

Reale Gase

Stichworte: Van der Waals-Gleichung, Phasenumwandlung

1. Grundlagen

1.1. Van der Waals-Gleichung

Die allgemeine Gasgleichung für ideale Gase lautet:

$$pV_m = RT \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} p: \text{Druck} \\ V_m: \text{Molvolumen des Gases} \\ R: \text{allgemeine Gaskonstante } R = 8.314 \text{ J/(mol K)} \\ T: \text{Temperatur (in K)} \end{array} \quad (1)$$

Sie ist eine Näherung, welche die wirklichen Verhältnisse nur bei hohen Temperaturen und großen spezifischen Volumen (entsprechend kleinen Dichten) zutreffend beschreibt. Ihre eingeschränkte Gültigkeit ist beispielsweise daran zu sehen, dass reale Gase bei Abkühlung irgendwann flüssig werden - ein Effekt, der auf den Anziehungskräften der Teilchen untereinander beruht und der in der allgemeinen Gasgleichung nicht vorkommt. Ein realistischerer Ansatz geht auf den holländischen Physiker Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) zurück. Er baute in die allgemeine Gasgleichung zwei Korrekturterme ein:

Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Gasteilchen

Die Moleküle idealer Gase sind definitionsgemäß punktförmig und besitzen kein Volumen am absoluten Temperaturnullpunkt: $V = 0$ bei $T = 0\text{K}$. Das Volumen der Moleküle eines realen Gases wird durch den Parameter b berücksichtigt, der in die Gasgleichung eingesetzt wird:

$$V_m = V_{ideal,m} + b \Rightarrow V_{ideal,m} = V_m - b \quad (2)$$

Berücksichtigung der Anziehungskräfte

Die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen vermindern den von einem realen Gas ausgeübten Druck p_{real} im Vergleich zu dem entsprechenden Druck p_{ideal} eines idealen Gases:

$$p_{real} = p_{ideal} - \frac{a}{V_m^2} \quad p_{ideal} = p_{real} + \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$

Löst man die Gleichungen (2) und (3) nach den "idealen" Größen auf und setzt diese in die "ideale" Gasgleichung ein, so ergibt sich die "reale" Gasgleichung

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

Diese Zustandsgleichung wird „Van-der-Waals-Zustandsgleichung“ genannt. Sie ist eine Gleichung 3. Grades der Variablen V , so dass sich beim Auftragen von p gegen V in p - V -Diagramm (statt Hyperbeln im Fall des idealen Gases) Kurven 3. Ordnung ergeben, welche Minima, Maxima und Wendepunkte erhalten. Falls T konstant ist, sind diese Kurven Isothermen (s. Abb. 1).

1.2. Phasenübergang und Kritischer Punkt

Bei einer Temperatur T_k ergibt sich statt Minimum und Maximum ein Wendepunkt mit waagerechter Tangente, bei einer Temperatur $T > T_k$ ist weder Minimum noch Maximum vorhanden. Man sieht, dass es bei Temperaturen $T < T_k$ einen Bereich geben sollte, in dem beim Zusammendrücken des Gases der Druck *abnehmen* sollte. Dies wird aber nicht beobachtet. Man kann man zeigen, dass die van-der-Waals-Isothermen im fraglichen Bereich so durch Geradenstücke zu ersetzen sind, dass die beiden Flächen zwischen Gerade und ursprünglicher Kurve gleich groß werden. Der Druck ist daher zwischen V_1 und V_3 konstant. In diesem Teil der Kurve verringert sich also das Volumen bei konstantem Druck, welches durch einen Phasenübergang von gasförmig auf flüssig ermöglicht ist.

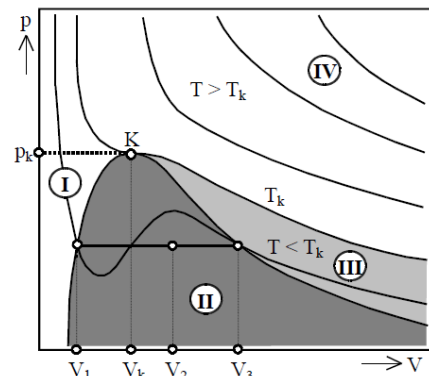


Abb. 1: pV -Diagramm eines realen Gases

Im pV -Diagramm (Abb. 1) gilt:

Bereich I:

Flüssiger Zustand. Die Steigung der Isothermen in diesem Bereich gibt die Kompressibilität der Flüssigkeit wieder.

Bereich II:

Übergang Gas-Flüssigkeit („nasser Dampf“)

Bereich III:

„Trockener Dampf“. Ein durch isotherme Kompression verflüssigbares Gas.

Bereich IV:

„Überhitzter Dampf“. Ein durch isotherme Kompression nicht verflüssigbares Gas.

Alle vier Bereiche stoßen in einem Punkt zusammen, dem kritischen Punkt 'K' im pV -Diagramm. K ist charakterisiert durch 3 Größen: der kritischen Temperatur T_k , dem kritischen Druck p_k und dem kritischen spezifischen Volumen V_k des betreffenden Gases. Beim kritischen Punkt K hat der Dampf aufgrund des hohen Druckes schließlich die Dichte der Flüssigkeit erreicht, so dass die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes gleich sind. Folglich gibt es beim kritischen Punkt und bei Temperaturen $T > T_k$ keinen Unterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit mehr. Ein Unterschied zwischen Dampf und Festkörper lässt sich ebenfalls nicht mehr feststellen.

Kann man bei Temperaturen oberhalb T_k das Gas nicht mehr verflüssigen? Nein. Oberhalb der kritischen Temperatur verlieren die Begriffe Gas und Flüssigkeit ihren Sinn. Je mehr man sich dem kritischen Punkt nähert, desto ähnlicher werden sich Gas und Flüssigkeit. Am kritischen Punkt sind ihre Eigenschaften gleich: Sie haben gleiche Dichte, gleichen Brechungsindex, gleiche Viskosität - es gibt keine unterscheidbaren Zustände mehr.

1.3. Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie

Das Phasendiagramm p gegen T gibt an, in welchem Phasenzustand sich die Substanz bei den gegebenen Größen Druck und Temperatur befindet. Die Phasengrenze gasförmig-flüssig heißt dabei auch Dampfdruckkurve, da sie angibt, welchen Druck im Gleichgewichtszustand der Dampf über einer Flüssigkeit ausübt. Gleichgewicht heißt, dass sich Flüssigkeit und Gas problemlos ineinander umwandeln können: vergrößert man das Volumen, verdampft etwas Flüssigkeit, verringert man das Volumen, kondensiert sie, aber der Druck bleibt gleich. Als Dampfdruckkurve bezeichnet man den Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit lässt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung beschreiben. Sie lautet:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_{verd.}}{T(V_{gasf.} - V_{fl.})} = \frac{H_{verd.}}{T\Delta V_{gasf.,fl.}} \quad \text{mit } H_{verd.} \text{ Verdampfungsenthalpie} \quad (5)$$

Nimmt man weiterhin an, dass $V_{gasf.} \gg V_{fl.}$ ist, was bei $T < T_k$ praktisch immer zutrifft, so kann man $V_{fl.}$ vernachlässigen und erhält:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_{verd.}}{TV_{gasf.}} \quad (6)$$

Betrachtet man den Dampf der Einfachheit halber näherungsweise als ein ideales Gas, so ergibt sich:

$$V_{gasf.} = \frac{nRT}{p} = \frac{mR_s T}{p} \quad (7)$$

Eingesetzt in Gleichung 6 erhält man:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_{verd.}}{TV_{gasf.}} = \frac{H_{verd.} p}{TmR_s T} = \frac{h_{verd.} p}{T^2 R_s} \quad \text{mit } h_{verd.} = \frac{H_{verd.}}{m} \text{ spezifische Verdampfungswärme} \quad (8)$$

Im Versuch wollen wir aus den Dampfdruckwerten, die sich aus den gemessenen Isothermen entnehmen lassen, die Verdampfungsenthalpie bestimmen. In der Nähe des kritischen Punktes sind die der Clausius-Clapeyron-Gleichung zugrundeliegenden Annahmen nicht mehr erfüllt. Nur die Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur können verwendet werden, da am kritischen Punkt das Volumen des Gases gleich dem der Flüssigkeit wird. Verwenden Sie deswegen hier im Versuch anstelle des Differentialquotienten dp/dT den entsprechenden Differenzenquotienten $\Delta p/\Delta T$.

1.4 Verwendetes Gas

SF₆ ist die Formel für Schwefelhexafluorid. Dieses Gas wird wegen seiner schlechten Ionisierbarkeit in der Hochspannungs- und Starkstromtechnik häufig als Schutzgas in Geräten, z. B.: in Hochspannungsschaltern verwendet. Die relative Molekülmasse beträgt 146,05 und die Normdichte 6,1674 g/l. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit wird SF₆ auch als Füllgas in Isolierglasscheiben verwendet.

2. Beschreibung und Bedienung der Apparatur

2.1. Messprinzip

In der Apparatur lässt sich der Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas durch die transparente Messanordnung gut beobachten. Mittels eines Handrades wird Quecksilber aus einer Druckkammer in eine einseitig zugeschmolzene Kapillare gepresst. Dabei wird in der Kapillare eine Gasmenge von ca. 0,2 g Schwefelhexafluorid SF₆ eingeschlossen und durch hydraulische Druckübertragung komprimiert. Dabei werden die thermodynamischen Größen in folgenden Bereichen variiert:

Druck p : von 5 bis 40 bar
Temperatur T : von 10°C bis max. 45°C
Volumen V : von 4 bis 0,3 cm³

2.2. Kapillare zur Aufnahme des Gases

Zur Ablesung des Volumens ist die Kapillare mit einer Skala von 0 bis 4 cm³ mit Teilstrichen mit einer Skalierung von 0,05 cm³ versehen. Als Messmarke gilt die das Messvolumen V_{gas} begrenzende Quecksilbersäule und zwar der obere Meniskusrand.

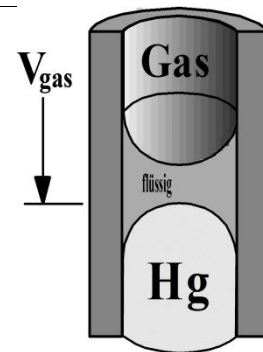


Abb. 3: Messkapillare (Ausschnitt)

2.3. Thermostat

Die Messkapillare ist von einem transparenten Behälter aus Plexiglas umgeben. Dieser Behälter ermöglicht es, wenn er von Wasser mit bestimmter Temperatur durchströmt wird, die Kapillare und damit das SF₆ auf konstanter Temperatur zu halten. Die Temperaturmessung geschieht mit einem durch eine Öffnung im Behälter eingelassenen Thermometer. Das Wasser wird von einem Umwälzthermostat durch Schläuche zugeführt. Der Thermostat kann mittels eines Drehknopfes oder Rädchens auf Temperaturen von 10°C bis 45°C gestellt werden. Gekühlt wird das Wasser mit einem integrierten Kühlaggregat. Bitte beachten Sie die separate Bedienungsanleitung des Thermostats.



Achtung!

Nach Beendigung des Versuchs muss das Thermostat auf Raumtemperatur heruntergefahren werden. Die Pumpe läuft etwas nach. Erst danach das Gerät ausschalten.

2.4. Druckkammer

Die Druckkammer aus rostfreiem Stahl ist mit etwa 360 g **Quecksilber** (Hg) gefüllt und bildet mit der Messkapillare ein druckdichtes System. In der Druckkammer kann mit einem Handrad über einen Spindeltrieb ein Kolben bewegt werden. Der Kolben presst über eine Membran das Quecksilber in die Messkapillare. Die Drehung des Handrades **im** Uhrzeigersinn (von oben gesehen) bewirkt den Hub des Kolbens und damit eine Volumenverkleinerung bzw. Druckerhöhung. Da der gesamte Kolbenhub ca. 16 Umdrehungen entspricht, kann das Volumen sehr fein eingestellt werden.


2.5. Druckmessung

Der durch den Kolbenhub in Hg und SF₆ verursachte Druck wird mit einem großen Manometer angezeigt, welches versetzt angeordnet ist, damit es sich auf konstanter Temperatur (Raumtemperatur) befindet und nicht von den Temperaturschwankungen des SF₆ beeinflusst wird.

2.6. Temperaturmessung

Beim Betreiben des Umwälzthermostaten ist zu berücksichtigen, dass die an der Messkapillare am Quecksilberthermometer abgelesene Temperatur maßgebend ist. Der Stellknopf am Thermostaten ist so lange nachzuregulieren, bis die gewünschte Temperatur am Messort erreicht ist. Nach Erreichen der

Temperatur muss noch 2 - 3 Minuten gewartet werden, bis die Messkapillare die Temperatur angenommen hat.

	<p>Sicherheitshinweise!</p> <ul style="list-style-type: none">• Das System darf nur unter Druck gesetzt werden, wenn der Plexiglasbehälter mit Wasser gefüllt ist!• Der <i>maximal</i> zulässige Druck für das System beträgt 40 bar (= $40 \cdot 10^5 \text{Pa}$). Ist dieser Druck erreicht, so darf das Volumen unter <i>keinen</i> Umständen durch weiteres Drehen des Handrades weiter verkleinert werden.• Die maximal <i>zulässige</i> Temperatur für das System ist 10 °C bis max. 45°C.• Nach Beendigung des Versuchs soll die Quecksilbersäule soweit zurückgedreht werden (den Druckkolben herunterdrehen), dass die Quecksilberkuppe in der Kapillare gerade noch sichtbar ist. Der spürbare Anschlag am unteren Totpunkt des Druckkolbens darf <i>nicht</i> mit Gewalt <i>überdreht</i> werden, sonst besteht Gefahr der <i>Quecksilberverseuchung</i>.
---	---

3. Versuchsdurchführung

Messen Sie für 3 verschiedene Temperaturen den Druck des Gases als Funktion seines Volumens. Die eine der Temperaturen sollte etwa bei 15°C liegen (kommt auf 2 K mehr oder weniger nicht an), die zweite bei 30°C (ebenfalls unkritisch), die dritte sollte recht genau 45°C betragen. Lesen Sie dabei nicht nur das Manometer ab, sondern beobachten Sie, was im Messvolumen geschieht

Hinweise zum Kühlen

- Da das Kühlen Zeit benötigt, beginnen Sie mit der niedrigsten Temperatur. Schalten Sie daher als erstes den Umwälzthermostaten ein und stellen den Temperatur-Sollwert sehr niedrig ein.
- Maßgeblich ist die Temperaturanzeige des Quecksilberthermometers, welches in die Messkapillare umgebenden Wassermantel steckt.
- Die Temperatur muss vor Beginn der Messung stabil stehen.
- Nehmen Sie nach Beendigung der Messserie den Druck auf sein Minimum zurück. Drehen sie dabei das Handrad nicht mit Gewalt über den unteren Anschlag hinaus - auch dabei könnte Quecksilber auslaufen.

Volumeneinstellung

- Beginnen Sie mit großem Volumen und vermindern Sie dieses schrittweise durch Drehen des Handrades. Passen Sie die erforderliche Schrittweite der Druckänderung an.
- Bei der Volumenverminderung erwärmt sich das Gas. Warten Sie mit dem Ablesen des Drucks jeweils einen Moment, bis es wieder die Temperatur des Thermostatwassers angenommen hat.

4. Auswertung

1. Übertragen Sie Ihre Messdaten in ein pV -Diagramm mit Isothermen.
2. Tragen Sie den Dampfdruck als Funktion der Temperatur auf!
3. Bestimmen Sie die molare Verdampfungsenthalpie!
4. Schreiben Sie eine Zusammenfassung von wenigen Sätzen. Geben Sie darin den kritischen Druck und die molare Verdampfungsenthalpie an und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten (Quelle angeben!)