

# 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:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (3)$$

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

$$a = 0.78 \text{ N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$$

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

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 ( $T_3$ ).

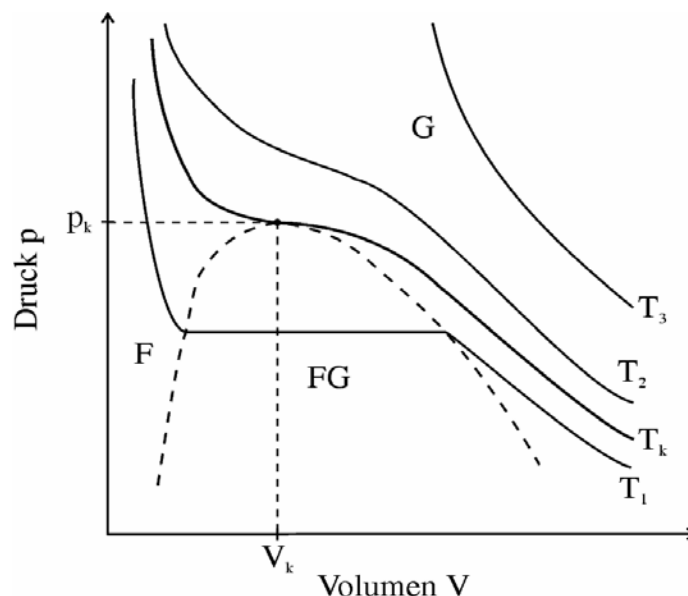


Bild 1: p-V-Diagramm eines realen Gases mit Isothermen und kritischem Punkt

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

Der kritische Punkt mit den kritischen Daten  $T_k$ ,  $p_k$  und dem kritischen Molvolumen  $V_{m,k}$  ( $= V_k / v$ ) 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:

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

$$b = \frac{R \cdot T_k}{8 \cdot p_k} \quad (6)$$

Die zur Berechnung von  $V_{m,k}$  aus  $V_k$  nötige Stoffmenge  $v$  ergibt sich aus dem folgenden Gedankengang. Wenn das Volumen einer bestimmten Menge eines realen Gases vergrößert wird, so nähert sich mit wachsender Verdünnung das Gas in seinen Eigenschaften immer mehr dem idealen Gas an. Man kann daher schreiben:

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

Trägt man also  $p \cdot V$  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. Am kritischen Punkt sind beide Dichten gleich. Dieser außergewöhnliche Sachverhalt hat eine ganze Reihe interessanter Effekte zur Folge, von denen sich einige im Experiment durch Änderung von Temperatur und Volumen in kleinen Schritten in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes zeigen lassen. Für die Beobachtung sind insbesondere das Verhältnis der Anteile Flüssigkeit/Gas, die Sichtbarkeit der Grenzfläche

sowie das Auftreten von Nebel, Schlieren u.ä. (z.B. *kritische Opaleszenz*) interessant. Aufschlussreich ist es auch, den kritischen Punkt zu „umfahren“ (siehe Bild 2)

Detaillierte Hinweise zu Volumen- und Temperatureinstellungen finden Sie in den Abschnitten 3.2 und 3.3.

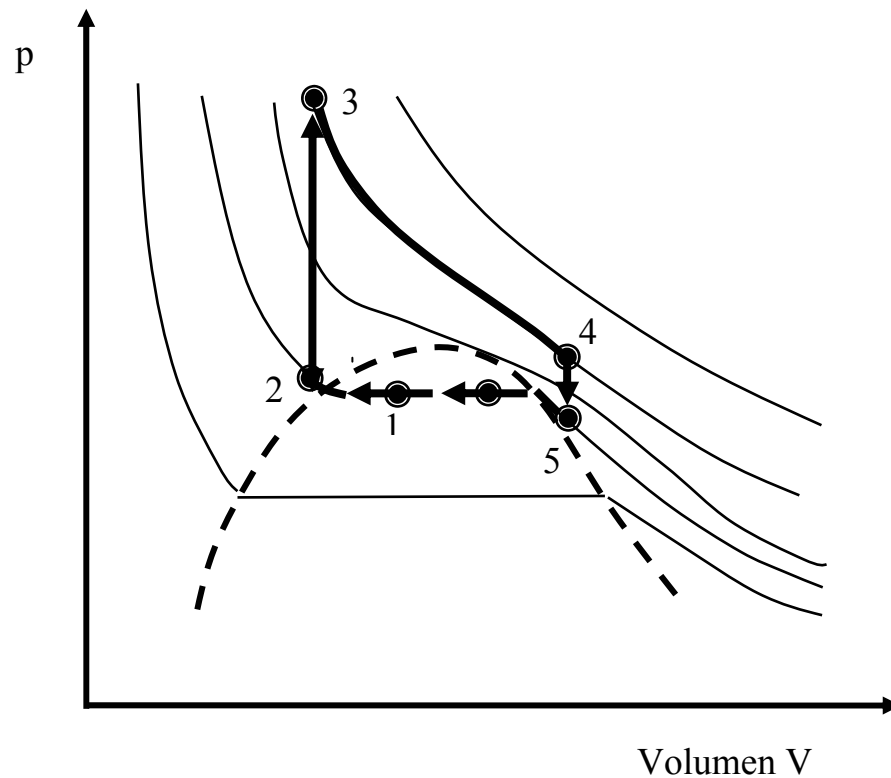


Bild 2: zeigt als Beispiel das „Umfahren“ des kritischen Punktes

## 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 Sättigungsdampfdrucks  $p_D$  über der jeweiligen Temperatur ist die Dampfdruckkurve (Phasengrenzkurve zwischen Flüssigkeit und Gas im p-T-Diagramm, Bild 3).

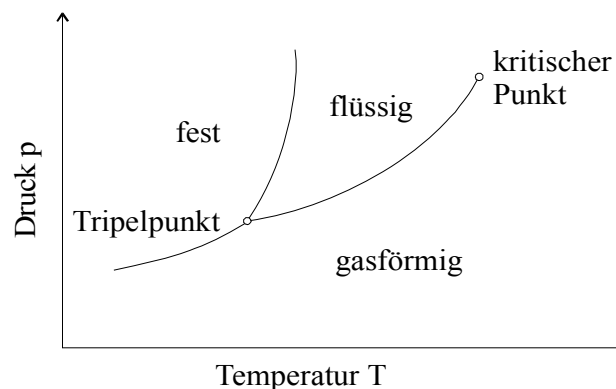


Bild 3: p-T-Diagramm

Aus der  $p_D(T)$ -Abhängigkeit kann man z.B. die molare Verdampfungswärme  $Q_v$  eines Stoffes berechnen (vgl. Versuch 204 „Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme“).

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

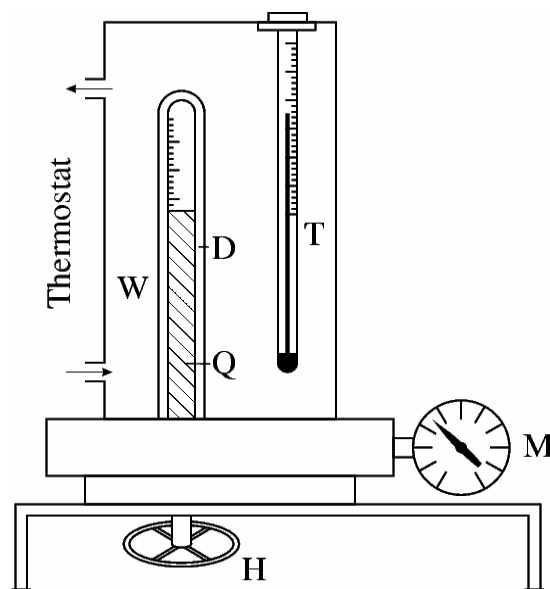


Bild 4: Messapparatur bestehend aus

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  $T_k = 45.5^\circ\text{C}$  ist vorgegeben. Es sind folgende Messungen durchzuführen:

- erste **Isotherme** bei ca.  **$25^\circ\text{C}$**  aufnehmen (von  $V = 3.5\text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen; anfangs in  $0.5\text{ cm}^3$ -Schritten; auf der Maxwell-Geraden (insbesondere an deren Rändern) Messpunkte enger wählen)
- an beiden Versuchsplätzen **Heizen bis  $40^\circ\text{C}$** ; dabei **Beobachten**:  
 linker Platz: bei  $V = 0.6\text{ cm}^3 \rightarrow$  Abnahme der Flüssigkeit (vgl. Bild 5 a)  
 rechter Platz: bei  $V = 0.3\text{ cm}^3 \rightarrow$  Zunahme der Flüssigkeit (vgl. Bild 5 b)  
 Erklärung ! Was passiert in beiden Fällen?

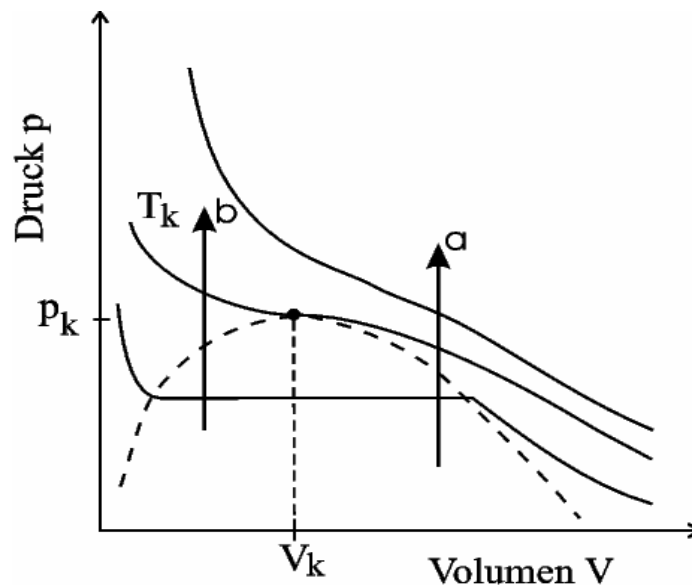


Bild 5: Temperaturerhöhung

- 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)
- für  **$40^\circ\text{C}$ ,  $44^\circ\text{C}$  und  $46^\circ\text{C}$  Isothermen** im Bereich der Maxwell-Geraden aufnehmen (von  $V \approx 1.0\text{ cm}^3$  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.
- **Isotherme für  $50^\circ\text{C}$**  aufnehmen (von  $V = 3.5\text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen.)

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.  $45.5^\circ\text{C}$ ) mit ins Diagramm ein.

Bestimmen Sie die Lage des kritischen Punktes (Genauigkeit angeben). Ermitteln Sie aus den Messwerten ( $p$  und  $V$ ) der  $50^\circ\text{C}$ -Isotherme die Stoffmenge (Gl.7). Berechnen Sie die Konstanten  $a$  und  $b$  (Gl.5 und 6).

### 3.3 Beobachtungen am kritischen Punkt

Bei der Suche nach typischen Effekten in der Nähe des kritischen Punktes ist ein gewisses Maß an Kreativität gefragt. Wichtig ist es, sich vorab eine Vorstellung von der ungefähren Lage des kritischen Punktes (insbesondere von  $V_k$ ) zu verschaffen.

Die Sichtbarkeit der Flüssigkeitsoberfläche ist in der Nähe des kritischen Punktes naturgemäß sehr schlecht. Versuchen Sie durch geschicktes Experimentieren die Vorgänge bis nahe an das völlige Verschwinden zu verfolgen! Hierzu einige Vorschläge:

- Bei  $46^\circ - 47^\circ\text{C}$  das Volumen von  $V < V_k$  bis zu  $V \approx V_k$  vergrößern. Was sieht man dabei? Langsam abkühlen bis auf ca.  $43^\circ\text{C}$ . Wann, wo und wie erscheint die Grenzfläche? Dasselbe wiederholen von  $V < V_k$  bis  $V \approx 1,5 V_k$ . Kühlen bis auf  $40^\circ\text{C}$ . Was ist jetzt anders?
- Bei  $43^\circ\text{C}$  und  $V \approx V_k$  beginnen wir mit dem Umfahren des kritischen Punktes (vergl. Punkt 2.4), d.h. Volumen verkleinern (Verflüssigen), dann Temperatur erhöhen (z.B. auf  $50^\circ\text{C}$ ), Volumen vergrößern auf ca.  $0,8 \text{ cm}^3$  und ohne weitere Beobachtung auf ca.  $42^\circ\text{C}$  abkühlen lassen. Wenn man jetzt komprimiert, so findet wieder eine Verflüssigung statt, d.h. oberhalb von  $T_k$  hat sich irgendwo der Aggregatzustand geändert, ohne dass es zu bemerken war!
- Danach kann man z.B. noch einmal genau den kritischen Punkt einstellen und durch kleine ruckartige Volumenänderungen verschiedene Effekte erzeugen, die nach Möglichkeit zu deuten sind.

Im Protokoll sind die Beobachtungen kurz zu beschreiben, ggf. zu skizzieren und zu deuten.