

# Versuch 220

## Reale Gase

### 1. Aufgaben

- 1.1 Nehmen Sie ein Isothermennetz für Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) auf. Bestimmen Sie daraus die kritischen Daten, und berechnen Sie die Konstanten der Van-der-Waals-Gleichung.
- 1.2 Beschreiben Sie die Vorgänge, die in der Nähe des kritischen Punktes zu beobachten sind.

### 2. Grundlagen

#### Stichworte :

Ideales Gas, reales Gas, Eigenvolumen, Kohäsionsdruck, Van-der-Waals-Kräfte, p-V-Diagramm, Maxwell-Gerade, kritischer Punkt

#### 2.1 Zustandsgleichung nach van der Waals

Um eine Annäherung an die Gesetzmäßigkeiten für reale Gase zu finden, gehen wir vom einfacheren Fall, dem idealen Gas aus. Die Zustandsgleichung des idealen Gases lautet :

$$p \cdot V = v \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Wegen  $R = k \cdot N_A$  und  $v = \frac{N}{N_A}$  kann man auch schreiben:

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T \quad (2)$$

Für uns interessant ist Gl.1 bezogen auf 1 Mol:

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

(R... molare Gaskonstante, k... Boltzmannkonstante, v... Stoffmenge, N... Teilchenzahl,  $N_A$ ... Avogadrokonstante,  $V_m$ ... Molvolumen).

Das ideale Gas ist, wie der Name schon sagt, eine Idealisierung. Man betrachtet die Moleküle als Punktmassen ohne eigenes Volumen, und man sieht die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen als elastische Stöße an (vorhandene Anziehungskräfte (Kohäsion) werden vernachlässigt).

Diese Vereinfachungen sind gerechtfertigt, solange sich das Gas weit entfernt vom Kondensationspunkt befindet (z.B. Luft bei Zimmertemperatur und normalem Atmosphärendruck). Anderenfalls müssen an den entsprechenden Stellen der Zustandsgleichung Korrekturen vorgenommen werden. So erhält man aus Gl.3 die Zustandsgleichung nach van der Waals:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (4)$$

Die Korrekturen berücksichtigen den Kohäsionsdruck ( $a/V_m^2$ ) sowie das Eigenvolumen der Moleküle ( $b$ ). Die Konstanten  $a$  und  $b$  sind in Tabellen erfaßt. Sie betragen für Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ):

$$a = 0,78 \text{ N m}^4 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = 87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Die Zustandsgleichung nach van der Waals ist genau wie eine Reihe anderer Zustandsgleichungen realer Gase nur eine Näherung. Da sie mit sehr wenigen Konstanten auskommt, ist sie relativ einfach und wird daher oft verwendet. Andere Zustandsgleichungen benutzen kompliziertere Korrekturglieder, wodurch ihre Anpassung an die Beobachtungsergebnisse genauer wird.

## 2.2 p-V-Diagramm für reale Gase

Wie schon beim idealen Gas erhält man eine anschauliche Vorstellung vom Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$  und  $T$  durch das Zeichnen von Isothermen im p-V-Diagramm (Clapeyron-Diagramm, Bild 1). Bemerkenswert ist die Isotherme der kritischen Temperatur  $T_k$ . Für alle Temperaturen kleiner als  $T_k$  (z.B.  $T_1$ ) existiert ein waagerechter Bereich (Maxwell-Gerade). Er bezeichnet den Phasenübergang gasförmig / flüssig. Für  $T = T_k$  ist dieser Bereich in einem Punkt entartet [kritischer Punkt]. Für Temperaturen größer als  $T_k$  (z.B.  $T_2$ ) ist keine Verflüssigung selbst bei noch so hohen Drücken möglich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nähern sich die Isothermen denen des idealen Gases ( $T_3$ ). Man kann im Diagramm drei Gebiete unterscheiden.

FG... Flüssigkeit + Dampf: innerhalb der gestrichelten Umrahmung

F... reine Flüssigkeit: unterhalb von  $T_k$  und links außerhalb des gestrichelten Feldes

G... reines Gas: oberhalb von  $T_k$  sowie rechts außerhalb des gestrichelten Feldes

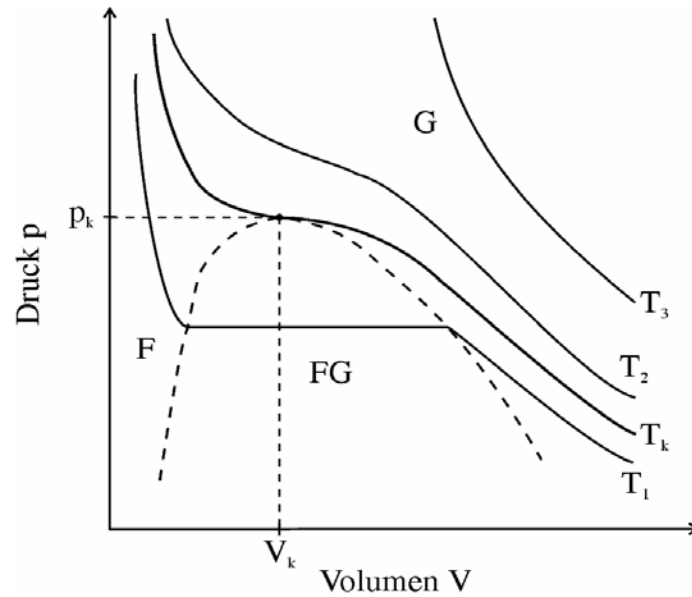


Bild 1: p-V-Diagramm mit Isothermen und kritischem Punkt

Der kritische Punkt mit den kritischen Daten  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_k$  ist für jeden Stoff eine charakteristische Größe. Seine Lage kann durch Aufnahme der Isothermen bestimmt werden.

### 2.3 Bestimmung der Konstanten a und b

Da der kritische Punkt durch eine horizontale Wendetangente gekennzeichnet ist, sind an dieser Stelle die erste und zweite Ableitung

$$\frac{\partial p}{\partial V} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$$

gleich Null. Das eröffnet die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen den kritischen Daten und den Koeffizienten der Van-der-Waals-Gleichung herzustellen vgl. /7/ Man erhält aus Gl. 4:

$$a = 3 p_k \cdot V_{m,k}^2 \quad (5)$$

$$b = 1/3 \cdot V_{m,k} \quad (6)$$

wobei  $V_{m,k}$  das kritische Molvolumen ist.

Die zur Berechnung von  $V_{m,k}$  aus  $V_k$  nötige Stoffmenge  $v$  kann folgendermaßen bestimmt werden: Vergrößert man das Volumen einer bestimmten Menge eines realen Gases, so nähert es sich mit wachsender Verdünnung in seinen Eigenschaften immer mehr denen des idealen Gases an. Man kann daher schreiben:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (p \cdot V) = v R T \quad (7)$$

Trägt man  $p \cdot V$  über  $1/V$  grafisch auf und extrapoliert auf  $1/V = 0$  so kann man aus Gl.(7) die Stoffmenge  $v$  errechnen.

## 2.4 Kritischer Punkt

Bei Annäherung an den kritischen Punkt wird es zunehmend schwieriger und schließlich sogar unmöglich, zwischen flüssiger und gasförmiger Phase zu unterscheiden. Ursache dafür sind die immer geringer werdenden Unterschiede der Dichte  $\rho$  beider Aggregatzustände. Unter normalen Bedingungen liegt das Dichteverhältnis  $\rho_{\text{Gas}}:\rho_{\text{Flüssigkeit}}$  in der Größenordnung 1:1000. Exakt am kritischen Punkt sind beide Dichten gleich. Dieser außergewöhnliche Sachverhalt hat eine ganze Reihe interessanter Effekte zur Folge, die sich im Experiment durch Änderung von Temperatur und Volumen in kleinen Schritten in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes zeigen lassen.

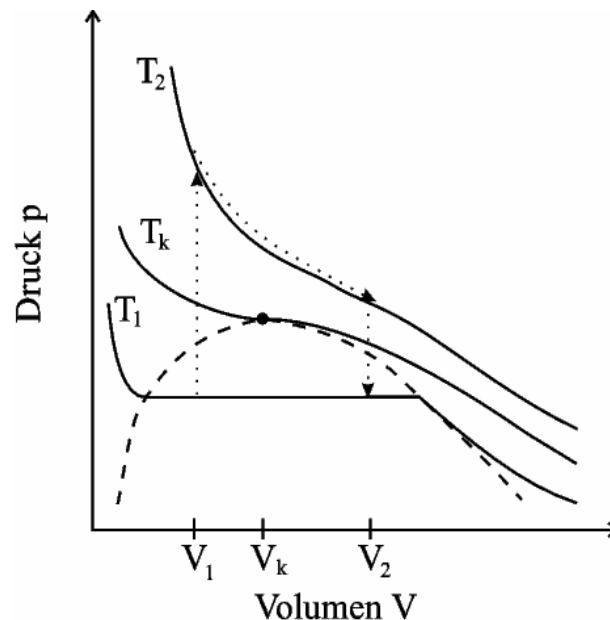


Bild 2: „Umfahren“ des kritischen Punktes (Beispiel)

- Beginn im Zustand  $(V_1, T_1)$  mit  $V_1 < V_k$  und  $T_1 < T_k$
- Temperaturerhöhung auf  $T_2 > T_k$
- Volumenvergrößerung auf  $V_2 > V_k$
- Temperaturniedrigung auf  $T_1$

Für die Beobachtung interessant sind insbesondere das Verhältnis der Anteile Flüssigkeit/Gas, die Sichtbarkeit der Grenzfläche sowie das Auftreten von Nebel, Schlieren u.ä. (z.B. kritische Opaleszenz). Detaillierte Hinweise zur Volumen- und Temperatureinstellung finden Sie im Abschnitt 3.3.

## 2.5 Sättigungsdampfdruck

Der horizontale Bereich einer Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm bezeichnet den Phasenübergang flüssig/gasförmig, d.h. einen Zustand, wo Flüssigkeit und Dampf nebeneinander existieren. Im Gleichgewichtsfall herrscht im gesamten Bereich der Koexistenz

beider Phasen ein konstanter Druck. Diesen nennt man Sättigungsdampfdruck  $p_D$ . Er ist von der Temperatur und natürlich vom jeweiligen Stoff abhängig. Die grafische Darstellung des Sättigungsdampfdruckes  $p_D$  über der jeweiligen Temperatur ist die Dampfdruckkurve (Phasengrenzkurve zwischen Flüssigkeit und Gas im p-T-Diagramm, Bild 3).

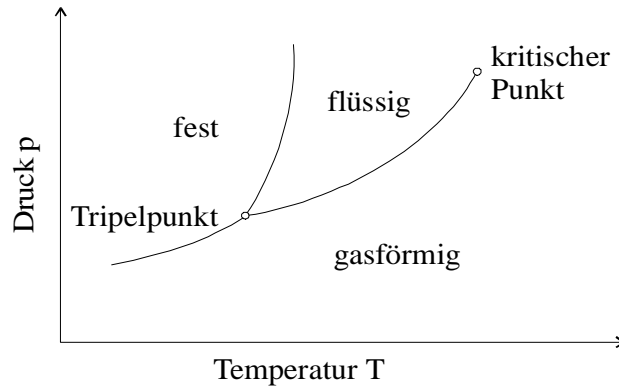


Bild 3: p-T-Diagramm mit Dampfdruckkurve

Aus der  $p_D(T)$ -Abhängigkeit, kann man die molare Verdampfungswärme  $Q_v$  eines Stoffes berechnen (Zusatzaufgabe, vgl. Versuch 204 „Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme“, zusätzliche Meßwerte notwendig).

Der Tabellenwert für  $SF_6$  beträgt:

$$Q_v = 18,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (bei Siedetemperatur, } \vartheta_s = -59^\circ\text{C)}$$

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Aufbau und Funktion der Meßapparatur

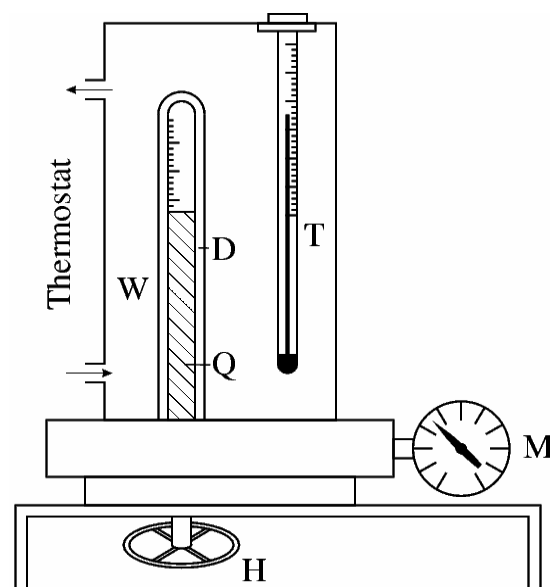


Bild 4: Meßapparatur bestehend aus T... Thermometer, D... Druckkammer,

W... Wasserbad, Q... Quecksilber, H... Handrad zur Druckeinstellung,  
M... Manometer

Die zu untersuchende Substanz befindet sich im Inneren einer Druckkammer aus dickwandigem Glas. Umschlossen wird diese von einem Wasserbad, in welchem über einen außen angeschlossenen Thermostaten die gewünschte Temperatur eingestellt wird. Der Wassermantel dient gleichzeitig als Schutz bei einer möglichen Zerstörung des Druckgefäßes.

Die Erzeugung des Druckes erfolgt dadurch, daß in der Kammer befindliches Quecksilber durch Drehen eines Handrades nach oben gepreßt wird und damit das restliche Volumen verkleinert.

Die Größe des Volumens kann direkt an einer Skala abgelesen werden. Die Messung des Druckes geschieht mit einem angeschlossenen Manometer. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermometer im Wasserbad.

Nach jeder Änderung von Druck, Volumen und Temperatur ist mit der Messung so lange zu warten, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Weitere Hinweise liegen am Versuchsplatz aus !

### 3.2 Isothermennetz

Die kritische Temperatur  $T_k = 45,5 \text{ °C}$  wird vorgegeben. Folgende Meßreihen sollen aufgenommen werden:

- für je eine niedrige ( $\approx 30 \text{ °C}$ ) und hohe ( $\approx 50 \text{ °C}$ ) Temperatur von  $V = 3,5 \text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen; in  $0,5 \text{ cm}^3$  - Schritten; bei  $30 \text{ °C}$  auf der Maxwell-Geraden insbesondere an deren Rändern Meßpunkte enger wählen.
- für  $\approx 40 \text{ °C}$ ,  $44 \text{ °C}$  und  $46 \text{ °C}$  im Bereich von ca.  $1,0 \text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen in  $0,1 \text{ cm}^3$  - Schritten mit dem Ziel, den kritischen Druck und die Größe des kritischen Volumens (wichtig für die folgenden Experimente) zu bestimmen.
- Stellen Sie die Isothermen grafisch dar (geeigneter Maßstab). Zeichnen Sie zum Vergleich die Isotherme des idealen Gases für dieses System (berechnete Stoffmenge  $v$ , Temperatur z.B.  $45,5 \text{ °C}$ ) mit ins Diagramm ein.
- Bestimmen Sie die Lage des kritischen Punktes (Genauigkeit angeben). Ermitteln Sie aus den Meßwerten ( $p$ ,  $V$ ) einer Isothermen die Stoffmenge (Gl. 7). Berechnen Sie die Konstanten  $a$  und  $b$  (Gl. 5 und 6).

### 3.3 Beobachtungen am kritischen Punkt

- a) bei  $V$  ca.  $0,2 \text{ cm}^3$  über  $V_k$  und  $T < 40 \text{ °C}$  starten, Temperatur erhöhen  
→ Abnahme der Flüssigkeitsmenge bis zum völligen Verschwinden beobachten.
- b) bei  $V$  ca.  $0,1 \dots 0,2 \text{ cm}^3$  unter  $V_k$  (vgl. Hinweise am Platz) und  $T \approx 43 \text{ °C}$  starten, Temperatur langsam erhöhen → Zunahme (!) der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung beobachten (schwierig!).

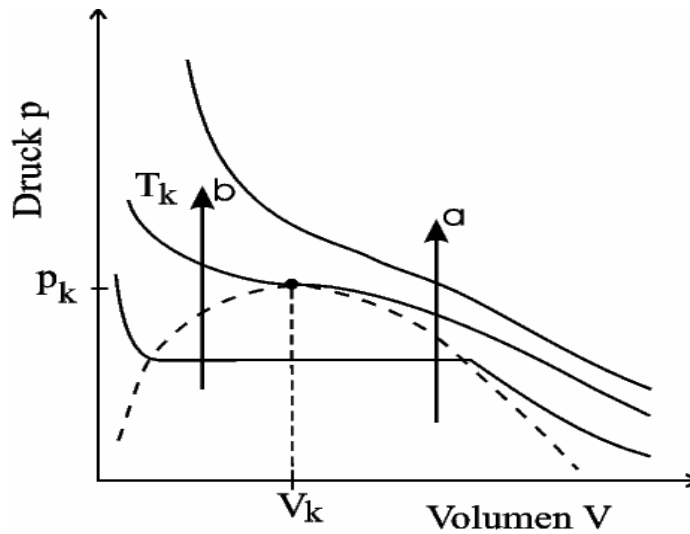


Bild 5: Temperaturerhöhung:

- a) Oberhalb von  $V_k \rightarrow$  Übergang in das Gebiet G (reines Gas)
- b) unterhalb von  $V_k \rightarrow$  Übergang in das Gebiet F (reine Flüssigkeit)
- c) Volumenvergrößerung bei  $47^\circ\text{C}$  von  $V < V_k$  bis knapp oberhalb von  $V_k$ ;  
die auftretenden Effekte beobachten dann Abkühlen lassen und weiter beobachten
- d) dasselbe noch einmal von  $V < V_k$  bis  $V \approx 2 \cdot V_k$

Beschreiben, skizzieren und erklären Sie Ihre Beobachtungen. Die Sichtbarkeit der Flüssigkeitsoberfläche ist in der Nähe des kritischen Punktes naturgemäß sehr schlecht. Versuchen Sie, durch geschicktes Experimentieren die Veränderung bis nahe an das völlige Verschwinden zu verfolgen!