

Versuchsprotokolle

Versuch 220

Reale Gase

Aufgaben

1. Aufnehmen des Isothermennetz von Schwefelhexafluorid und bestimmen der Werte für den kritischen Punkt
2. Beobachten des Verhältnisses Flüssigkeit zu Gasphase am kritischen Punkt

Vorbetrachtung

Ideale Gase

Das Modell des idealen Gases geht von volumenlosen Punktteilchen, welche lediglich elastische, mechanische Wechselwirkungen aufeinander ausüben, aus. In der Praxis bedeutet dies, dass das Modell spätestens in der Nähe von Phasenübergängen bzw. dem Absoluten Nullpunkt, kläglich versagt. Die Evidenz dessen kann man mit einem einfachen Gedankenexperiment nachvollziehen, in dem man eine isobare Abkühlung auf den Nullpunkt vornimmt (siehe: Protokoll zu [Versuch 202](#)).

Reale Gase

Dem ganzen Dilemma kann man nur entgehen, wenn man sich von seinem bequemen Sessel herunter hebt und die anfangs getroffenen Vereinfachungen aufhebt. Dies erkannte Johannes Diderik van der Waals und formulierte das Gesetz für 1 mol reales Gas:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R \cdot T, \text{ wobei}$$

a ist der Kohäsionsdruckfaktor und b das Eigenvolumen der Teilchen im Gas ist.

Beide physikalischen Größen sind empirisch mit den Erscheinungsformen verknüpft. Die Formel ist trotz ihrer relativen Ungenauigkeit auf Grund der Einfachheit und der Messungenauigkeiten der damit gestützten Experimente recht beliebt.

Eine Weitere Formel, „Kane & Laby“ entnommen, bringt noch einen Korrekturfaktor z ins Spiel:

$$z := \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \text{ beliebig genau, wobei } B \text{ mit}$$

$B = \underline{a} - \underline{b} \cdot e^{\frac{c}{T}}$ angegeben war. \underline{a} , \underline{b} und \underline{c} sind dabei die unten angegebenen Konstanten (ebenda entnommen)

Verhalten realer Gase

Wäre also über das Verhalten realer Gase zu sprechen... Die Isothermen eines realen Gases sehen bei $T_1 < T_k < T_2 < T_3$ folgender Maßen aus:

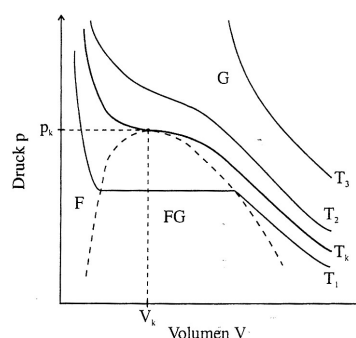


ABB I.1: Isothermennetz eines Gases. Unterhalb der kritischen Isotherme entsteht bei genügend kleinen Volumen Flüssigkeit (Bereich F) oder durch die Statistische Verteilung der kinetischen Energien Flüssigkeit und Gasphase parallel zueinander (gestrichelter Bereich FG). Bei genügend großen Druck und oberhalb der kritischen Isotherme

Es existiert also ein kritischer Punkt, bei dem der Druck maximal ist und noch zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase unterschieden werden kann.

Versuchsprotokolle

Betrachtet man ein sogenanntes Phasendiagramm, bei dem der Druck über der Temperatur aufgetragen ist, so stellt man die eben gemachte Aussage ebenso fest.

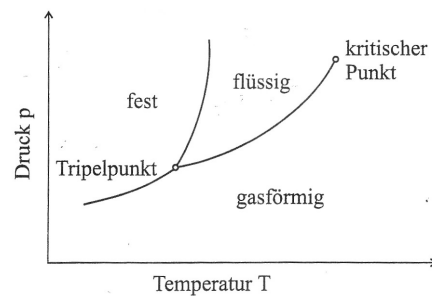


ABB. I.2: Phasendiagramm eines realen Gases. Oberhalb des Kritischen Punktes (oberhalb der kritischen Isotherme) kann man auf Grund der Gleichheit der Dichte beide Phasen nicht mehr voneinander unterscheiden- oder anders: sie existieren nicht mehr.

Bestimmung der van- der- Waals- Konstanten

Abb I.1 zeigt ja, dass die van- der- Waals- Isothermen weit über der kritischen Isotherme in die Isotherme des idealen Gases übergeht, während die Isothermen unterhalb der kritischen Kurve im FG. Gebiet durch die sogenannte Maxwell- Gerade substituiert ist. Dies ist wie bereits angedeutet ein Problem der energetischen Statistik des Gases (bzw. dessen Teilchen)

Die kritische Isotherme aber zeichnet sich durch einen Wendepunkt mit der Wendetangente als Konstante aus. Also ist für die kritische van- der- Waals- Isotherme

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

die erste und die zweite Ableitung gleich 0. Eingesetzt:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + 2\frac{a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = 2\frac{RT}{(V_m - b)^3} - 6\frac{a}{V_m^4} = 0$$

ergibt sich dann:

$$RT = 2a \frac{(V_{m,k} - b)^2}{V_{m,k}^3}$$

$$2RT = 6a \frac{(V_{m,k} - b)^3}{V_{m,k}^4}$$

und

$$RTV_{m,k} = 2a \left(1 - \frac{b}{V_{m,k}}\right)^2$$

$$RTV_{m,k} = 3a \left(1 - \frac{b}{V_{m,k}}\right)^3$$

Die Division der beiden Gleichungen bringt:

$$1 = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{b}{V_{m,k}}\right)$$

$$b = \frac{1}{3} V_{m,k}$$

Setzt man nun b in eine der beiden Extremalforderungen sowie in die Ausgangsgleichung ein, so erhält man für a die angegebene Gleichung:

$$a = 3p_k \cdot V_{m,k}^2$$

Für Schwefelhexafluorid gelten folgende Tabellenwerte (Kane & Laby, Anleitung):

Kritischer Punkt:			van- der- Waals- Konstanten		Korrektur- Faktoren- Gleichung			
p_k [Mpa]	V_k [cm ³ mol ⁻¹]	T_k [K]	a [Nm ⁴ mol ⁻²]	b [m ³ mol ⁻¹]	\underline{a}	\underline{b}	\underline{c}	\underline{z}
3,77	199	318,7	0,78	87 · 10 ⁻⁶	422,1	281,5	273,5	0,283

Versuchsprotokolle

Durchführung

Versuchsobjekte

Versuchsapparatur

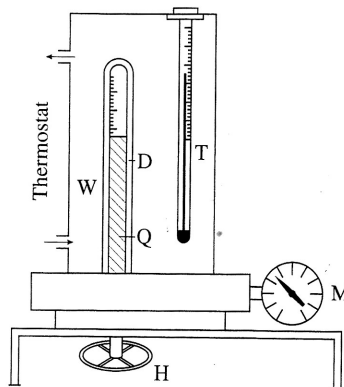


ABB. I.3: Messapparatur mit Thermometer, Druckkammer, Wasserbad, Quecksilber, Handrad zur Druckmanipulation, Manometer.

erwartete Ergebnisse

- Gegebene Werte

mögliche systematische Fehler

- Falsch geeichte Messgeräte (Manometer, Thermometer)
- Oberflächenverhalten des Quecksilbers (keine glatte Oberfläche)
- Möglicherweise Dissoziation von SF₆ in Quecksilber (vermutlich viel zu gering zum Messen)
- Verunreinigungen im SF₆

Versuchsablauf

- Aufnahme der Isothermen
- Beobachten des Verhaltens am kritischen Punkt

Fehlerquellen

$$\Delta p, \Delta V, \Delta T$$

Messwerte

$$\Delta p = \pm 0,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta V = \pm 0,05 \text{ cm}^3$$

$$\Delta T = \pm 0,1 \text{ K}$$

T=30°C		T=40°C		T=44°C		T=45°C		T=46°C		T=50°C	
p	V	p	V	p	V	p	V	p	V	p	V
[10 ⁵ Pa]	[cm ³]	[10 ⁵ Pa]	[cm ³]	[10 ⁵ Pa]	[cm ³]	[10 ⁵ Pa]	[cm ³]	[10 ⁵ Pa]	[cm ³]	[10 ⁵ Pa]	[cm ³]
9,5	3,5	10,25	3,5	10,5	3,5	/	/	10,75	3,5	11	3,5
11,25	3	12	3	12,25	3	/	/	12,5	3	12,75	3
13,25	2,5	14,25	2,5	14,5	2,5	/	/	14,5	2,5	15	2,5
16,9	2	17	2	17,5	2	/	/	17,25	2	18	2
19,75	1,5	21	1,5	21,75	1,5	/	/	22	1,5	22,75	1,5
24	1,1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
25	1	27	1	28,25	1	29	1	29	1	29,75	1
26	0,9	/	/	30	0,9	30,5	0,9	30,5	0,9	/	/
26	0,8	/	/	31,75	0,8	32,25	0,8	32,25	0,8	/	/
26	0,7	32	0,7	33,25	0,7	34	0,7	34,25	0,7	/	/
26	0,6	33	0,6	34,75	0,6	35,5	0,6	35,75	0,6	37,5	0,6
26	0,5	33	0,5	36	0,5	36,5	0,5	37	0,5	39,5	0,5

Versuchsprotokolle

26	0,4	33	0,4	36	0,4	37	0,4	37,5	0,4	40,75	0,4
26,5	0,3	33,25	0,3	36,25	0,3	37,5	0,3	38	0,3	42	0,3
28	0,2	42,5	0,2	51,75	0,2	52	0,2				

Auswertung

T=50°C		pV [10 ⁵ Pa cm ³]	1/V [cm ⁻³]	Δ(pV) [10 ⁵ Pa cm ³]	Δ(1/V) [cm ⁻³]
p [10 ⁵ Pa]	V [cm ³]				
11	3,5	38,5	0,2857	0,0256	0,0008
12,75	3	38,25	0,3333	0,0229	0,0011
15	2,5	37,5	0,4	0,0207	0,0016
18	2	36	0,5	0,0189	0,0025
22,75	1,5	34,125	0,6667	0,0177	0,0044
29,75	1	29,75	1	0,0184	0,01
37,5	0,6	22,5	1,6667	0,0233	0,0278
39,5	0,5	19,75	2	0,0263	0,04
40,75	0,4	16,3	2,5	0,0311	0,0625
42	0,3	12,6	3,3333	0,0393	0,1111

$$pV = (43 \pm 3) \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3$$

$$T = (50 \pm 0,1) + 273,14 \text{ K} = (323,14 \pm 0,1) \text{ K}$$

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = 1,600 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \Delta n = n \left(\frac{\Delta pV}{pV} + \frac{\Delta T}{T} \right) = 0,112 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$p_k = (37,0 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ Pa}, V_k = (0,45 \pm 0,05) \text{ cm}^3$$

$$V_{m,k} = \frac{V_k}{n} = 281,172 \text{ cm}^3, \Delta V_{m,k} = V_{m,k} \left(\frac{\Delta V_k}{V_k} + \frac{\Delta n}{n} \right) = 57,563 \text{ cm}^3$$

$$a = (0,878 \pm 0,371) \frac{\text{N} \cdot \text{m}^4}{\text{mol}}, b = (93,724 \pm 19,188) \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Darstellung

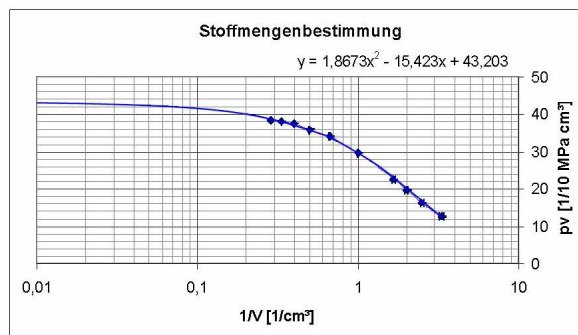


ABB. II.1: Bestimmung der Stoffmenge: die pV- Kurve wurde über der logarithmischen Skala mittels quadratischer Regression extrapoliert. Die maximale Abweichung ergibt sich aus der linearen Regression der (deutlich flacheren) letzten 3 Punkte.

Versuchsprotokolle

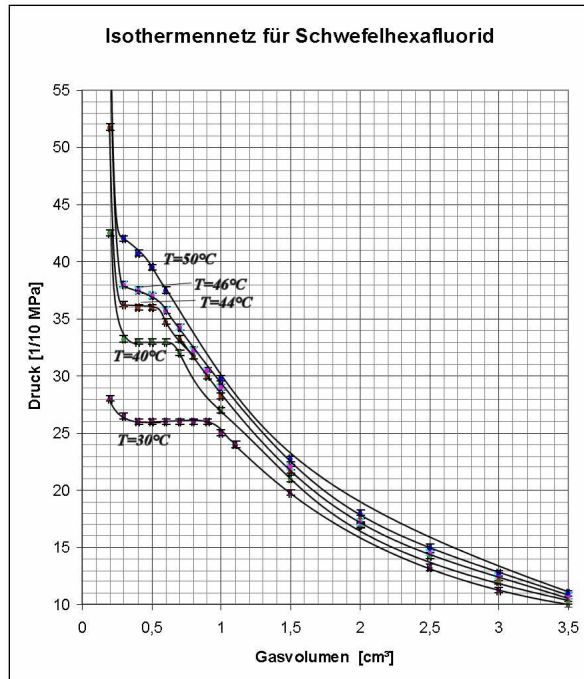
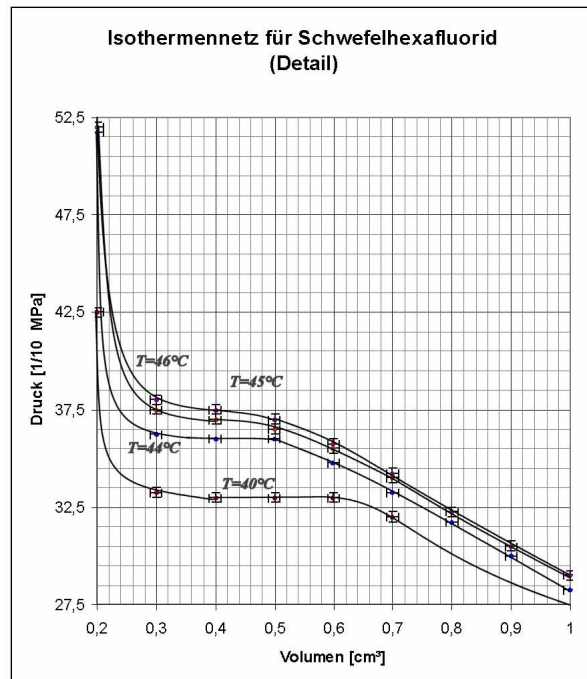
ABB. II.2.A: Isothermenetz von SF₆...

ABB II.2.B: ... in der Detaildarstellung

Diskussion

Beobachtung am kritischen Punkt

Beim Passieren des kritischen Punkt kommt es dazu, dass die gesamte Flüssigkeit nicht mehr als solche zu erkennen ist, d.h. man keine Oberfläche oder eine andere Grenzfläche erkennen. Mit zunehmender Annäherung an den kritischen Punkt nimmt neben der mechanischen Differenzierbarkeit („flüssig- gasförmig“) im gleichen Maße auch die optische („stärker brechend- schwach brechend“) ab. Die optische Dichte ist in der Tat proportional zur mechanischen (zu mindest bei Gasen). Das erklärt auch das Verhalten: Wird durch den zunehmenden Druck die Dichte des Gases gleich der Dichte der Flüssigkeit, entfällt der Auftrieb, der bislang beide Phase voneinander trennte: Die Oberfläche wie auch die gesamte Flüssigkeit geht in einen mit dem Gas homogenen Zustand über.

Zum Versuch

Die in der Anleitung gegebenen Werte konnten innerhalb der angegebenen Fehlertoleranz bestätigt werden. Die Tabellenwerte wurden dagegen nicht getroffen: die kritische Temperatur und das molare, kritische Volumen liegen deutlich über den in „Kane & Laby“ angegebenen Tabellenwerten, während der kritische Druck darunter liegt. Ursache dafür ist zum einen die relativ ungenaue Messmöglichkeit (träges Messsystem, relativ starke Temperaturschwankungen von bis zu $\sqrt{1}$ K durch die Wärmekopplung im Kühlsystem) und die daraus folgende ungenaue Auswertung (Extrapolation, Abschätzung aus dem Isothermenfeld). Ursache könnte dafür aber auch ein systematischer Fehler sein (Messgeräte nicht exakt kalibriert oder SF₆ leicht verunreinigt)...

Eine technische Verbesserung der Apparaturen (Kühlkreisentkopplung, Thermostat direkt im System, Verfeinerung der Drucktechnik mit einsetz einer glatte Grenzfläche) wäre für genauere Messwerte die Voraussetzung.

Ansonsten sind die Ergebnisse OK, die abgezeichneten Messwerte befinden sich im Anhang.

Frohe Weihnachten und einen guten Rutsch!

Jena, 16.12.2002

Versuchsprotokolle
