

A 2

Kritischer Punkt: Diethylether  
bzw. n-pentan

Karlsruhe Institut für Technologie  
Institut Physikalische Chemie

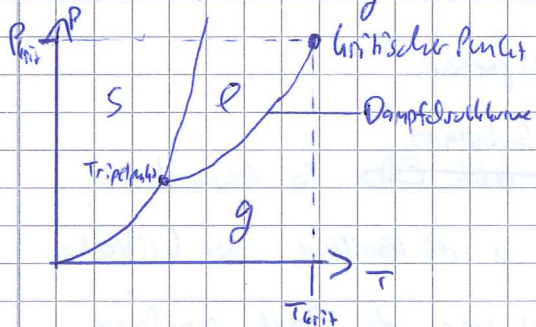
Praktikum: A  
testiert am: 13.03.2017  
Betreuer: Helmrich

# Ziele

Das Ziel des Versuches ist es, die kritische Temperatur und den kritischen Druck von Diethylether (oder von n-Pentan) zu bestimmen. Außerdem wird die Dampfdruckkurve bestimmt.

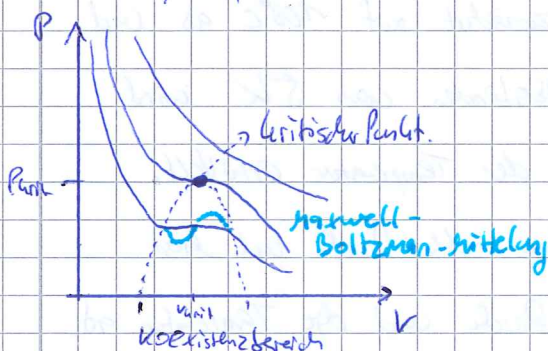
# Grundlagen

Erhitet man eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß, nimmt der Dampfdruck und die Dichte des Dampfes zu. Außerdem dehnt sich die Flüssigkeit aus, wodurch ihre Dichte abnimmt. Ist die Dichte des Dampfes gleich der Dichte der Flüssigkeit, so ist man am kritischen Punkt angelangt. Die Phasengrenzfläche verschwindet.\* Die dazugehörige Temperatur nennt man kritische Temperatur, den Druck analog dazu kritischen Druck.



Bei  $T \geq T_{\text{krit}}$  spricht man von einem überkritischen Fluid.

Überträgt man dies in ein  $p$ - $V$ -Diagramm, ~~so erhält~~ mit Isothermen, so erhält man den kritischen Punkt als den Sattelpunkt.



\* Beim Übergang entsteht dabei ein milchiger Nebel, der kritische Opaleszenz genannt wird. Der Grund hierfür sind Dichtefluktuationen.

Betrachtet man ein reales Gas, so ~~erhält~~ <sup>ist</sup> die allgemeine Gasgleichung  $pV = nRT$  nicht mehr gültig.

Um reale Gase zu beschreiben, kann deshalb z.B. die

Unterschiede der kritischen Punkte.

Virialgleichung verwendet werden:  $p = \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} \dots \right]$

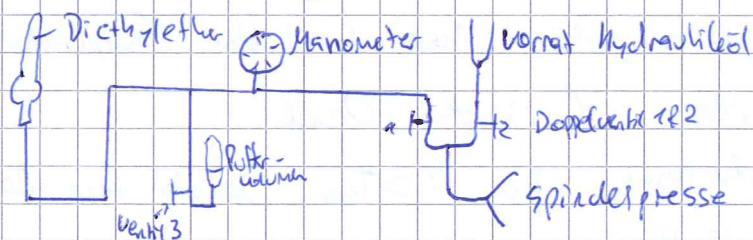
Da man hier aber nur durch Einsetzen von Zahlenwerten für die Koeffizienten Schlussfolgerungen ziehen kann, ist die

Van der Waals Gleichung die bessere Wahl:  $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

Diese Zustandsgleichung beschreibt außerdem das kritische Verhalten eines realen Gases. Der Koeffizient  $a$  beschreibt dabei den Binnendruck der durch Wechselwirkungen entsteht,  $b$  beschreibt das Eigenvolumen.

- Quellen:
- Versuchsbeschreibung
  - Atkins, Physikalische Chemie, WILEY-VCH, 5. Auflage Weinheim 2013
  - Vorlesungsskript PC 1 - Thermodynamik WS 16/17 von Prof. Schuster

### Versuchsdurchführung



Für den kritischen Druck ~~wird die Substanz~~ ~~zuerst~~ ~~so~~ ~~erwärmt~~, dass sich ein Temperaturgefälle bildet & in der Kapillare die kritische Opaleszenz sichtbar wird. Dazu verringert man den Druck anfangs bei  $\sim 50 \text{ bar}$  bis sich die Trübung in der Kapillare zeigt. Dies wiederholt man und bildet den Mittelwert der ~~bei~~ gemessenen kritischen Drücke.

Für die kritische Temperatur kühlt man zunächst auf  $100^\circ\text{C}$  ab und erhitzt wieder bis etwa  $160^\circ\text{C}$ . In Abständen von  $5\text{K}$  wird der Dampfdruck in der Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt.

Dazu verringert man anfangs bei  $50 \text{ bar}$  den Druck und lässt bei ~~der~~ Erscheinen des Meniskus' den Druck und die Temperatur ab.

Quelle: Versuchsbeschreibung

## Auswertung:

1) Mittelwert  $p_K = \bar{p}_K = 38,53 \text{ bar} \Rightarrow$  Standardabweichung  $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$

$\Rightarrow s = 0,0033 \text{ bar}$  mit  $n=10$

$\Rightarrow \Delta p_{K,i} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,0031 \text{ bar}$  und  $\Delta p = 0,5 \text{ bar}$  (Ablesefehler)

$\Rightarrow$  Fehlerbalken für  $p_K = 0,5031 \text{ bar}$  und  $T = 0,5 \text{ K} = \Delta T$   
 $= \Delta p_K + \Delta p$

Kritische Temperatur  $T_K$  wurde über Schnittpunkt von exponentiell. Fit und  $\bar{p}_K$  berechnet und eingezeichnet.  $\Rightarrow T_K = 466,36 \text{ K}$

2) Fehlerbalken im Diagramm (Werte s. Tabelle):

$$\Delta \frac{1}{T} = \left| \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial T} \right| \Delta T = \frac{1}{T^2} \Delta T, \quad \Delta \log\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left| \frac{\partial \log\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\partial p} \right| \Delta p = \frac{1}{p_0 \ln(10)} \Delta p$$

Bestimmung der Parameter  $A$  ( $\hat{=} b$  im Graph) und  $B$  ( $\hat{=} a$  im Graph):

$$A = 1700,49 \pm 57,97, \quad B = 5,23 \pm 0,13$$

Fehlergrenzen von  $T_K$  und  $p_K$ :

$\Delta p_K = 0,5031 \text{ bar}$  aus 1),  $\Delta T_K = 0,73 \text{ K}$  mithilfe der Fehler auf die Parameter  $A$  und  $B$  bestimmt:

$x = \frac{y-a}{b}$  mit einmal den Fehlern addiert  $\hat{=} x_{\max} = \frac{y-(a-\Delta a)}{b+\Delta b}$   
und einmal den Fehlern subtrahiert  $\hat{=} x_{\min} = \frac{y-(a+\Delta a)}{b-\Delta b}$

$$x_{\min} = \frac{1}{T_{K,\min}} = 0,0021423, \quad x_{\max} = 0,0021457 = \frac{1}{T_{K,\max}}$$

$$\Rightarrow \Delta T_K = T_{K,\max} - T_{K,\min}$$

3) Berechnung der Van der Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  für Diethylether:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow V_{m,K} \text{ aus Sattelpunkt der Funktion}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T \stackrel{!}{=} 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \begin{cases} RTV_m^3 = 2a(V_m - b)^2 \\ 2RTV_m^4 = 6a(V_m - b)^3 \end{cases} \Rightarrow \text{LGS lösen}$$

$$\Rightarrow V_m - 2 = 3V_m - b \quad \Rightarrow \frac{2V_m}{3V_m - b} \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow V_{m,K} = 3b$$

wieder einsetzen:  $RT(3b)^3 = 2a(3b - b)^2$  umstellen nach  $T$

$$\Rightarrow T_K = \frac{8a}{27bR} \Leftrightarrow a = \frac{T_K \cdot R \cdot 27b}{8}$$

analog für  $p_K$  (einsetzen in ursprüngliche Funktion):  $p_K = \frac{a}{27b^2}$

$$\Rightarrow a = \frac{27R^2 T_K^2}{64 p_K}, \quad b = \frac{RT_K}{8 p_K} \quad \text{aus} \quad \frac{p_K}{T_K} = \frac{\frac{a}{27b^2}}{\frac{8a}{27bR}}$$

$$\text{aus } T_K = \frac{8a}{27 \frac{RT_K}{8 p_K} R}$$

$\hookrightarrow$  experimentelle Werte von  $T_K$  und  $p_K$  einsetzen:

$$a = 16,435 \frac{\text{bar} \cdot \text{l}^2}{\text{mol}^2}, \quad b = 0,1256 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \Rightarrow V_{m,K} = 3b = 0,3768 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

Fehler auf a und b und  $V_{m,K}$ :

$$\Delta b = \left| \frac{\partial b}{\partial T_K} \right| \Delta T_K + \left| \frac{\partial b}{\partial p_K} \right| \Delta p_K = \frac{\Delta T_K \cdot R}{8 p_K} + \frac{T_K R \Delta p_K}{8 p_K^2} = 1,57 \cdot 10^{-7} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow b = (0,1256 \pm 1,57 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\Delta a = \left| \frac{\partial a}{\partial b} \right| \Delta b + \left| \frac{\partial a}{\partial p_K} \right| \Delta p_K = \frac{276 p_K}{2} \Delta b + 27 b^2 \Delta p_K = 0,214 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}$$

$$\Rightarrow a = (16,435 \pm 0,214) \frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}$$

$$\Delta V_{m,K} = \left| \frac{\partial V_{m,K}}{\partial b} \right| \Delta b = 3 \Delta b = 6 \cdot 10^{-7} \quad \Rightarrow V_{m,K} = (0,3768 \pm 6 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

## Diskussion und Literaturvergleich

Das genaue Ablesen von Druck und Temperatur gestaltete sich schwierig, da zum Einen sich während des Heizvorgang beide Parameter ständig änderten, zum Anderen war es schwierig zu sehen wann ~~es sich~~ sich ein Meniskus gebildet hatte. Zudem war das Thermometer hinter dem Gerüst das die Plexiglasscheibe hält, sodass man teilweise nicht senkrecht auf die Skala schauen konnte, um die Temperatur abzulesen.

experimentelle Werte

Literaturwerte

$$T_K = (466,36 \pm 0,73) \text{ K}$$

$$T_K = 466,7 \text{ K} \quad (1)$$

$$p_K = (38,59 \pm 0,5051) \text{ bar}$$

$$p_K = 36,44 \text{ bar} \quad (2)$$

Es ist zu erkennen, dass die experimentell ermittelten Werte für den kritischen Punkt von Diethylether gut zu den Literaturwerten passen (sie liegen im Unsicherheitsintervall der Messwerte). Dementsprechend verlief die Messung sehr gut.

Für das kritische molare Volumen gilt:

$$\text{experimenteller Wert} \quad V_{m,K} = (0,3768 \pm 6 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\text{Literaturwert} \quad V_{m,K} = 0,281 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad (3)$$

Die Abweichung hierfür ist größer, da sich die Messunsicherheiten zum Teil quadratisch fortpflanzen.

Parameter a und b der van-der-Waals-Gleichung:

$$\text{experimentelle Werte} \quad a = (16,435 \pm 0,214) \frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}, \quad b = (0,1256 \pm 1,57 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\text{Literaturwerte (4)} \quad a = 17,46 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}^2}{\text{mol}^2}, \quad b = 0,1333 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Die Messung verlief gut, weshalb sogar ~~den~~ <sup>trotz</sup> Fehlerfortpflanzung die Werte für a und b noch nahe am Literaturwert liegen.

Literaturquellen: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83th Edition, 2009,

(1): p. 6-47

(2): p. 6-47

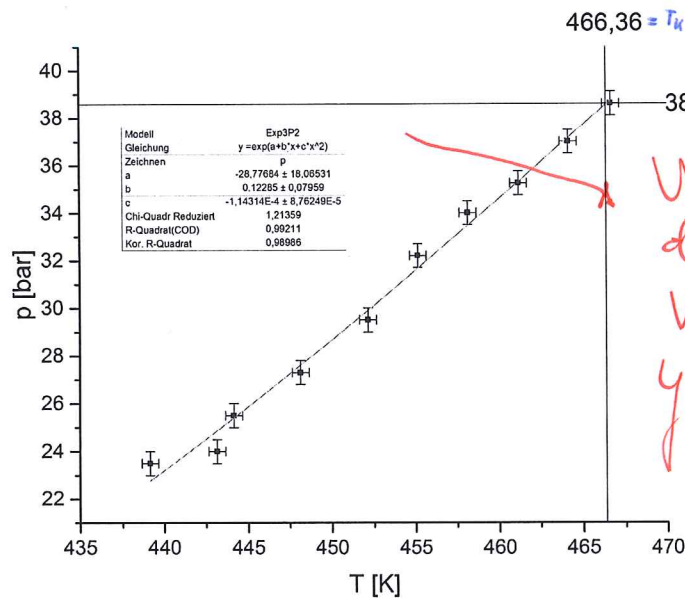
(3): p. 6-47

(4): p. 6-33

# Auswertungsergebnisse

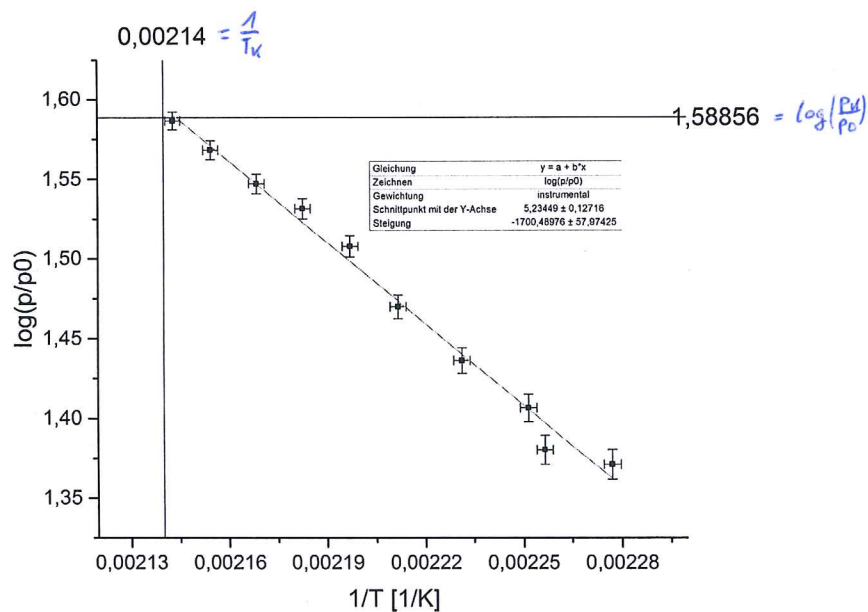
T in °C	T in K	p in bar	1/T in 1/K	log(p/p0)	Δ log(p/p0)	Δ (1/T) in 1/K
166	439,15	23,5	0,00227713	1,37106786	0,0092981	2,59265E-06
170	443,15	24	0,00225657	1,38021124	0,009104389	2,54606E-06
171	444,15	25,5	0,00225149	1,40654018	0,008568837	2,53461E-06
175	448,15	27,3	0,0022314	1,43616265	0,008003859	2,48956E-06
179	452,15	29,5	0,00221166	1,46982202	0,007406961	2,44571E-06
182	455,15	32,2	0,00219708	1,50785587	0,00678588	2,41358E-06
185	458,15	34	0,00218269	1,53147892	0,006426628	2,38207E-06
188	461,15	35,25	0,00216849	1,54715912	0,006198733	2,35118E-06
191	464,15	37	0,00215448	1,56820172	0,00590555	2,32088E-06
193,5	466,65	38,6	0,00214293	1,5865873	0,00566076	2,29608E-06

Graph zu 1)



Worum habt ihr die Funktion verwendet und nicht  $y = a + b \cdot \exp(c \cdot T)$ ?

Graph zu 2)



## Zusatz fragen:

### 1) Betrachtung der Wechselwirkungen:

$He$ : Van der Waals Kräfte  
 $xe$ : " " aber größer als  $He$   
 $C_2H_6$ : Dipol-Dipol-WW stärker als VdW  
 $CH_3Cl_3$ : stärkerer Dipol als  $C_2H_6$   
 $H_2O$ : Polarität & Wasserstoff-Brücke  
 $NaCl$ : ionische Wechselwirkungen

$\rightarrow NaCl > H_2O > CH_3Cl_3 > C_2H_6 > xe > He$

### 2) Linde Verfahren:

Man nutzt den Joule Thomson Effekt ( $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ).

Dieser beschreibt die Temperaturänderung eines Gases bei einer isenthalpischen Druckminderung. Dabei wird das Volumen vergrößert und die kinetische Energie der Teilchen wird geringer.

Um die Anziehungskräfte zu überwinden muss Arbeit geleistet werden.

Beim Lindeverfahren wird das Gas unter einem hohen Druck getrieben. Dann wird es durch eine Drossel entspannt und kühlt dabei ab. Wiederholt man diesen Prozess in einem Kreislauf, kühlt die Luft immer weiter ab, bis sie flüssig wird.

Das Problem bei  $H_2$  ist die niedrige Siedetemperatur von

$\sim 21 K$ . Es muss deshalb erst unter die Inversionstemp. gebracht werden. Die Inversionstemperatur ist die Temperatur, bei der Abkühlung in Erwärmung übergeht.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie, 5. Auflage WILEY-VCH, Weinheim 2013 S. 81 ff.

$$3) F_G = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$\begin{aligned}
 m(Cl^-) &= \frac{23 \text{ g/mol}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 3,82 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg} & m(Cl^+) &= 5,89 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \\
 G &= 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{m^3}{kg \cdot s^2} & \epsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm} & q_{Cl^-} &= -1,602 \cdot 10^{-19} C \\
 1nm &= 10^{-9} m & 1\mu m &= 10^{-6} m & 1\text{\AA} &= 10^{-10} m \\
 F_C(1nm) &= -2,307 \cdot 10^{-10} N & F_G(1nm) &= 1,502 \cdot 10^{-43} N \\
 F_C(1\mu m) &= -2,307 \cdot 10^{-16} N & F_G(1\mu m) &= 1,502 \cdot 10^{-49} N \\
 F_C(1\text{\AA}) &= -2,307 \cdot 10^{-8} N & F_G(1\text{\AA}) &= 1,502 \cdot 10^{-47} N \\
 \frac{F_C}{F_G} &= 1,54 \cdot 10^{33} & & \text{für jeden Abstand.}
 \end{aligned}$$

A2	P/bar	<del>38,5</del>	38,4	38,6	38,7	38,6	38,7	38,6	38,7	38,5	38,6
206°C	T	207°C					208°C				
1,7A											

=> Mittelwert  $p_M = 38,59 \text{ bar}$

2.

$p$	23,5	24	25,5	27,3	29,5	32,2	34	35,8 <sup>25</sup>	37	38,6
$V$	166	170	179	175	179	182	185	188	191	193,5

SP 0,5 bar