

Technische Universität Dresden Fachrichtung Physik E. Beyer 02/2008	Physikalisches Praktikum Versuch : RG
---	--

Reale Gase

1 Aufgabenstellung

1. Die Isothermen eines realen Gases (Schwefelhexafluorid SF_6) sind für fünf verschiedenen Temperaturen aufzunehmen und der kritische Punkt ist aufzusuchen.
2. Aus den Messdaten sind die kritischen Daten p_k , V_k und T_k , die Stoffmenge und die van-der-Waals-Koeffizienten zu ermitteln.
3. Die Dampfdruckkurve $p_S(T)$ ist graphisch darzustellen und daraus die molare Verdampfungswärme zu bestimmen.

2 Grundlagen

2.1 Zustandsgleichung

Das Modell des idealen Gases beruht auf der Annahme, dass es sich bei den Molekülen des Gases um ausdehnungslose Massepunkte ohne Eigenplatzbedarf handelt, die keinerlei zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte aufeinander ausüben. Ist dies gegeben, so gilt die Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

mit

N : Teilchenanzahl

k : Boltzmannkonstante

n : Stoffmenge

$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$: universale Gaskonstante

Unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei relativ hohen Temperaturen und niedrigem Druck, ist das Verhalten *realer Gase* auch durch diese Gleichung beschreibbar.

Bei großen Dichten (d.h. großen Drücken oder kleinen Temperaturen) gibt es jedoch deutliche Abweichungen vom "idealen" Verhalten, die durch das in diesem Fall nicht mehr vernachlässigbare Eigenvolumen der Teilchen und durch die vor allem bei kleinen Abständen merklichen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen hervorgerufen werden.

Um zu einer das Verhalten realer Gase beschreibbaren Zustandsgleichung zu gelangen, muss man in Gl. (1) entsprechende Korrekturen anbringen und kommt damit zur van-der-Waals'sche Zustandsgleichung für reale Gase

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

Die Gleichungen (1) und (2) unterscheiden sich durch zwei Terme:

Das van-der-Waals'sche Kovolumen b entspricht etwa dem vierfachen Eigenvolumen der Teilchen, welches für ihre Bewegung nicht zur Verfügung steht, die Größe a berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und dem daraus resultierenden Binnendruck (Kohäsionsdruck) $n^2 \cdot \frac{a}{V^2}$. Ist p der Druck auf die das Gasvolumen begrenzende Wand, dann wirkt auf die Teilchen im Gasinnern der effektive Druck

$$p_{eff} = p + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

Qualitativ kann man die Größen Eigenvolumen und Binnendruck verstehen, wenn man die Wechselwirkungsenergie U_{12} zwischen zwei Atomen oder Molekülen (Teilchen) in Abhängigkeit von ihrem gegenseitigen Abstand r betrachtet (Abb. 1). Den für $r < r_0$ sehr stark abstoßenden Teil des Potentials bedingt das Eigenvolumen, während der anziehende Teil für $r > r_0$ den nach außen auf die Wände wirkenden Druck reduziert.

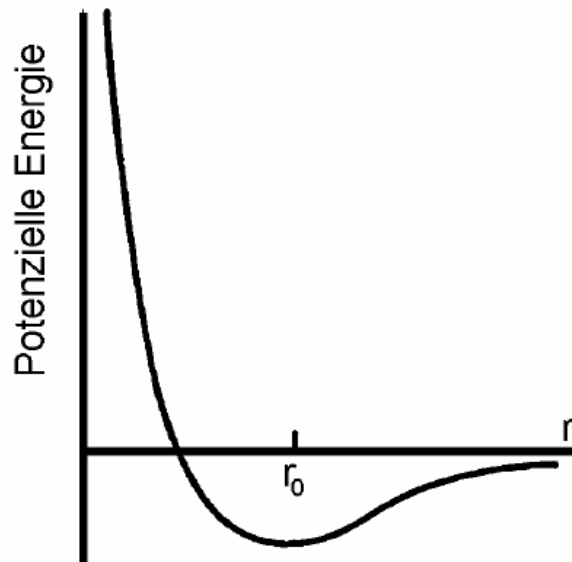


Abbildung 1: Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand

In Abbildung 2 ist, für ein reales Gas, der Druck p als Funktion des Volumens V für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Isothermen sind Hyperbeln 3. Grades mit entweder einem Maximum und einem Minimum oder kein Extremum. Experimentell werden die Extrema nicht realisiert, sie entsprechen labilen Zuständen. Der Verlauf der Isothermen zwischen den Extrema ist physikalisch ausgeschlossen, da bei $T=\text{konst.}$ mit steigendem Volumen der Druck nicht steigen kann.

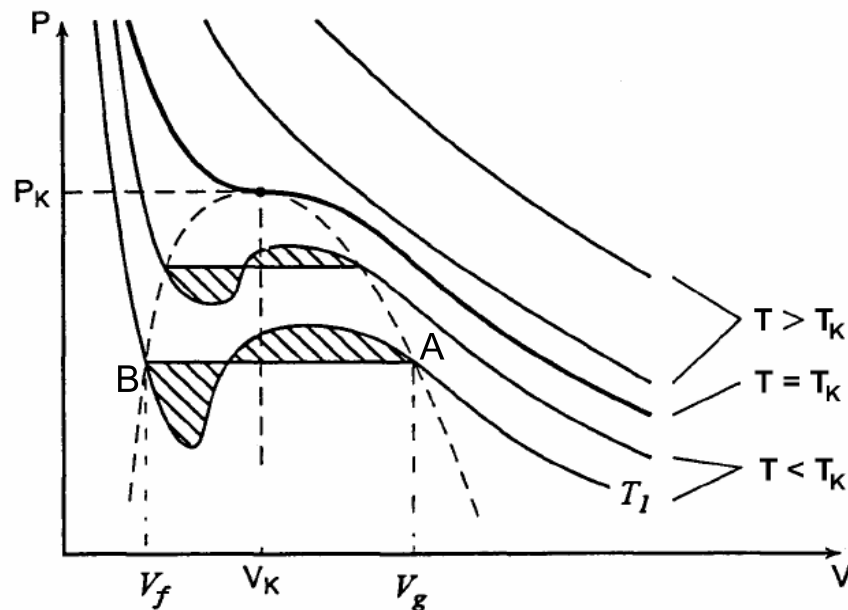


Abbildung 2: Van der Waal-Isothermen

Wird nun das reale Gas isotherm bei hinreichend niedrigen Temperaturen ($T < T_k$) komprimiert, so nimmt der Druck zu, bis am Punkt A der Kondensationsvorgang beginnt. Der Druck p_s (Sättigungsdampfdruck) bleibt bei weiterer Volumenverringerung konstant (die Zustandsänderung verläuft entlang der sogenannten Maxwellgeraden), bis am Punkt B das gesamte Gas verflüssigt ist. Die gestrichelte Linie in Abb.2 kennzeichnet das Koexistenzgebiet von Flüssigkeit und Gas.

Der Versuch, das Volumen weiter einzuschränken, führt wegen der weitgehenden Inkompressibilität von Flüssigkeiten zu einem starken Druckanstieg.

Für $T = T_k$, der kritischen Temperatur, entartet der Bereich zwischen A und B zu einem Punkt. An diesem verschwinden die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen Flüssigkeit und Gas. Oberhalb T_k findet kein Phasenübergang mehr statt.

Aus den kritischen Zustandsgrößen p_k , V_k und T_k , die experimentell bestimmt werden können, lassen sich die stoffspezifischen van-der-Waals-Koeffizienten a und b bestimmen. Am kritischen Punkt (Horizontalwendepunkt) gilt für die 1. und 2. Ableitung:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta V}\right)_{T_k} = 0 \qquad \left(\frac{\delta^2 p}{\delta V^2}\right)_{T_k} = 0 \quad (4)$$

Aus Gl.(2) folgt damit:

$$\begin{aligned} a &= 3p_k \cdot \left(\frac{V_k}{n}\right)^2 \\ b &= \frac{V_k}{3n} \end{aligned} \quad (5)$$

2.2 Bestimmung der Stoffmenge n

Der Ermittlung der Stoffmenge n liegt die Vorstellung zugrunde, dass ein sehr stark verdünntes Gas in guter Näherung als ideales Gas beschrieben werden kann. Es gilt also

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (p \cdot V) = n \cdot R \cdot T \quad (6)$$

Wird nun $p \cdot V$ über $1/V$ graphisch aufgetragen und nach $1/V = 0$ extrapoliert, so kann aus (6) die Stoffmenge berechnet werden.

2.3 Dampfdruckkurve und Verdampfungsenthalpie

Im Bereich der Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase stellt sich (im thermodynamischen Gleichgewicht) ein konstanter Druck ein. Dieser sogenannte Dampfdruck p_S ist damit nur noch von der Temperatur abhängig. Der funktionale Zusammenhang $p_S(T)$ wird als Dampfdruckkurve bezeichnet. Die Steigung dieser hängt von der molaren Verdampfungsenthalpie L ab.

Herleitung nach Clausius und Clapeyron

Für das thermische Gleichgewicht zweier Phasen gilt nach Clausius-Clapeyron die Beziehung

$$Q = T \cdot \frac{dp_S}{dT} (V_g - V_f) \quad (7)$$

mit Q als Verdampfungswärme und V_g und V_f den Volumina der gasförmigen bzw. flüssigen Phase.

Im allgemeinen ist $V_g \gg V_f$. Damit kann Gl. (7) angenähert werden durch

$$\frac{dp_S}{dT} = \frac{Q}{TV_g} \quad (8)$$

Wird weiter angenommen, dass Q über einen größeren Temperaturbereich konstant ist, folgt aus Gl. (8) unter Verwendung der Gasgleichung $p_S V_g = nRT$ und $L = Q/n$ die Beziehung

$$\frac{dp_S}{p_S} = L \frac{dT}{RT^2} \quad (9)$$

Durch Integration ergibt sich

$$\ln p_S = -\frac{L}{RT} + \text{const.} \quad (10)$$

Mit $\text{const.} = \ln p_0$ folgt daraus als Beziehung zwischen L und p_S die Dampfdruckkurve

$$p_S(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{L}{RT}} \quad (11)$$

Wird nun $\ln p_S$ gegen $1/T$ aufgetragen, so kann über die Steigung, die dem konstanten Faktor $-L/R$ entspricht, die molare Verdampfungsenthalpie bestimmt werden.

3 Versuchsaufbau

Folgende Geräte gehören zum Experiment:

- Gerät zur Untersuchung des kritischen Punktes, mit Manometer und Versuchskammer
- Umwälzthermostat

Das Gerät zur Untersuchung des kritischen Punktes besteht aus einer durchsichtigen Messzelle besonders druckfester Ausführung, in der sich das zu untersuchende Gas SF_6 befindet. Das Volumen in der Messzelle wird durch Drehung des Handrades verändert. Der Druckaufbau erfolgt über ein Hydrauliksystem mit Rizinusöl. Messzelle und Hydrauliksystem sind durch eine Hutmischung getrennt, die sich bei einer Volumenvergrößerung einrollt. Das Manometer mißt anstelle des Gasdruckes den Öldruck.

Die Messzelle ist von einer transparenten Wasserkammer umgeben, welche die Beobachtung des Gases gestattet. Die Temperatur des Wassers kann mit Hilfe des Umwälzthermostaten geregelt und mit einem genauen Thermometer gemessen werden.

Die kritische Temperatur von SF_6 beträgt $\vartheta_k = 45,5^\circ\text{C}$.

4 Literatur

D. Meschede, C. Gerthsen: Gerthsen Physik. Springer Verlag 2002

Eichler, Kronfeld, Sahm: Das Neue Physikalische Praktikum, Springer, Berlin etc. 2001

5 Kontrollfragen

1. Wie wird ein ideales Gas definiert? Wo liegen die Unterschiede zum realen Gas?
2. Nennen Sie die Gleichung von Clausius und Clapeyron? Wie wird Sie hergeleitet?
3. Wie verläuft der Kreisprozess, den Clausius und Clapeyron beschrieben? Handelt es sich dabei um einen reversiblen Prozess? Begründen Sie ihre Antwort.
4. Welche Phänomene treten in der Nähe des kritischen Punktes auf?