	0,0000156	1,47	0,00736
8	179,5	31,0	0,0055710	0,0000155	1,49	0,00700
9	180,0	31,5	0,0055556	0,0000154	1,50	0,00689
10	185,0	33,5	0,0054054	0,0000146	1,53	0,00648
11	187,0	34,5	0,0053476	0,0000143	1,54	0,00629
12	188,0	35,5	0,0053191	0,0000141	1,55	0,00612
13	189,0	36,5	0,0052910	0,0000140	1,56	0,00595
14	191,0	38,0	0,0052356	0,0000137	1,58	0,00571
15	191,5	38,5	0,0052219	0,0000136	1,59	0,00564

ΔT / K 0,5
 Δp / bar 0,5
 p₀ / bar 1

→ Fehler in K / Temp in C°
 → zu kleine Fehler ...



log(p/p₀) gegen 1/T aufgetragen



- Darch $^\circ\text{C} \rightarrow \text{K}$

Über System ebeit verstehen...

$\log(p_0) = 1,587$

0,0052

0,0053

0,0054

0,00529

Auswertung

1.)

Es wurde die Dampfdruckkurve als P-T-Diagramm gezeichnet. Für den kritischen Druck wurde zuvor $p_k = (38,6 \pm 0,62)$ bar ermittelt. Dieser wurde ohne die Fehlergrenzen eingezeichnet, da die genaue Bestimmung von T_k und dem zugehörigen Fehler später stattfinden wird. Durch den Schnittpunkt unserer exponentiellen Regressionskurve durch die Messpunkte und der Geraden des kritischen Drucks, erhalten wir T_k bei etwa $189,5^\circ\text{C}$. Im Experiment konnten wir allerdings bei höheren Temperaturen noch Drücke unter p_k messen. Das kommt wahrscheinlich durch Messungenauigkeiten zustande. Weiteres dazu später bei der Fehleranalyse.

2.)

Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden und $\log\left(\frac{p_k}{p_0}\right)$ ergibt sich

$$\text{für } T_k = \frac{1}{0,00528} \text{ }^\circ\text{C} = 189,0^\circ\text{C}$$

Die Geraden ① und ② mit maximaler bzw. minimaler Steigung sollten eigentlich in den Fehlerbereichen unserer Messwerte liegen.

Da das aber nicht möglich war, haben wir uns dazu entschieden die Geraden so zu legen, dass die Fehlerbereiche einigermaßen abgedeckt werden und die Ergebnisse physikalisch sinnvoll bleiben.

Es ergibt sich aus den Schnittpunkten:

$$\text{① } T_{k1} = \frac{1}{0,00534} \text{ }^\circ\text{C} = ~~188,3^\circ\text{C}~~ 187,2^\circ\text{C}$$

$$\text{② } T_{k2} = \frac{1}{0,00528} \text{ }^\circ\text{C} = 191,2^\circ\text{C}$$

Die Differenz zu T_k beträgt beide Male 2K , dies entspricht unserem Fehler. Wir erhalten also:

$$T_k = (189,0 \pm 2,2)^\circ\text{C}$$

$$\text{Literaturwert: } T_k = 193,55^\circ\text{C}$$

(CRC Handbook of Chemistry and Physics (6th Edition))

Die Fehlerbalken im Diagramm ergeben sich folgendermaßen:

Fehler $\log\left(\frac{p}{p_0}\right)$:

p ist mit $\Delta p = 0,5$ bar fehlerbehaftet.

$$\Delta \log\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left| \frac{\Delta \log\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\Delta p} \right| \Delta p = \frac{\Delta p}{p \cdot \ln(10)}$$

Fehler $\frac{1}{T}$:

T ist mit $\Delta T = 0,5$ K fehlerbehaftet.

$$\Delta \frac{1}{T} = \left| \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta T} \right| \Delta T = \frac{\Delta T}{T^2}$$

Bestimmung der Parameter:

Aus der Ausgleichsgeraden entnimmt man:

$$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = 3,3789 + 342,29 \frac{1}{T}$$

$$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = \log(p) = B - \frac{A}{T}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{A = 342,29 \frac{1}{K} \pm 29,3 \frac{1}{K}}}$$

$$\underline{\underline{B = 3,38 \pm 0,15}}$$

Die Gleichungen der Geraden ① und ② lauten:

$$y_1 = 3,53 - 371,6 \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad A_1 = 371,6 \frac{1}{K} \quad ; \quad B_1 = 3,53$$

$$y_2 = 3,235 - 315,1 \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad A_2 = 315,1 \frac{1}{K} \quad ; \quad B_2 = 3,24$$

Daraus ergeben sich die Fehler von A und B

3.)

Die van-der-Waals-Gleichung wird zur Beschreibung realer

Gase verwendet:

$$p = \underbrace{\frac{RT}{V_m - b}}_{\text{Eigen-}} - \underbrace{\frac{a}{V_m^2}}_{\text{attraktive Wechselwirkung}}$$

Diese Gleichung korrigiert das ideale Gasgesetz unter Berücksichtigung des Eigenvolumens und der attraktiven Wechselwirkung der Teilchen.

a und b sind Stoffabhängige Parameter. Durch die Gleichung erhält man im p - V -Diagramm einen Sattelpunkt der auf der

Kritischen Isothermen best. In diesem Punkt gilt, dass erste und zweite Ableitung nach V_m gleich null sind.

$$(I) \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$(II) \quad \frac{\partial p}{\partial V_m} = \frac{2a}{V_m^3} - \frac{RT}{(V_m - b)^2} \stackrel{!}{=} 0$$

Das sind 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten.

$$(III) \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = -\frac{6a}{V_m^4} + \frac{2RT}{(V_m - b)^3} \stackrel{!}{=} 0$$

• (II) wird nach T aufgelöst:

$$\frac{2a}{V_m^3} = \frac{RT}{(V_m - b)^2} \Leftrightarrow T = \frac{(V_m - b)^2 \cdot 2a}{V_m^3 \cdot R}$$

• T in (III):

$$\frac{6}{V_m} = \frac{4}{V_m - b} \Leftrightarrow \underline{\underline{V_m = 3b}}$$

• V_m in (II):

$$\frac{2a}{27b^3} = \frac{RT}{4b^2} \Leftrightarrow T = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

• V_m und T in (I):

$$p = \frac{4a}{27b^2} - \frac{2a}{27b^2} \Leftrightarrow \underline{\underline{p = \frac{a}{27b^2}}}$$

a und b lassen sich nun mit den gemessenen p_h und T_h Werten berechnen: $p_h = 38,6 \text{ bar}$; $T_h = 189,0^\circ\text{C} = 462,15 \text{ K}$

$$T_c = \frac{8a}{27b \cdot R} \Leftrightarrow a = \frac{T_c \cdot R \cdot 27b}{8}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{T_c \cdot R \cdot 27b}{27b^2 \cdot 8} = \frac{T_c \cdot R}{8b} \Leftrightarrow b = \frac{T_c \cdot R}{8p_c} = \frac{462,15 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}}{8 \cdot 38,6 \text{ bar} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$= 12,144 \frac{\text{J}}{\text{bar} \cdot \text{mol}}$$

$$b = \underline{\underline{0,1244 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \Leftrightarrow a = 27b^2 \cdot p_c = 27 \cdot (0,1244 \frac{\text{l}}{\text{mol}})^2 \cdot 38,6 \text{ bar}$$

$$a = \underline{\underline{16,13 \frac{\text{bar l}^2}{\text{mol}^2}}}$$

$$V_{m,c} = 3b = \underline{\underline{0,3732 \frac{\text{l}}{\text{mol}}}}$$

4.) Vergleich mit Literaturdaten und Fehler Diskussion:

<u>gemessen/berechnet</u>	<u>Literatur (CRC 86th Edition)</u>	<u>relative Abweichung</u>
$T_k = 462,15 \text{ K}$	$T_k = 466,7 \text{ K}$	-1,0%
$p_k = 38,6 \text{ bar}$	$p_k = 36,44 \text{ bar}$	5,9%
$b = 0,1244 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	$b = 0,1333 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	-6,7%
$V_{m,c} = 0,3732 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	$V_{m,c} = 0,281 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$	32,5%
$a = 16,13 \frac{\text{bar l}^2}{\text{mol}^2}$	$a = 17,46 \frac{\text{bar l}^2}{\text{mol}^2}$	-7,6%

Da unser kritischer Druck relativ stark vom Literaturwert abweicht, pflanzt sich dieser Fehler bei den übrigen bestimmten Größen fort, da diese alle von p_k abhängig sind.

Mögliche Fehlerquellen sind:

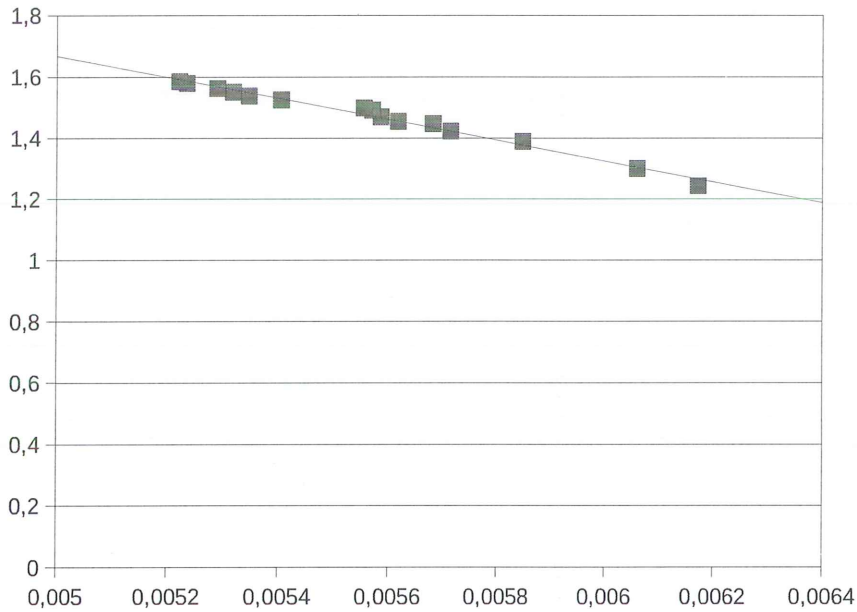
- Ungenau ablesen des Druckes bei der p_k -Bestimmung (kritische Opaleszenz war längere Zeit sichtbar)
- Sprünge des Druckes beim Erreichen des kritischen ^{Druckes} Punktes bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur \rightarrow Ungenau ablesen von p

Quellen

- Peter W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 3. Auflage, Wiley-VCH, 2001 Weinheim
- Gerd Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 5. Auflage, Wiley-VCH, 2005 Weinheim
- CRC Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition

Tabelle1

kritischer Druck		kritische Temperatur				
Temperatur in K	200	Tempertur in K	Druck in bar	log(p)	1/T	
Druck gemessen in bar		Messung 1	162	17,5	1,2430380487	0,0061728395
Messung 1	38,75	Messung 2	165	20	1,3010299957	0,0060606061
Messung 2	38,5	Messung 3	171	24,5	1,3891660844	0,0058479532
Messung 3	38,5	Messung 4	175	26,5	1,4232458739	0,0057142857
Messung 4	38,5	Messung 5	176	28	1,4471580313	0,0056818182
Messung 5	38,5	Messung 6	178	28,5	1,45484486	0,0056179775
Messung 6	38,75	Messung 7	179	29,5	1,469822016	0,0055865922
Messung 7	38,75	Messung 8	179,5	31	1,4913616938	0,0055710306
Messung 8	38,6	Messung 9	180	31,5	1,4983105538	0,0055555556
Messung 9	38,5	Messung 10	185	33,5	1,525044807	0,0054054054
Messung 10	38,5	Messung 11	187	34,5	1,5378190951	0,0053475936
Mittelwert	38,585	Messung 12	188	35,5	1,5502283531	0,0053191489
		Messung 13	189	36,5	1,5622928645	0,0052910053
		Messung 14	191	38	1,5797835966	0,0052356021
		Messung 15	191,5	38,5	1,5854607295	0,0052219321



Korrektur

Fehlerrechnung für die Van-der-Waal Konstanten:

$$T_c = (462,15 \pm 2,2) \text{ K}$$

$$p_c = (38,6 \pm 0,62) \text{ bar}$$

$$b = \frac{T_c \cdot R}{8 p_c} \Rightarrow \Delta b = \left| \frac{\partial b}{\partial T_c} \right| \Delta T_c + \left| \frac{\partial b}{\partial p_c} \right| \Delta p_c$$
$$= \frac{\Delta T_c \cdot R}{8 p_c} + \frac{T_c \cdot R \cdot \Delta p_c}{8 p_c^2} = 0,0026 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{b = (0,1244 \pm 0,0026) \frac{\text{l}}{\text{mol}}}}$$

$$a = 27 b^2 \cdot p_c \Rightarrow \Delta a = \left| \frac{\partial a}{\partial b} \right| \Delta b + \left| \frac{\partial a}{\partial p_c} \right| \Delta p_c$$
$$= \frac{1}{2} \cdot 27 b p_c \Delta b + 27 b^2 \Delta p_c = 0,428 \frac{\text{bar l}^2}{\text{mol}^2}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{a = (16,13 \pm 0,428) \frac{\text{bar l}^2}{\text{mol}^2}}}$$

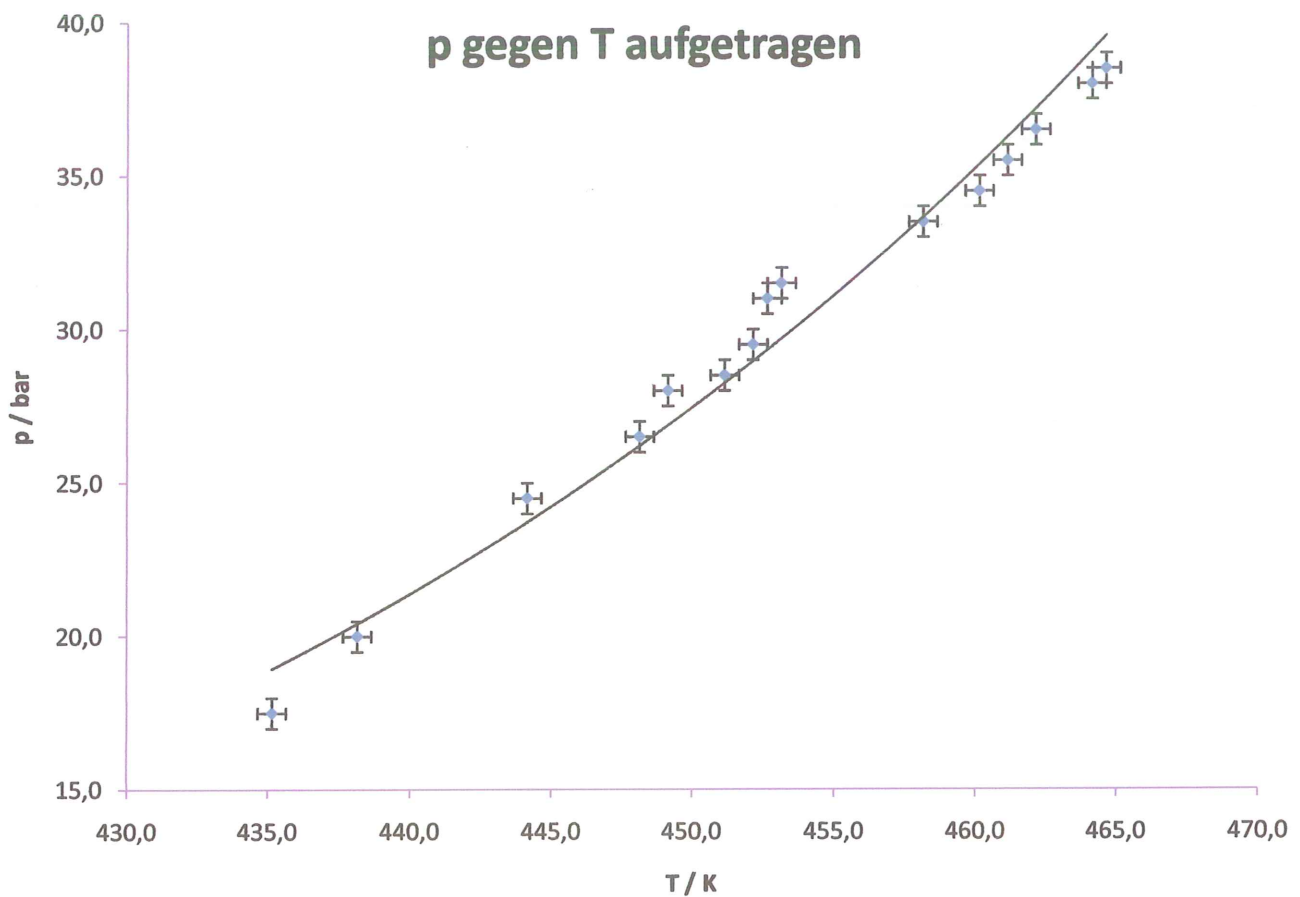
$$V_{mc} = 3b \Rightarrow \Delta V_{mc} = \left| \frac{\partial V_{mc}}{\partial b} \right| \Delta b = 0,0078 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{V_{mc} = (0,3732 \pm 0,0078) \frac{\text{l}}{\text{mol}}}}$$

kritische Temperatur von Diethylether

Messung	T / K	p / bar	1/T / K ⁻¹	Δ1/T / K ⁻¹	log(p/p ₀) / einheitenlos	Δlog(p/p ₀) / einheitenlos
1	435,2	17,5	0,0022981	0,0000026	1,24	0,01241
2	438,2	20,0	0,0022823	0,0000026	1,30	0,01086
3	444,2	24,5	0,0022515	0,0000025	1,39	0,00886
4	448,2	26,5	0,0022314	0,0000025	1,42	0,00819
5	449,2	28,0	0,0022264	0,0000025	1,45	0,00776
6	451,2	28,5	0,0022166	0,0000025	1,45	0,00762
7	452,2	29,5	0,0022117	0,0000024	1,47	0,00736
8	452,7	31,0	0,0022092	0,0000024	1,49	0,00700
9	453,2	31,5	0,0022068	0,0000024	1,50	0,00689
10	458,2	33,5	0,0021827	0,0000024	1,53	0,00648
11	460,2	34,5	0,0021732	0,0000024	1,54	0,00629
12	461,2	35,5	0,0021685	0,0000024	1,55	0,00612
13	462,2	36,5	0,0021638	0,0000023	1,56	0,00595
14	464,2	38,0	0,0021545	0,0000023	1,58	0,00571
15	464,7	38,5	0,0021522	0,0000023	1,59	0,00564

$\Delta T / K$ 0,5
 $\Delta p / \text{bar}$ 0,5
 p_0 / bar 1



log(p/p₀) gegen 1/T aufgetragen

