

# Zustandsgrößen realer Gase

## 1 Vorbereitung

- 1.1 Koexistenz von Flüssigkeiten und Dampf, Dampfdruck, Verdampfungswärme, Koexistenz von Festkörper und Flüssigkeit, Koexistenz dreier Phasen, Phasenübergänge  
Lit.: Gerthsen
- 1.2 Zustandsgleichung ideale Gase  
Lit.: Gerthsen
- 1.3 Zustandsgleichung realer Gase  
Lit.: Anhang 3.1 & Gerthsen
- 1.4 Kritischen Punkt, kritischer Druck, kritische Temperatur  
Lit.: Gerthsen
- 1.5 Gerätebeschreibung: Thermostat LAUDA RE 104  
Lit.: Homepage Physikalisches Grundpraktikum Uni Würzburg
- 1.6 **Hausaufgabe**  
Lit.: Anhang 3.2



Abbildung 1: Aufbau zu Versuch 31

## 2 Aufgaben

### 2.1 Bestimmung der kritischen Parameter mittels Messung einiger Isothermen von Schwefelhexafluorid

Nehmen Sie den Thermostaten der Van-der-Waals-Apparatur in Betrieb und messen Sie für unterschiedliche Temperaturen im Bereich von 30 °C bis 50 °C die  $p$ - $V$ -Abhängigkeit des zu untersuchenden Gases, Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ). Überlegen Sie sich geeignete Temperaturintervalle der einzelnen Isothermen und machen Sie sich klar, wie sich deren Verhalten mit zunehmender Temperatur verändert. Entscheiden Sie eigenständig über eine sinnvolle Schrittweite bei der Messung innerhalb einer Isothermenbestimmung.

Es ist zweckmäßig, das Volumen genau einzustellen und dann den Druck abzulesen. Wenn Sie das Volumen verändert haben, warten Sie ab, bis sich das thermische Gleichgewicht wieder eingestellt hat (Kompressionswärme!) und der Druck sich nicht mehr ändert. Dann lesen Sie ab. Bei kleinen Volumina ist es sinnvoll, den Druck einzustellen und das dazugehörige Volumen zu schätzen.

#### UNBEDINGT BEACHTEN:

- Das Volumen darf nur so weit verkleinert werden, dass der Druck den Wert von 45 bar nicht überschreitet!
- Die Quecksilbersäule darf auf keinen Fall unter die Marke 4 cm<sup>3</sup> abgesenkt werden!

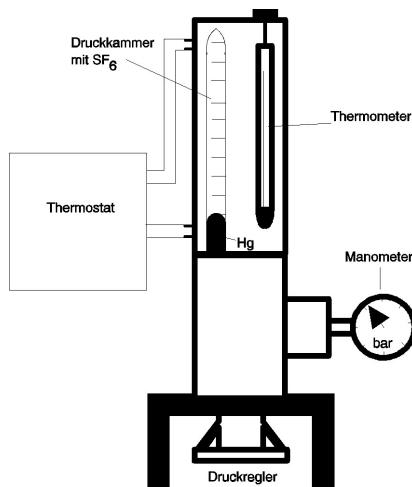


Abbildung 2: Versuchsaufbau - Skizze

Stellen Sie mit besonderer Sorgfalt (ausreichend Messpunkte) die Endpunkte der Maxwellschen Geaden fest, also diejenigen Punkte, bei denen die Verflüssigung gerade beginnt bzw. die gesamte Substanz gerade vollständig verflüssigt ist.

Beginnen Sie während des Hochheizens auf die gewünschten Temperaturen schon gleich mit der grafischen Darstellung der Isothermen und plotten Sie Ihre Daten in Echtzeit. Machen Sie sich klar, welche Wertebereiche der Isothermen für eine graphische Bestimmung des kritischen Punktes wesentlich sind und messen Sie diese Bereiche sorgfältig aus (hierfür ist es unbedingt notwendig, die krit. Temperatur sichtbar zu machen). Ermitteln Sie die kritischen Parameter mittels einer sinnvollen grafischen Auswertung der Messwerte. Machen Sie bei der Auftragung des Messwerte in das Diagramm die Gebiete der reinen und gemischten Phasen kenntlich.

## 2.2 Ermittlung der Dampfdruckkurve

Überprüfen Sie mittels graphischer Darstellung die Abhängigkeit  $\ln p = f(T^{-1})$  und bestimmen Sie anhand der Graphik die kritische Temperatur sowie die Verdampfungsenthalpie des zu untersuchenden Gases.

## 2.3 Bestimmung gas-spezifischer Parameter

### Bestimmung der Stoffmenge

Man bestimme die Stoffmenge für die gemessenen Isothermen mittels der Van-der-Waals-Gleichung (Gl. (1) im Anhang) unter der Annahme, dass das vorliegende Gas sich wie ein VdW-Gas verhält. Diskutieren Sie, inwieweit das Ergebnis für das vorliegende Gas repräsentativ ist.

### Ermitteln der Konstanten $a$ und $b$

Nach den Gleichungen (5) & (6) aus dem Anhang kann man  $a$  und  $b$  berechnen. Diskutieren Sie Ihr Ergebnis und führen Sie eine detaillierte Fehlerbetrachtung durch.

### Berechnung der kritischen Koeffizienten

Berechnen Sie den kritischen Koeffizienten von SF<sub>6</sub> mit Fehler. Erläutern Sie, inwiefern die Stoffmenge bei dieser Berechnung eine Rolle spielt und diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

## 2.4 Vergleich von Theorie und Experiment

Vergleichen Sie Ihre in Aufgabe 2.1 - 2.3 gewonnenen experimentellen Daten graphisch mit den berechneten Modellkurven und diskutieren Sie die Gültigkeitsbereiche der beiden Modelle. Berechnen Sie hierfür die 30 °-Isotherme nach der Van-der-Waals-Gleichung sowie der idealen Gasgleichung mittels der in den vorherigen Kapiteln ermittelten Parametern und stellen Sie diese für einen geeigneten Wertebereich dar.

### 3 Anhang

#### 3.1 Bemerkungen zur Zustandsgleichung realer Gase

In den gebräuchlichen Lehrbüchern wird die Zustandsgleichung nach van der Waals im allgemeinen für 1 mol Substanz angegeben. Für eine beliebige Stoffmenge  $\nu$  lautet die Gleichung:

$$(p + \frac{\nu^2 a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT \quad (1)$$

Den Zusammenhang zwischen den kritischen Daten und den Konstanten der Van-der-Waals-Gleichung erhält man, indem man die kritische Isotherme in einem  $p$ - $V$ -Diagramm ermittelt, die eine horizontale Tangente und einen Wendepunkt besitzt. Das bedeutet:

$$\frac{dp}{V} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2 p}{dV^2} = 0.$$

Mit der Van-der-Waals-Gleichung zusammen sind dies 3 Gleichungen für die drei Unbekannten  $T_k$ ,  $p_k$ ,  $V_k$ . Die Berechnung liefert für die kritischen Daten ( $\nu = 1$ ):

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (2)$$

$$V_k = 3b \quad (3)$$

$$T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad (4)$$

mit  $p_k$  = kritische Druck,  $V_k$  = kritisches Volumen,  $T_k$  = kritische Temperatur.  
Daraus ergeben sich dann die Konstanten der Van-der-Waals-Gleichung zu

$$a = \frac{27R^2 T_k^2}{64p_k} \quad (5)$$

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} \quad (6)$$

und ferner die Beziehung

$$\frac{8}{3} = \frac{RT_k}{p_k V_k} = K_k \quad (7)$$

Bei idealen Gasen würde diese Beziehung folgendermaßen lauten:

$$1 = \frac{RT}{pV} \quad (8)$$

Es ist allgemein üblich,  $K_k$  den kritischen Koeffizienten zu nennen. Der kritische Koeffizient ist bei allen Gasen größer als  $8/3 \approx 2.667$ .

Dies zeigt die begrenzte Gültigkeit der Van-der-Waalsschen Zustandsgleichung, die eine empirische Gleichung mit nur zwei Konstanten darstellt. Man kann sie nur näherungsweise an die gemessenen Zustandsgrößen anpassen. Für eine bessere Anpassung benötigt man zusätzliche Glieder in der Gleichung. In der Literatur gibt es Zustandsgleichungen mit bis zu 24 Konstanten.

Gas	chem. Formel	$K_k$
VdW-Gas		2.667
Helium	He	3.13
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	3.03
Stickstoff	N <sub>2</sub>	3.42
Argon	Ar	3.43
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	3.486
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	3.60
Diethylether	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3.775
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3.755
Wasser	H <sub>2</sub> O	4.46
Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	4.99
Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3.83

Tabelle 1: Kritische Koeffizienten  $K_k$  einiger Gase

### 3.2 Hausaufgabe

**Bitte Beachten!!!**

**Die Hausaufgabe ist im Vorfeld der Versuchsdurchführung zu bearbeiten. Am Versuchstag ist deren Ausarbeitung dem Betreuer des Versuchs vorzulegen und wird im Rahmen der Versuchseinweisung diskutiert.**

Die Beziehungen (2) und (3) sind aus der Van-der-Waals-Gleichung (für 1 mol) herzuleiten. Man berechne eine Isotherme von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) für 1 mol bei 288.7 K. Die Werte für die Konstanten von CO<sub>2</sub> sind:

$$a = 3.658 \cdot 10^6 \frac{\text{bar cm}^6}{\text{mol}^2} \quad (9)$$

$$b = 42.75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (10)$$

Man trage die Werte in einem *p*-V-Diagramm auf und ermittle die Maxwellsche Gerade (Rezept: letzter Absatz von Gerthsen 5.6.4). Man berechne die 288.7 K-Isotherme für ein ideales Gas, trage die Werte in obiges Diagramm ein und integriere das Ergebnis in den Anhang des Auswertungsprotokolls dieses Versuches.