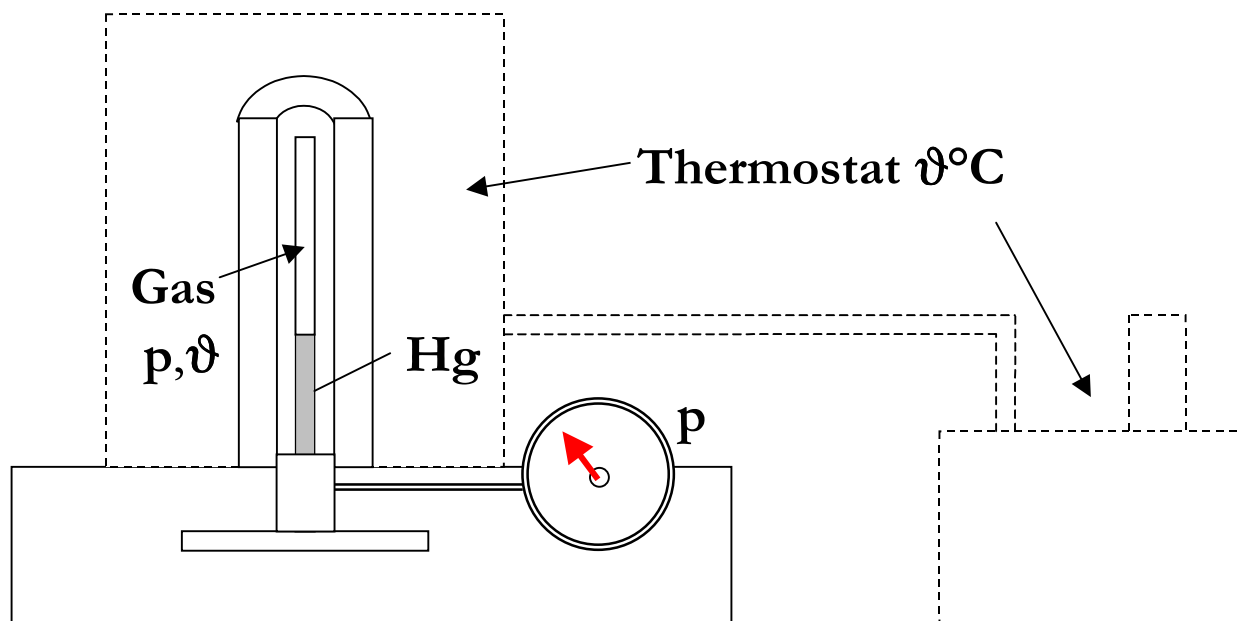


Protokoll zum Versuch 25 Physikpraktikum

Reale Gase-Verflüssigung und kritischer Punkt

Namen:	
Datum:	
Kurs/Gruppe:	
Temperatur:	°C



$$\left\{ p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right\} \cdot \{ V - b \cdot n \} = m \cdot R_s \cdot T = n \cdot R \cdot T; \quad n = \text{Molzahl}$$
$$H_{\text{verd}}(T) = \frac{dp}{dT} \cdot T \cdot \{ V_{\text{gas}}(T) - V_{\text{fl}}(T) \}; \quad \left\{ \frac{R = 8,314 \text{ J / mol} \cdot \text{K}}{10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}} \right\}$$

$s_{\vartheta} =$
$s_V =$
$s_p =$

$\Delta p = (1/100) \cdot \text{Meßbereich}$, da Klasse 1 an der Skala angeschrieben ist. $s_p = \Delta p / \sqrt{3}$.

Nach DIN 13005 Ausgabe 1999-06 wird angenommen, daß die Meßwerte rechteckverteilt über die angegebenen Toleranzen sind. Die Standardabweichung einer Rechteckverteilung ist halbes Intervall/ $\sqrt{3}$. Daher ist $s_V =$ kleinster Volumenschritt/ $\sqrt{3}$, $s_{\vartheta} =$ kleinster Schritt der Temperaturanzeige/ $\sqrt{3}$, bei Digitalanzeigen $s =$ kleinster Schritt/ $\sqrt{3}$, bei Schieblehren 0,1 mm/ $\sqrt{3}$ usw. *.

Diese Unsicherheiten werden *Standardunsicherheiten* genannt, eine daraus berechnete Ergebnisunsicherheit wird als *Kombinierte Standardunsicherheit* bezeichnet und bei Vernachlässigung von Korrelationen nach der früheren „Gauß’schen Fehlerfortpflanzung“ (siehe S.4) berechnet. Das Ziel dieser neuen Unsicherheitsberechnung ist eine realistische Angabe von tatsächlich vorhanden Unsicherheiten, nicht von Maximalabweichungen.

* Anmerkung: Eigentlich sind die angegebenen Schritte das ganze Intervall und müßten durch $\sqrt{12}$ geteilt werden, da im Praktikum aber immer mit zusätzlichen Unsicherheiten gerechnet werden muß, wird hier durch $\sqrt{3}$ geteilt.

Soweit möglich sollen mindestens folgende Isothermen gemessen werden: 15 °C, 30 °C und in jedem Fall exakt 45°C (kritischer Punkt). Beim Übergang der jeweiligen Isotherme in die waagrechte ist es zweckmäßig, möglichst viele Punkte aufzunehmen !

$\vartheta/^\circ\text{C}$									
	~15	~30	45	~15	~30	45	~15	~30	45
V/ml	p/bar steigend			eventuell p/bar fallend			p/bar mittel		

Unsicherheitsrechnung:

Zunächst kann die Molzahl n mit Hilfe der Idealen Gasgleichung berechnet werden, wenn man sich mit p, V und ϑ möglichst weit außerhalb des Naßdampfgebietes befindet, was mit $\vartheta = 45\text{ °C}$ und $V = 4\text{ ml}$ der Fall ist.

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow s_n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial p} \cdot s_p\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial V} \cdot s_V\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \cdot s_T\right)^2}$$

bzw. da nur Potenzprodukte vorhanden sind:

$$\frac{s_n}{n} = \sqrt{\left(\frac{s_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_T}{T}\right)^2}; \text{Ergebnis} = n \pm s_n$$

$$m = \frac{n \cdot R}{R_s}; R_s = \frac{p_n}{T_n \cdot \rho_n} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{273 \text{ K} \cdot 6,16 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}; \frac{s_m}{m} = \frac{s_n}{n}$$

Die Masse m kann neben der Molzahl n aus den fehlerlos gegebenen Größen Normdruck, Normtemperatur, der allgemeinen Gaskonstante und der Normdichte von SF_6 berechnet werden. Die relative Standardunsicherheit von m ist deshalb gleich der relativen Standardunsicherheit der Molzahl n von oben.

- **Isothermen**

Die Meßpunkte sind mit Fehlerkreuzen zu versehen. (Siehe Seite 2)
Diskutieren Sie noch weitere Fehlerquellen mit ihren quantitativen Schätzwerten.

- **Kritischer Punkt**

Geben Sie T_{krit} , V_{krit} und p_{krit} mit realistischen Unsicherheiten an.

- **Molare Enthalpie**

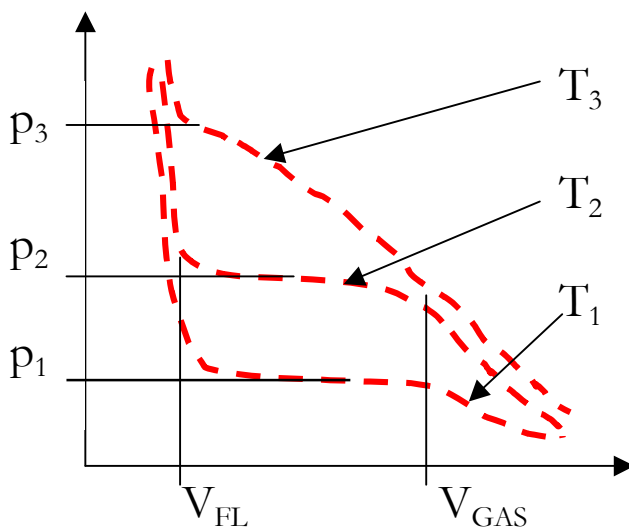
Zum Diagramm $\ln p - 1/T$: Der Fehler von $\ln p$ ist der relative Fehler von p (Begründung!). Der relative Fehler von $1/T$ ist der relative Fehler von T . (Begründung)

$$\Delta \ln p = \frac{\Delta p}{p}; \quad \frac{\Delta(1/T)}{(1/T)} = \left| \frac{\Delta T}{T} \right|$$

Es wird eine berechnete oder geschätzte Ausgleichsgerade durch die Punkte gelegt, deren Steigung a nach Anleitung die spezifische Verdampfungsenthalpie ergibt. Nach Einzeichnen der Fehlerkreuze läßt sich wie beim Versuch 6 „Oberflächenspannung“ Seite 6 eine Gerade mit größter Steigung und eine mit kleinster Steigung durch die Kreuze ziehen; die Differenz der Steigungen ergibt die Unsicherheit der Steigung und damit die Unsicherheit der Enthalpie

$$\Delta H_{\text{verd,mol}} = -R \cdot (a_{\text{max}} - a_{\text{min}}) / 2; \quad \Delta H_{\text{verd,spez}} = -R_s \cdot (a_{\text{max}} - a_{\text{min}}) / 2;$$

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, H_{verd} direkt aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung S.1 zu berechnen, wenn sie auf die beiden unteren nichtkritischen Isothermen angewendet wird.



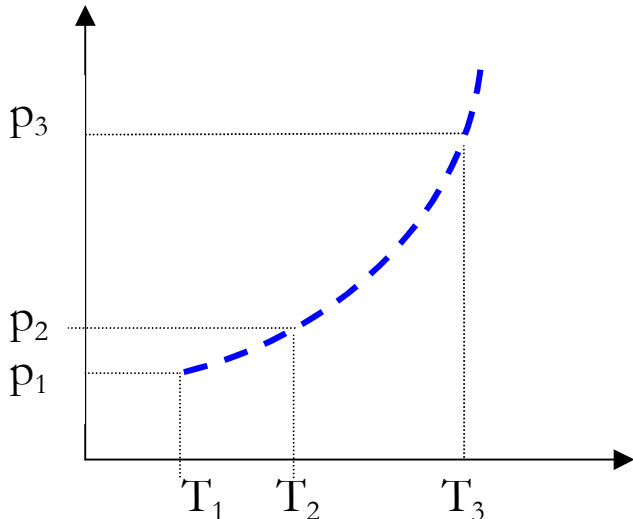
(In der Nähe des kritischen Punktes gilt die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung nicht mehr.)

$$H_{verd} = \frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{T_2 + T_1}{2} \cdot (V_{gas} - V_{fl}) [J]$$

$$H_{verd,mol} = \frac{H_{verd}}{n} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

Eine Unsicherheitsrechnung ist hier nicht erforderlich, es werden Differentialquotienten durch Differenzenquotienten ersetzt. (Siehe Praktikumsanleitungen von Prof.Dr.Ch.Gerz)

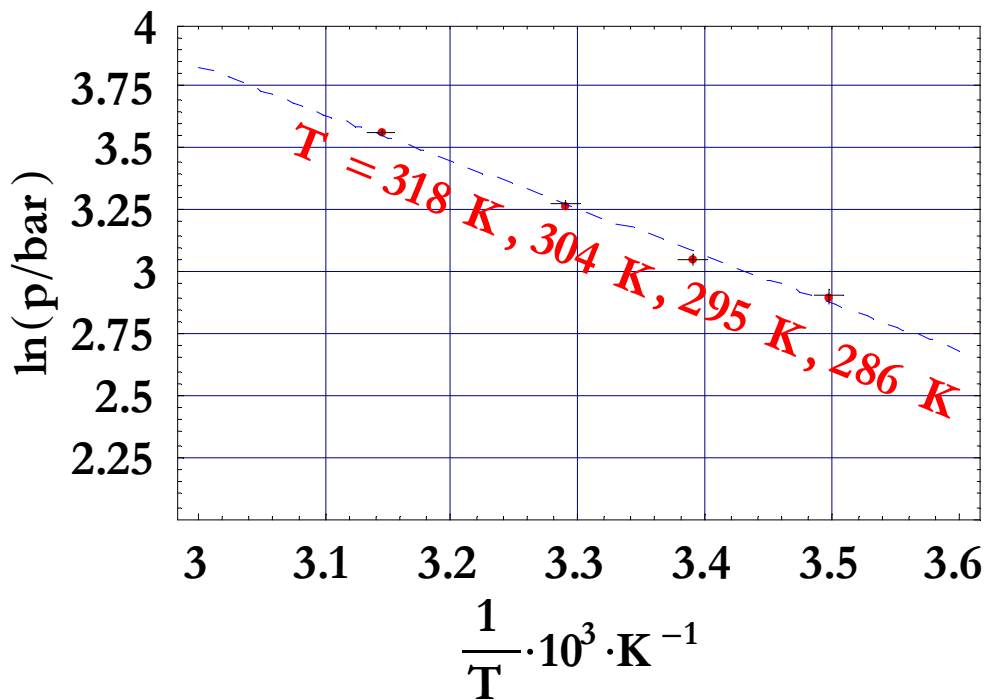
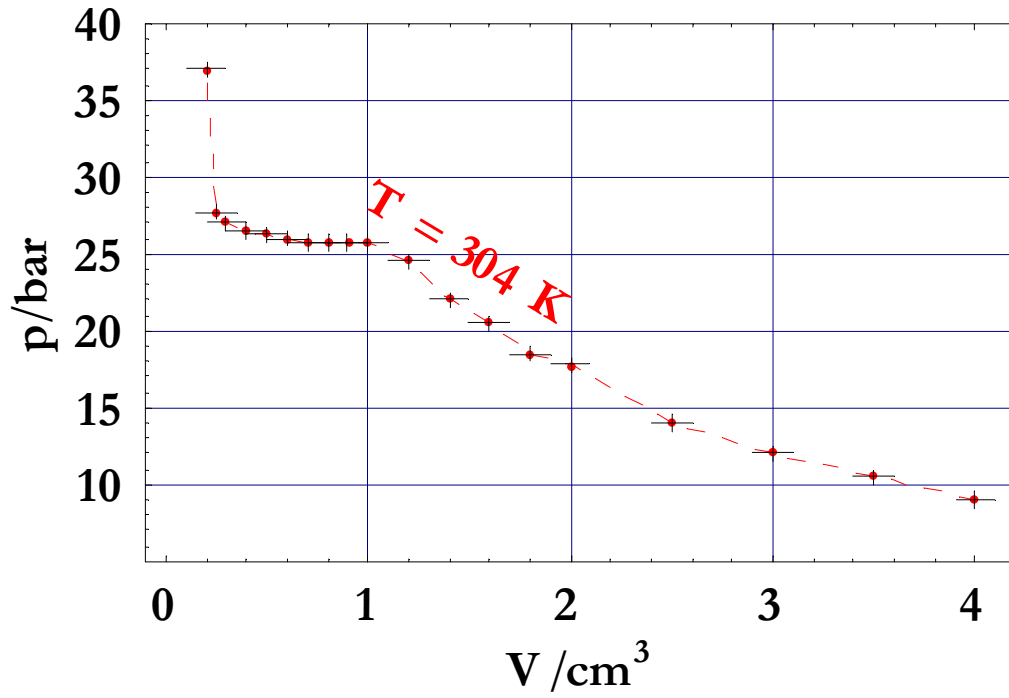
- **Dampfdruckkurve**



Man entnimmt die möglichen Wertepaare p-T aus den waagrechten Teilen des p-V-Diagrammes mit den dazugehörigen Temperaturen der Isothermen.

Eine zusätzliche Unsicherheit beim Druck entsteht dadurch, daß in der nassen Dampfphase keine wirklich waagrechte Linie vorhanden ist.

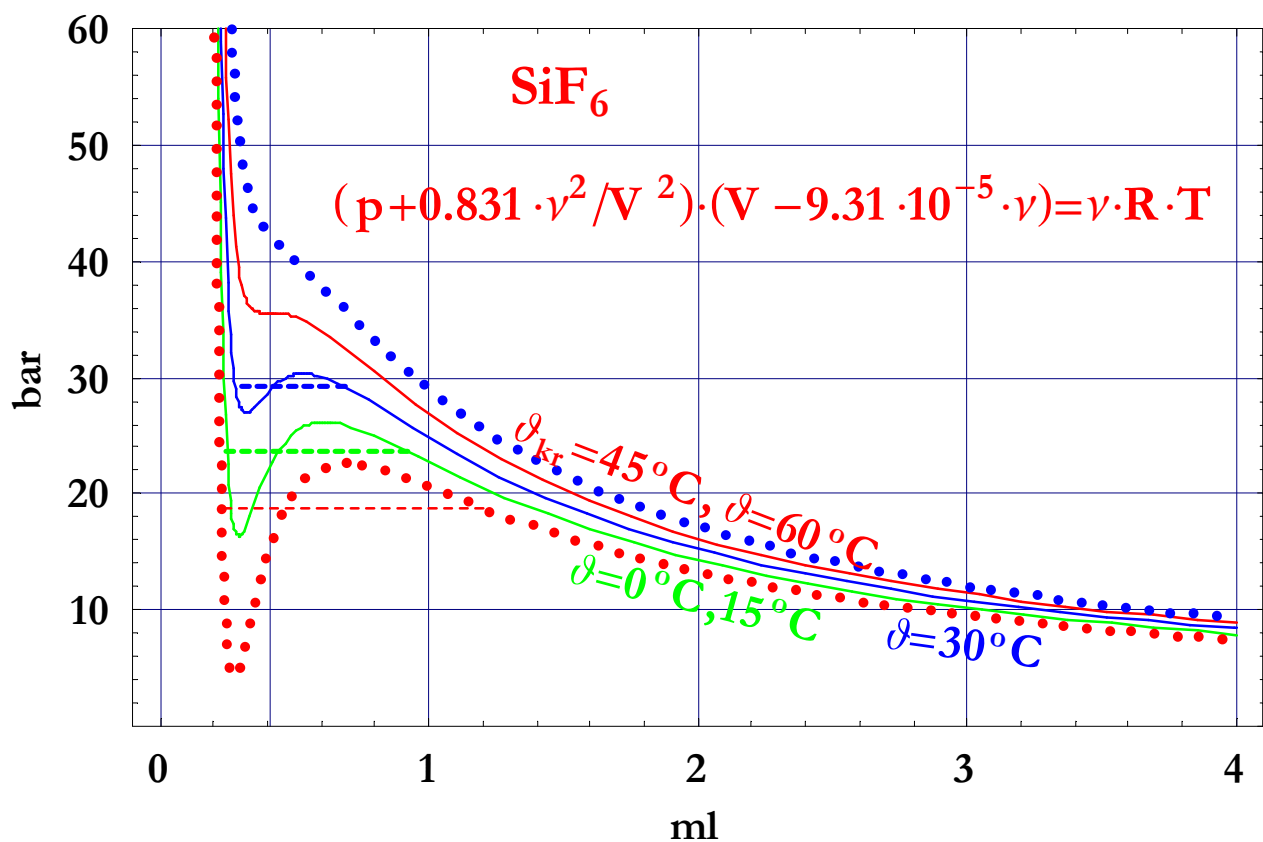
$P_{\text{Dampf}} / \text{Pa}$	T / K	$V_{\text{gasf}} / \text{cm}^3$	$V_{\text{flüssig}} / \text{cm}^3$



- **Van der Waals Gleichung.**

Im Zuge einer ausgedehnteren Bearbeitung können die Konstanten der Van der Waals-Gleichung Seite 1 aus den kritischen Daten berechnet werden. Man erhält (siehe Ableitung)

$$V_{kr} = 3 \cdot b \cdot n; \quad T_{kr} = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{R}; \quad p_{kr} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2};$$



Ableitung: Am kritischen Punkt besitzt die Isotherme einen Wendepunkt und eine horizontale Tangente dh. die erste und zweite Ableitung muß 0 sein

$$p = \frac{R \cdot T \cdot n}{V - b \cdot n} - \frac{a \cdot n^2}{V^2}; \frac{dp}{dV} = -\frac{RTn}{(V - bn)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = 0 \Rightarrow RTn = \frac{2an^2}{V^3} \cdot (V - bn)^2 \{1\}$$

$$\frac{dp^2}{dV^2} = \frac{2RTn}{(V - bn)^3} - \frac{6an^2}{V^4} = 0 \Rightarrow \frac{4an^2 \cdot (V - bn)^2}{V^3 \cdot (V - bn)^3} - \frac{6an^2}{V^4} = 0 \Rightarrow V_{kr} = 3 \cdot b \cdot n$$

einsetzen in {1} ergibt $T_{kr} = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{R}$

einsetzen in die Ausgangsgleichung ergibt: $p_{kr} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}$