

Versuchsauswertung Technische Thermodynamik
KRITISCHER PUNKT

GRUPPE 10
Daniel Ludwig (2033774)
Sebastian Werner (2033878)

Durchgeführt am 3. Februar 2005
Erste Abgabe am 9. Februar 2005
Zweite Abgabe am 17. Februar 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsbeschreibung und -durchführung	1
1.1	Aufbau	1
1.2	Durchführung	2
2	Fehlerquellen	3
2.1	Systematische Fehler	3
2.2	Zufällige Fehler	3
2.3	Quantifizierung der Fehler	3
2.3.1	Widerstandsdekade	4
2.3.2	Temperaturmessung	4
2.3.3	Druckmessung	4
3	Temperaturbestimmung	4
4	Druckbestimmung	6
5	Dampfdruckwerte	7
6	Regression	7
6.1	Messwerte	7
6.2	Errechnete Dampfdruckwerte	8
6.3	Vergleich Messung gegenüber WATANABE	10
6.4	Differenzen zwischen Messwerten, Regression und WATANABE	11
7	Diskussion der Ergebnisse	11
7.1	Vergleich der Mess- und Referenzdaten	11
7.2	Beobachtungen am kritischen Punkt	12

1 Versuchsbeschreibung und -durchführung

Im Versuch soll der Dampfdruck und letztendlich der kritische Punkt von Schwefelhexafluorid ermittelt werden. Der kritische Punkt ist eine charakteristische Größe und hat große Bedeutung als Fixpunkt für moderne Zustandsgleichungen.

1.1 Aufbau

Zur Bestimmung des Dampfdrucks von Schwefelhexafluorid wird SF_6 aus einer Vorratsflasche in einen Druckbehälter gefüllt, welcher in einem Wasserbad thermostatisiert ist.

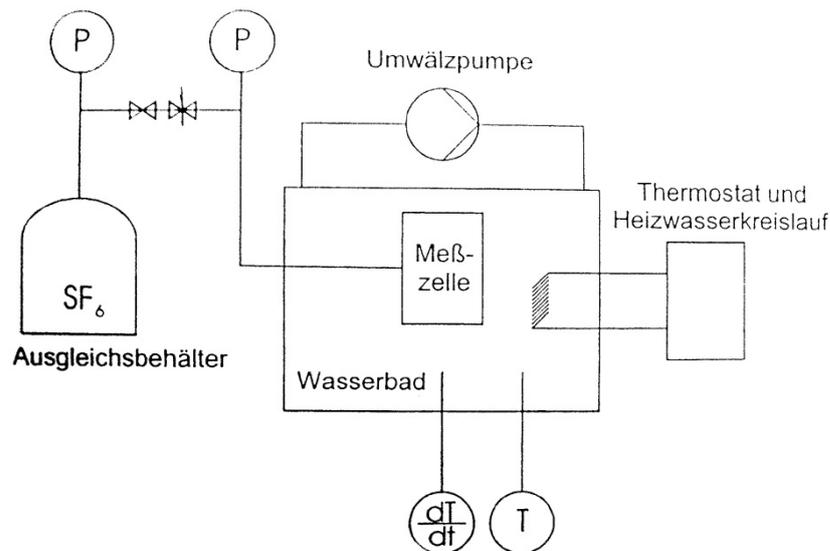


Abbildung 1: Schematischer Versuchsaufbau (aus Versuchsanleitung)

Die Zuführung des SF_6 aus dem Vorratsbehälter geschieht über eine Zuleitung welche über Nadelventile regelbar ist. Die Messzelle besteht aus einem durch 2 Sichtfenster ergänzten Druckzylinder. Auf das Fenster ist eine Kamera gerichtet die einen vergrößerten Blick auf die Messzelle ermöglicht. Da im Vorratsbehälter stets ein höherer Druck als in der Messzelle herrschen muss um "nachfüllen" zu können, wird der Vorratsbehälter bei Bedarf mit einem Heissluftfön erwärmt. Zur Kontrolle des Drucks am Ausgleichsbehälter ist dort ein Analogbarometer angebracht. Zur Bestimmung des Dampfdruckes in der Messzelle ist Präzessionsmembranbarometer vorhanden, welches über die Dehnung eines Dehnungsmessstreifens eine sehr genaue Druckbestimmung ermöglicht. Zur Auswertung des Druckes ist der Drucksensor an einen Auswertungsrechner gekoppelt. Die Temperatur in der Messzelle wird durch einen Platindraht-Widerstandsthermometer bestimmt. Der Widerstand des Pt-Drahtes, welcher mit steigender Temperatur ebenfalls steigt, wird über eine Kelvin-Brücke ermittelt.

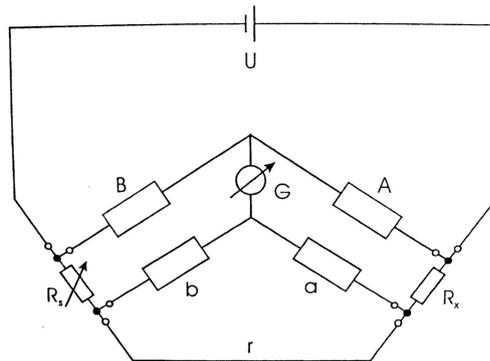


Abbildung 2: Kelvinbrücke (aus Versuchsanleitung)

Hierbei wird R_s über eine Widerstandsdekade eingestellt und die Differenzspannung am Punkt G über einen Digitalmultimeter gemessen. Zur Ermittlung des Temperaturgradienten des Wasserbades steht ein weiterer Thermometer zur Verfügung welcher an einen Auswertungsrechner gekoppelt ist.

1.2 Durchführung

Aus dem Ausgleichsbehälter wird so viel SF_6 in die Messzelle strömen gelassen, dass der Meniskus (Flüssigkeits-Dampf-Phasengrenzlinie) etwa in der Mitte des sichtbaren Bereiches steht. Nun wird am Thermostat des Heizkreislaufes eine Temperatur T_{bad} vorgegeben. Nachdem der Temperaturgradient $\frac{dT_{grad}}{dt} < 0,1 \text{ K/min}$ ist, wird die Messprozedur gestartet:

1. Ablesen des Druckes p_{zelle} durch Drücken von D am Rechner
2. Umschalten auf Brückenmodus (Drücken von B)
3. Umschalten des Multimeters auf Front
4. Einstellen des Messstromes auf $I = 2 \text{ mA}$
5. Regulieren von R_s so dass $G \approx 0 \text{ mV}$
6. Notieren von $R_{s,2mA,1}$
7. Einstellen des Messstromes auf $I = 4 \text{ mA}$
8. Regulieren von R_s so dass $G \approx 0 \text{ mV}$
9. Notieren von $R_{s,4mA,1}$
10. Umstecken des Thermofühlers
11. Einstellen des Messstromes auf $I = 2 \text{ mA}$
12. Regulieren von R_s so dass $G \approx 0 \text{ mV}$
13. Notieren von $R_{s,2mA,2}$
14. Einstellen des Messstromes auf $I = 4 \text{ mA}$

15. Regulieren von R_s so dass $G \approx 0 \text{ mV}$

16. Notieren von $R_{s,4mA,2}$

Nun wird ein neuer, um 5 K höherer Wert für T_{bad} vorgeben und wie oben beschrieben verfahren. Der Startwert für T_{bad} liegt bei 25°C . Die Messung wird bis zum Wert von T_{bad} von 45°C in 5 K Schritten vorgenommen.

Nach Abschluss der Druckmessung wird mit der Beobachtung des "Durchfahrens" des Kritischen Punktes begonnen.

Hierzu wird die Wasserbadtemperatur langsam gesteigert ($\frac{dT_{grad}}{dt} \approx 0,1 \text{ K/min}$) und die Beobachtungen notiert. Nach dem Erreichen des Kritischen Punktes wird langsam abgekühlt und erneut genau beobachtet was vor sich geht.

2 Fehlerquellen

Da jegliche Messungen mit Fehlern behaftet sind, sollen hier zufällige und systematische Fehler die während der Durchführung des Experimentes aufgetreten sind aufgezählt werden.

2.1 Systematische Fehler

- Das SF_6 hat lediglich eine Reinheit von $99,9\%$. Die übrigen $0,1\%$ sind unbekannt und verfälschen die Dampfdruckwerte.
- Der Drucksensor ist ca. 20 cm über dem Meniskus der Flüssigkeit. Dadurch barometrischer Fehler, welcher sich mit veränderndem Füllstand ändert.
- Die Temperatur in der Messzelle wird als die gleiche wie im Wasserbad angenommen. Real ist aber $T_{Wasserbad} \neq T_{Messzelle}$!
- Der Temperaturmesssensor hat laut Anhang C eine Genauigkeit von $\pm 0,15\%$ entsprechend (bei $R \approx 110 \Omega$) $\pm 0,13\%$
- Die Widerstandsdekade hat einen Fehler von bis zu $\pm 0,05\%$ (Genaue Berechnungen siehe unten)
- Die Druckmessdose hat eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ (vom Wert von 50 bar). Somit bei $30 \pm 0,25 \text{ bar}$ entsprechend $\pm 0,833\%$.
- Der Barometer zur Bestimmung des Luftdruckes hat eine Genauigkeit von $\pm 5\%$

2.2 Zufällige Fehler

- Temperaturschwankungen durch äußere Einflüsse
- Mangelnde Sorgfalt des Experimentators

2.3 Quantifizierung der Fehler

Zur Berechnung der Fehler wird auf die Fehlerfortpflanzungsrechnung nach GAUSS (vgl. Formel 4.1 im Script zur Auswertung von Messergebnissen) zurückgegriffen:

$$\Delta G = \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \right)^2 + \dots \right\}^{1/2} \quad (1)$$

2.3.1 Widerstandsdekade

Additiver Fehler der einzelnen Widerstände:

$$\Delta R = \sqrt{(R_{100\Omega} \cdot X_{100\Omega})^2 + (R_{10\Omega} \cdot X_{10\Omega})^2 + (R_{1\Omega} \cdot X_{1\Omega})^2 + (R_{0,1\Omega} \cdot X_{0,1\Omega})^2 + (R_{0,01\Omega} \cdot X_{0,01\Omega})^2} \quad (2)$$

Hierbei bezeichnet $R_{100\Omega}$ den 100er Wert des Widerstandes. Bei $R = 476\Omega$ wäre $R_{100\Omega} = 400$, $R_{10\Omega} = 70$, etc. Die absoluten Werte werden bei Verwendung angegeben.

2.3.2 Temperaturmessung

In die Temperaturmessung geht der Fehler aus der Widerstandsdekade sowie der Fehler des Temperaturmessensors ein.

$$\Delta T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)^2 \cdot \Delta R^2 + \underbrace{\left(\frac{\partial T_{Sensor}}{T}\right)^2}_{=1} \cdot \Delta T^2} \quad (3)$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial R}\right)^2$ kann hierbei der Tabelle in Anhang A entnommen werden. ΔT ergibt sich aus dem Graphen in Anhang C. ΔR wird mittels Gleichung 2 errechnet.

2.3.3 Druckmessung

In die Druckmessung geht einerseits der fehlerbehaftete Umgebungsdruck als auch der Fehler der Messdose selbst ein. Zudem müssen die Verunreinigungen im SF_6 berücksichtigt werden.

$$\Delta p = \sqrt{\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p_B}\right)^2}_{=1} \cdot \Delta p_B^2 + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p_M}\right)^2}_{=1} \cdot \Delta p_M^2 + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p_{SF_6}}\right)^2}_{=1} \cdot \Delta p_{SF_6}^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2 \cdot \Delta T^2} \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet p_B den Barometer-Druck (Luftdruck), p_M den Druck an der Messdose, p_{SF_6} den Dampfdruck des SF_6 . $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$ kann dem Anhang entnommen werden. Der Fehler in der Messung des Dampfdruckes ist begründet im RAOULT'schen Gesetz:

$$p = \sum_i x_i \cdot p_i(T) \quad (5)$$

Hieraus resultiert, dass bei einer Reinheit von 99,9% eben 0,01% des gemessenen Druckes von einem unbekanntem Gas kommen.

Die Werte werden bei Verwendung entsprechender Messwerte angegeben.

3 Temperaturbestimmung

Entsprechend der Versuchsanleitung und wie in Abschnitt 1.2 auf Seite 2 bereits erwähnt wurde die Messung der Widerstandswerte durchgeführt. Die hierbei ermittelte Einzelmesswerte müssen allerdings zuerst auf stromloses Messen extrapoliert werden.

Hierzu wird wie folgt vorgegangen:

1. Bildung des arithmetischen Mittelwertes R_{2mA} für $I = 2mA$ über die Messwerte für beide Polungen

2. Bildung des arithmetischen Mittelwertes R_{4mA} für $I = 4mA$ über die Messwerte für beide Polungen

3. Extrapolation auf stromloses Messen (R_{0mA}) durch

$$R_{0mA} = \bar{R}_{4mA} - 2 * (\bar{R}_{4mA} - \bar{R}_{2mA}) \quad (6)$$

4. Abschätzen des Fehlers für die Widerstandsmessung via Gleichung (2)

5. Umrechnen in Temperatur T über Ausgleichsgerade der Messwerte aus Anhang C (für $0^\circ C < T < 65^\circ C$). Verwendete Funktion: $T = \frac{R-99,921}{0,3928}$ (Vgl. Abb. 3).

6. Bestimmung des absoluten Fehlers der Temperaturmessung analog Gleichung (3)

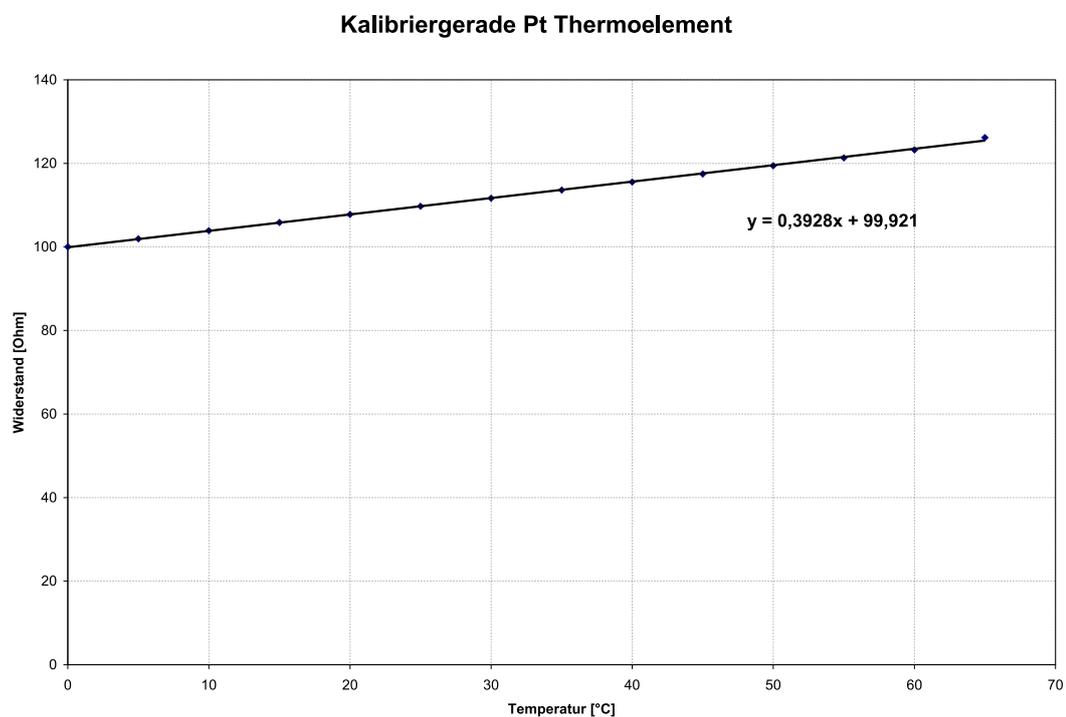


Abbildung 3: Ausgleichsgerade zur Umrechnung des Widerstandes R in Temperatur T (nach Anhang C)

Zeit	Temperatur	Polung 1	Polung 2	Polung 1	Polung 2
	Bad	2 mA	2 mA	4 mA	4 mA
hh : mm	°C	Ω	Ω	Ω	Ω
09 : 10	25,81	110,57	110,49	110,69	110,56
09 : 30	30,35	112,33	112,27	112,48	112,35
09 : 50	35,2	114,21	114,16	114,33	114,24
10 : 10	39,79	116,24	115,84	116,92	115,87
10 : 45	44,4	117,91	117,78	118,15	118,11

Tabelle 1: Messwerte zur Temperaturbestimmung

Hieraus ergibt sich nach der oben angegebenen Prozedur:

Zeit	T	$\bar{R}_{2\text{mA}}$	$\bar{R}_{4\text{mA}}$	$\bar{R}_{0\text{mA}}$	Fehler	T	Fehler
	Bad	2 mA	4 mA	0 mA	Dekade	Zelle	Zelle
hh : mm	°C	Ω	Ω	Ω	±Ω	°C	±°C
09 : 10	25,81	110,53	110,63	110,44	0,02062	26,77	0,4568
09 : 30	30,35	112,30	112,42	112,19	0,02062	31,22	0,4656
09 : 50	35,2	114,19	114,29	114,09	0,02062	36,06	0,4752
10 : 10	39,79	116,04	116,40	115,69	0,02062	40,13	0,4833
10 : 45	44,4	117,85	118,13	117,56	0,02063	44,91	0,4928

Tabelle 2: Bestimmung der Temperatur

4 Druckbestimmung

Zur Bestimmung des wirklich herrschenden Druckes muss der gemessene Druck noch von Umgebungsdruck und dem barometrischen Druck befreit werden. Hierbei ergibt sich folgendes Vorgehen:

1. Errechnen des Luftdruck-bereinigten Wertes

$$p_{\text{mitLuftdruck}} = p_{\text{Messung}} + p_{\text{Luftdruck}} \quad \text{mit} \quad p_{\text{Luftdruck}} = 1,0015 \text{ bar} \quad (7)$$

2. Errechnen der Druckwertes unter Berücksichtigung des Höhendifferenzdruckes

$$p_{\text{bereinigt}} = p_{\text{mitLuftdruck}} + p_{\text{barometrisch}} \quad (8)$$

mit

$$p_b = \rho_{SF_6, \text{krit}} \cdot g \cdot \Delta h \quad \text{bzw.} \quad p_b = 7,4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,2 \text{ m} = 0,001452 \text{ bar} \quad (9)$$

In der Näherung wurde hier mit der kritischen Dichte gerechnet.

3. Bestimmung des absoluten Fehlers analog Gleichung (4)

Daraus ergeben sich dann folgende Werte

Temp	Druck	Druck	Druck	Fehler
Bad	gemessen	bereinigt	Höhe	absolut
°C	bar	bar	bar	±bar
25,81	23,030	24,032	24,033	0,366
30,35	25,650	26,652	26,653	0,387
35,2	28,670	29,672	29,673	0,414
39,79	31,820	32,822	32,823	0,440
44,4	35,280	36,282	36,283	0,474

Tabelle 3: Druckbestimmung

5 Dampfdruckwerte

Zur Berechnung der Dampfdruckwerte wird auf die Dampfdruckgleichung nach WAGNER mit den Parametern für SF_6 nach WATANABE zurückgegriffen:

$$\ln\left(\frac{p}{p_{krit}}\right) = \left(\frac{T_{krit}}{T}\right) \cdot \left(-7,13997 \cdot \tau + 1,9319 \cdot \tau^{1,5} - 7,19853 \cdot \tau^3 + 16,417 \cdot \tau^4 - 16,256 \cdot \tau^5\right) \quad (10)$$

mit der Abkürzung:

$$\tau = \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)$$

Da hier die Dampfdruckwerte für die gemessene Temperatur errechnet werden soll, wird die Gleichung nach p aufgelöst verwendet. Hierbei wird auf kritischen Werte für Druck und Temperatur nach WATANABE¹ zurückgegriffen, welcher folgende Werte angibt:

$$T_{krit,SF_6} = 45,550^\circ C \quad p_{krit,SF_6} = 37,690 \text{ bar} \quad (11)$$

Somit ergibt sich:

$$p = p_{krit} \cdot \exp \left[\frac{T_{krit}}{T} \cdot \left(-7,13997 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right) + 1,9319 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)^{1,5} - 7,19853 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)^3 + 16,417 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)^4 - 16,256 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)^5 \right) \right] \quad (12)$$

Eingesetzt erhält man:

T °C	T K	p bar	rel. Fehler ±%	abs. Fehler ±bar
26,77	299,92	24,719	1,0580	0,2615
31,22	304,32	27,366	1,0572	0,2893
36,06	309,21	30,497	1,0601	0,3233
40,13	313,28	33,368	1,0678	0,3563
44,91	318,06	37,057	1,0972	0,4066

Tabelle 4: Dampfdruckwerte

6 Regression

6.1 Messwerte

Aus den gemessenen Werten wurde folgendes Diagramm erstellt:

¹Watanabe, K.: Watanabe, H.: Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride; Proceeding 7th Symposium on Thermophysical Properties, ASME, New York 1977, p. 489-499

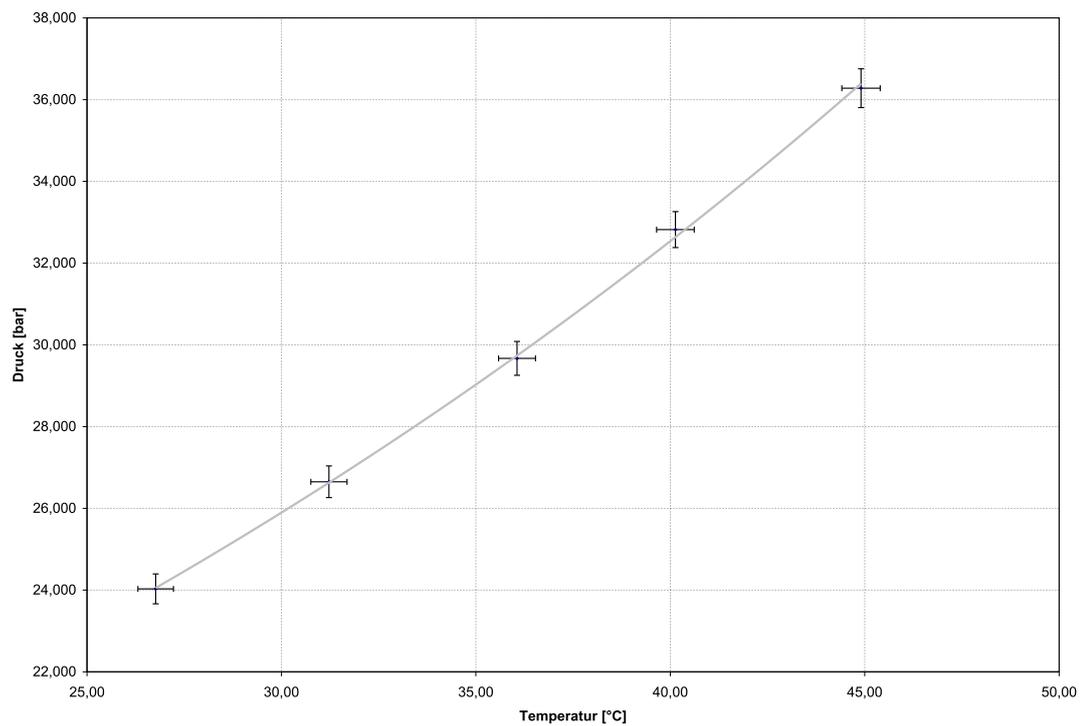


Abbildung 4: Gemessene Druck- und Temperaturwerte

Zusätzlich wurde hier eine Ausgleichsgerade eingezeichnet.

6.2 Errechnete Dampfdruckwerte

Die Auftragung der Dampfdruckwerte aus der Messung gegenüber der Temperatur ergibt das folgende Diagramm.

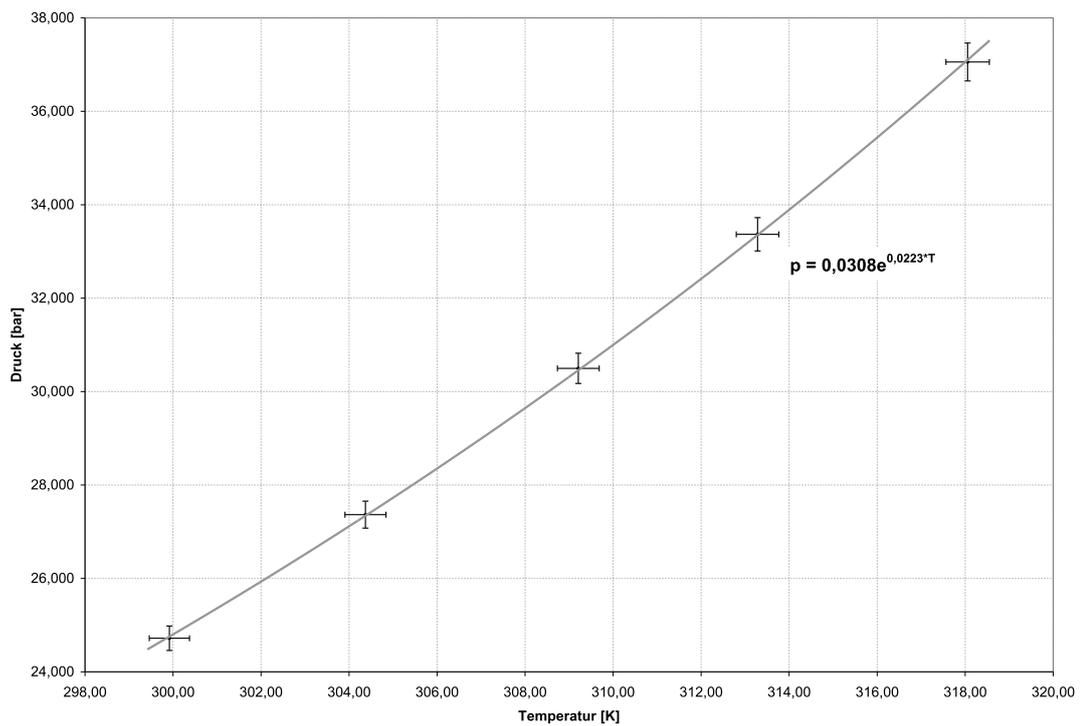


Abbildung 5: Regression der Dampfdruckwerte

Hieraus wurde durch exponentielles Fitting die Gleichung

$$p = 0,0308 \cdot \exp(0,0223 \cdot T) \quad (13)$$

ermittelt.

In Analogie zur integralen Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{r_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

ergibt sich aus einem $\ln p - \frac{1}{T}$ -Diagramm

$$\ln p = \underbrace{\ln p_0 + \frac{r_0}{R \cdot T_0}}_{10,299} - \underbrace{\frac{r_0}{R}}_{-2127,4} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

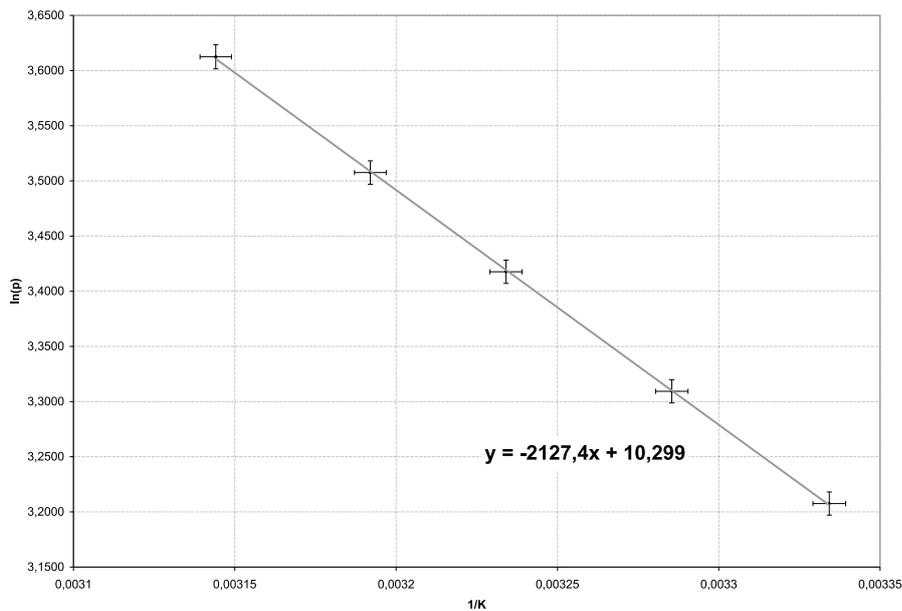


Abbildung 6: Regression im $\ln p - \frac{1}{T}$ -Diagramm

6.3 Vergleich Messung gegenüber WATANABE

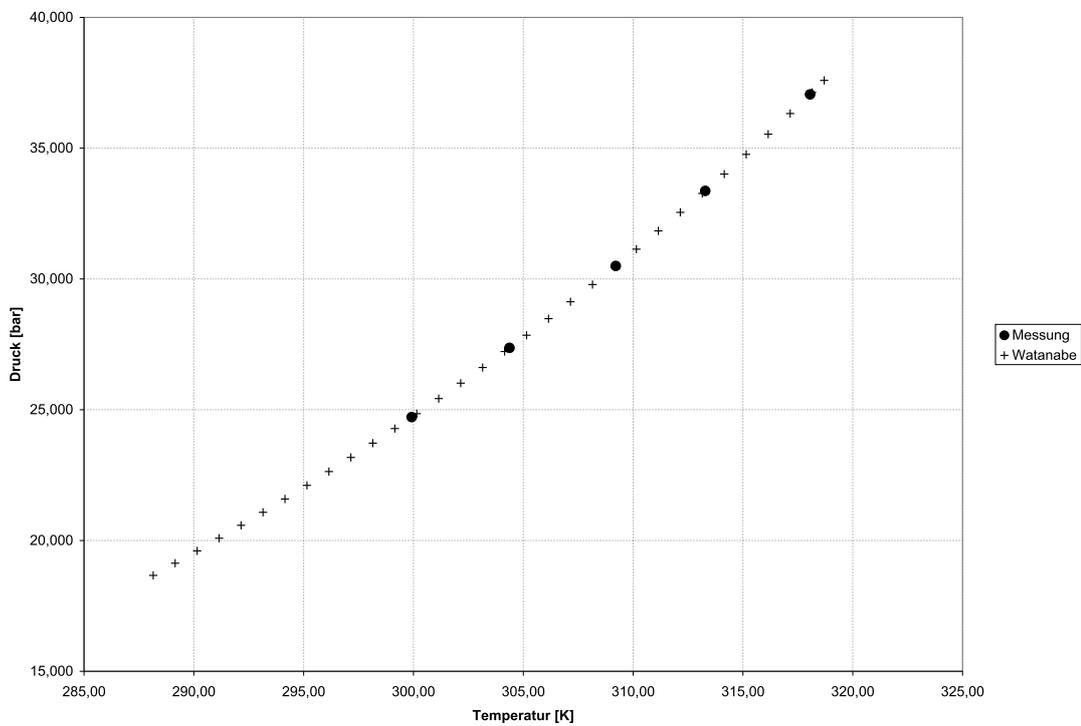


Abbildung 7: Messwerte im Vergleich zu den Referenzdaten nach WATANABE

Deutlich ist zu erkennen, dass die Dampfdruckwerte aus der Messung durchaus in die Größenordnung der Referenzwerte kommen.

6.4 Differenzen zwischen Messwerten, Regression und WATANABE

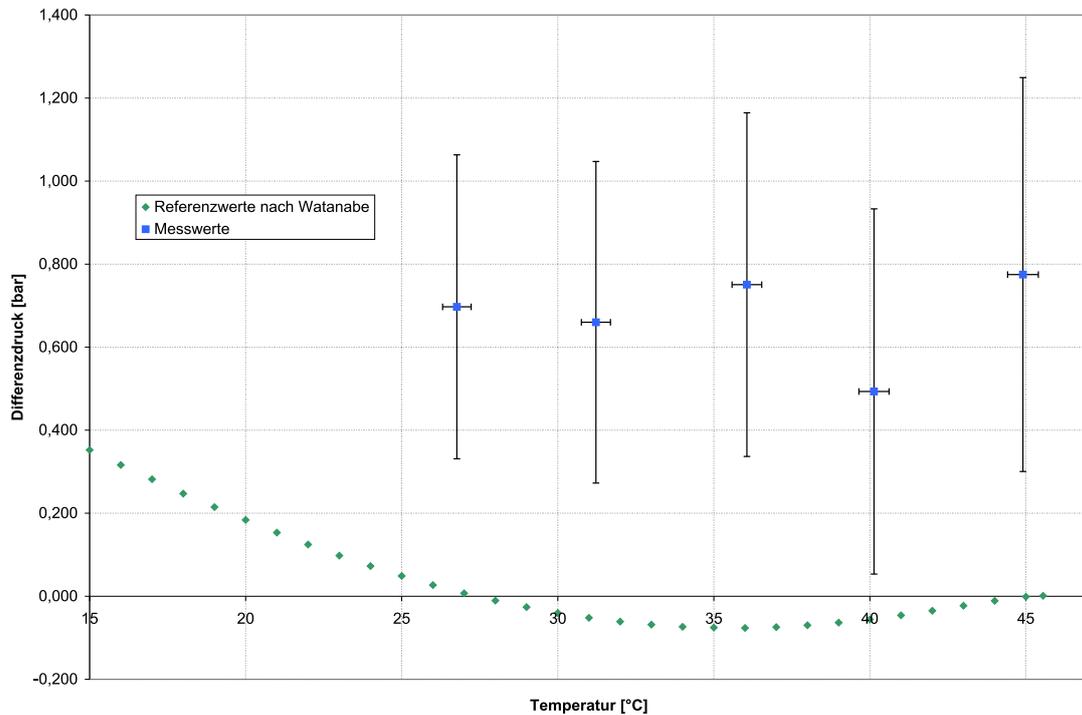


Abbildung 8: Differenzrechnung Messwerte gegenüber WATANABE

Die Referenzwerte liegen im Temperaturbereich zwischen 25°C und 45°C zwischen $+0,1$ und $-0,1\text{bar}$ von den Werten der Regressionsgeraden entfernt. Deutlich zu erkennen sind die großen Fehlerbalken der Druckmessung; die Differenzen sind mit etwa $0,7\text{bar}$ aber deutlich größer.

7 Diskussion der Ergebnisse

7.1 Vergleich der Mess- und Referenzdaten

Sowohl die gemessenen Druck- als auch die Temperaturmesswerte weisen Fehlerintervalle von $\approx \pm 1,5\%$ auf. In dem Graphen, welcher die Differenzwerte zwischen Ausgleichsgerade und Watanabe bzw. der Messwerte fällt auf, dass die gemessenen Druckwerte mit etwa $0,8\text{bar}$ doch recht deutlich abweichen.

Im Vergleich der Differenzen fällt auf, dass die Referenzdaten unter etwa 30°C zu hoch sind, dann zwischen 30°C und 45°C zu niedrig um schließlich beim kritischen Punkt (bei $45,55^{\circ}\text{C}$) fast identisch zu sein.

7.2 Beobachtungen am kritischen Punkt

Wie in der Versuchsanleitung beschrieben wurde nach dem Abschluss der systematischen Messungen langsam erwärmt. In unserem Fall wurde ein konstanter Temperaturgradient um $0,1 K/min$ eingestellt. Hierbei wurde jeweils die Wasserbadtemperatur und an besonderen Punkten der Druck notiert.

Temperatur [$^{\circ}C$]	Beobachtung
45, 11	Leichtes "Blubbern" der Flüssigkeit
45, 61	Flüssigkeitsoberfläche deutlich unruhig
45, 75	Deutliches ansteigen des Füllstandes
46, 32	Minimales absinken des Meniskus
46, 53	Braunfärbung des Meniskus
46, 54	Schwarzfärbung des Meniskus, Beginn der Braunfärbung der Gasphase
46, 6	Übergang in braunes Gas ($p = 36,88bar$)
46, 65	Aufklaren des überkritischen Gases
46, 7	Beginn des Abkühlungsvorgangs
46, 3	Schlierenbildung an Wandung
46, 15	Beginn Braunfärbung
46, 06	Deutliche Braunfärbung (Kondensat?) an Wandung ($p = 36,83bar$)
45, 57	Meniskus taucht wieder auf ($p = 36,42bar$)
45, 2	Nachfüllen dabei heftiger "Champagner-Effekt"

Tabelle 5: Tabellarische Übersicht der Beobachtungen rund um den kritischen Punkt

Interessant, dass die beobachtete Temperatur ziemlich genau um $1 K$ höher liegt als der Literaturwert. Der Wert für den Kritischen Druck liegt hingegen um etwa $0,7 bar$ zu niedrig. Deutlich zu erkennen war die braunfärbung des Meniskus und dann der Übergang in eine homogene, leicht braun gefärbte Gasphase.