

W 15 „Isothermen realer Gase“

Aufgaben

1. Nehmen Sie die Isothermen eines Stoffes für acht vorgegebene Temperaturen auf. Beschreiben Sie die Vorgänge, die in der Nähe des kritischen Punktes zu beobachten sind.
2. Zeichnen Sie die Isothermen und ermitteln Sie den Wert für den Sättigungsdruck p_s im Bereich der Maxwell-Geraden (Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf).
3. Stellen Sie $\ln(p_s)$ als Funktion von $(1/T)$ graphisch dar. Passen Sie die Dampfdruckgleichung an die Daten an und bestimmen Sie die mittlere molare Verdampfungswärme der untersuchten Substanz.
4. Ermitteln Sie die Stoffmenge der untersuchten Substanz.
5. Bestimmen Sie die Verdampfungswärme als Funktion der Temperatur mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung. Stellen Sie die Verdampfungswärme als Funktion von T/T_k graphisch dar und passen Sie ein Potenzgesetz an die Daten an.

Literatur

Physikalisches Praktikum, 13. Auflage, Hrsg. W. Schenk, F. Kremer, Wärmelehre 2.0.1, 2.0.3
Gerthsen Physik, 22. Auflage, D. Meschede, 5.6.1-5.6.4

Zubehör

Gerät zum kritischen Punkt (Fa. PHYWE), Thermostat

Schwerpunkte zur Vorbereitung:

- ideales und reales Gas, atomistische Beschreibung, Molvolumen
- isotherme und adiabatische Zustandsänderung
- isotherme, isobare, isochore, Darstellungen im p, V, T -Diagramm
- Verlauf der Isothermen eines idealen und eines realen Gases im p - V -Diagramm
- Zustandsgleichung nach van der Waals, Darstellung im p - V -Diagramm
- Maxwell-Gerade, kritischer Punkt
- Kompressibilitätsfaktor z (ideales Gas, reales Gas)
- Dampfdruckkurve, Clausius-Clapeyron-Gleichung

Bemerkungen

Das 'Gerät zum kritischen Punkt' der Fa. PHYWE ist bereits für die Messung des p - V -Diagramms vorbereitet. Es sind die am Arbeitsplatz ausliegenden Vorgaben zu den Temperaturen und Maximaldrücken unbedingt einzuhalten. Bei zu hohen Temperaturen (Drücken) besteht die Gefahr, dass Quecksilber auslaufen kann. Der Thermostat mit offenem Wasserbad ist immer unter Aufsicht zu betreiben. Nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes sind für die Aufnahme einer Isothermen mindestens zehn Messungen durchzuführen, die letzten zwei Messungen sollen bei nahezu völlig verflüssigtem Gas erfolgen.

Hinweise zu den Grundlagen und zur Versuchsdurchführung

Um eine Annäherung an die Gesetzmäßigkeiten für reale Gase zu finden, geht man häufig vom einfacheren Fall des idealen Gases aus. Die Zustandsgleichung des idealen Gases für n Mole lautet:

$$pV = nRT. \quad (1)$$

Die auf ein Mol bezogene Zustandsgleichung für ideale Gase lautet dann

$$pV_m = RT. \quad (2)$$

In den Gln. (1) und (2) sind p der Druck, V das Volumen, T die absolute Temperatur, R die molare Gaskonstante, n die Stoffmenge und $V_m = V/n$ das Molvolumen.

Im Modell des idealen Gases betrachtet man die Moleküle als Punktmassen ohne eigenes Volumen, die untereinander elastische Stöße ausüben (Impulsübertragung) und vernachlässigt die Wechselwirkungen (Kohäsionskräfte) zwischen den Molekülen. Diese Vereinfachungen sind gerechtfertigt, solange sich das Gas weit entfernt vom Kondensationspunkt befindet (z.B. Luft bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck). Anderenfalls müssen an den entsprechenden Stellen der Zustandsgleichung Korrekturen vorgenommen werden. Die Zustandsgleichung nach van der Waals lautet

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = \left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT. \quad (3)$$

Die Korrekturen berücksichtigen den Kohäsionsdruck (a/V_m^2) sowie das Eigenvolumen der Moleküle b . Die Gl. (3) entspricht einer algebraischen Gleichung dritten Grades in V_m (kubische Gleichung). Mit einem geeigneten Lösungsalgorithmus kann V_m berechnet werden.

Um den Zusammenhang zwischen den kritischen Größen p_k , V_k und T_k und den *van-der-Waals*-Konstanten a und b zu finden, betrachtet man den Verlauf der kritischen Isotherme, bei der Minimum und Maximum in einem Punkt (kritischer Punkt) zusammenfallen. In diesem Punkt besitzt die kritische Isotherme eine horizontale Tangente $\partial p / \partial V_m|_T = 0$ und einen Wendepunkt

$\partial^2 p / \partial V_m^2|_T = 0$. Die partiellen Ableitungen ergeben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT_k}{(V_{mk} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mk}^3} = 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT_k}{(V_{mk} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mk}^4} = 0$$

Zusammen mit der Zustandsgleichung nach van der Waals verfügt man damit über drei Gleichungen, aus denen man den Zusammenhang zwischen den kritischen Größen und den Konstanten der *van-der-Waals*-Gleichung ermitteln kann:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_{mk} = 3b \quad (5)$$

bzw.

$$a = \frac{27R^2 T_k^2}{64 p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8 p_k}. \quad (6)$$

Berechnen Sie für die beiden im Versuch eingesetzten Stoffe Schwefelhexafluorid (SF_6) bzw. Ethan die Werte der kritischen Größen T_k und p_k mit den bekannten *van-der-Waals*-Parametern a und b .

Schwefelhexafluorid SF_6 (W 15/1)	$a=0.79 \text{ N m}^4 \text{ mol}^{-2}$ (1 %), $b=0.88 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (1 %)
Ethan (W 15/2)	$a=0.56 \text{ N m}^4 \text{ mol}^{-2}$ (1 %), $b=0.65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (1 %)

Die Zustandsgleichung nach van der Waals ist genau wie eine Reihe anderer Zustandsgleichungen realer Gase nur eine Näherung, die wegen ihrer Einfachheit nur zwei Parameter hat. Andere Zustandsgleichungen (z. B. Virialgleichungen, siehe z. B. P. W. Atkins, Physikalische Chemie) mit mehr als zwei Parametern erreichen jedoch genauere Anpassungen an die experimentell gemessenen Zustandskurven.

Eine anschauliche Darstellung über die verschiedenen Zustandsänderungen erhält man über die Darstellung der Abhängigkeit der Zustandsgrößen p , V , T voneinander. Im Falle einer isothermen Zustandsänderung wählt man zur Darstellung der Isothermen ein p - V -Diagramm (Clapeyron-Diagramm, Abb. 1). Bedeutungsvoll ist die Isotherme der kritischen Temperatur T_k . Für alle Temperaturen kleiner als die kritische Temperatur beobachtet man einen Bereich, in dem die Isotherme waagrecht verläuft (Maxwell-Gerade, Koexistenz von Gas (Dampf) und Flüssigkeit).

Für $T = T_k$ ist dieser Bereich in einen Punkt entartet (kritischer Punkt). Für Temperaturen größer als T_k ist auch für sehr hohe Drücke eine Verflüssigung des Gases nicht möglich. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur nähern sich die Isothermen denen des idealen Gases an. Man unterscheidet in einem Ein-Stoff-System i.a. drei verschiedene Gebiete:

Flüssigkeit + Dampf (Koexistenz): innerhalb der schraffierten Umrahmung in Abb. 1

Reine Flüssigkeit: unterhalb von T_k und links außerhalb des gestrichelten Feldes

Reines Gas (Dampf): oberhalb von T_k sowie rechts außerhalb des gestrichelten Feldes

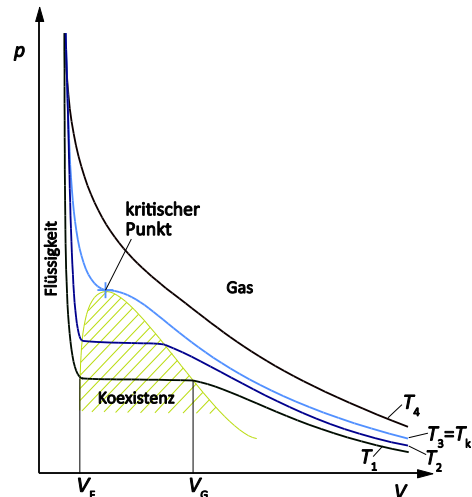


Abb. 1 Isothermen eines realen Gases

Clausius-Clapeyron-Gleichung und Verdampfungswärme

Der kritische Punkt mit den Daten T_k , p_k und V_k ist für jeden Stoff eine charakteristische Größe und seine Lage kann durch die Aufnahme einer Isothermenschar experimentell ermittelt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks p_s , bei dem die Isotherme fast waagrecht verläuft, kann die Verdampfungswärme bestimmt werden. Ausgangspunkt dieser Analyse ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{Q_{23}}{T\Delta V_m} \quad (7)$$

Dabei bezeichnen dp_s/dT die Steigung der Dampfdruckkurve (Phasenlinie zwischen gasförmiger und flüssiger Phase) im p - T -Diagramm, Q_{23} die molare Verdampfungswärme am Übergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und $\Delta V_m = V_{mG} - V_{mF}$ die Differenz der molaren Volumina in der gasförmigen und flüssigen Phase. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung folgt sofort aus der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0, \quad (8)$$

wenn letztere in gasförmiger und flüssiger Phase angewendet wird, man die entstehenden Gleichungen voneinander subtrahiert, die Beziehung $T\Delta S_m = Q_{23}$ sowie die Gleichheit der chemischen Potentiale am Phasenübergang beachtet.

Für eine Anpassung der Dampfdruckkurve $p_s(T)$ muss die Differentialgleichung (7) integriert werden. Dabei ist zu beachten, dass Q_{23} und ΔV_m in der Regel temperaturabhängig sind. Im Folgenden sollen zwei Näherungen diskutiert werden.

1. $T \ll T_k$: $Q_{23} = \text{konstant}$.

Bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur kann die Verdampfungswärme Q_{23} in erster Näherung als konstant angesehen werden; siehe [1] für eine Diskussion von Korrekturtermen. Weiterhin ist das Flüssigkeitsvolumen gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigbar; nähert man das Volumen der Gasphase an der Phasengrenze durch die ideale Gasgleichung an, $V_m = RT / p_s$, so erhält man die einfache Differentialgleichung

$$\frac{dp_s}{dt} = \frac{p_s Q_{23}}{RT^2}, \quad (9)$$

die sich sofort integrieren lässt und die Dampfdruckgleichung in der Form

$$p_s = p_{s0} \exp\left[-\frac{Q_{23}}{RT}\right] \quad (10)$$

liefert. Dabei ist p_{s0} eine Integrationskonstante. Im Bereich tiefer Temperaturen lässt sich die molare Verdampfungswärme daher aus der Anpassung der Dampfdruckkurve (10) an die gemessenen Werte des Sättigungsdampfdrucks p_s bestimmen.

2. $T \approx T_k$: Temperaturen in der Nähe des kritischen Punkts.

In der Nähe des kritischen Punkts sind sowohl die latente Wärme Q_{23} als auch die molare Volumendifferenz ΔV_m stark temperaturabhängig. Man findet näherungsweise

$$Q_{23} = Q_{23}(0)(1 - T/T_k)^{3/8} \quad (11)$$

[2,3] und auch ΔV_m verschwindet am kritischen Punkt [4]. Eine Integration der Clausius-Clapeyron-Gleichung (7) ist daher nicht so einfach möglich.

Phänomenologisch stellt sich jedoch heraus, dass die Näherung (10) die gemessene Dampfdruckkurve weiterhin gut beschreibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Verhältnis $Q_{23}/\Delta V_m$ nahezu temperaturabhängig ist und dass weiterhin die Temperaturvariation im betrachteten Temperaturbereich nicht allzu groß ist; daher stellt Gl. (9) immer noch eine gute Näherung da. Die Bedeutung des Parameters Q_{23} ändert sich jedoch: Q_{23} ist im betrachteten Fall nur noch als effektive, bestenfalls gemittelte, latente Wärme aufzufassen; die Anpassung der Gleichung (10) an die gemessenen Werte des Sättigungsdampfdrucks ist allerdings ungeeignet, im Temperaturbereich unmittelbar unterhalb der kritischen Temperatur T_k zuverlässige Werte für die latente Wärme zu bestimmen. Es existieren zwar wesentlich genauere Reihenentwicklungen für $p_s(T)$, siehe [4]; jedoch liefern diese angesichts der Messunsicherheiten im Praktikumsversuch und der geringen Anzahl der Messpunkte keine signifikant bessere Anpassung an die Messdaten.

Zur Bestimmung der latenten Wärme Q_{23} sollte daher wie folgt vorgegangen werden. Bei gegebener Temperatur T lässt sich Q_{23} mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung (7) berechnen:

$$Q_{23} = T \Delta V_m \frac{dp_s}{dT} \quad (12)$$

Die Volumina V_G und V_F lassen sich aus dem p - V -Diagramm abschätzen, siehe Abb. 1. Bei bekannter Stoffmenge n (siehe unten) folgt $\Delta V_m = (V_G - V_F)/n$. Die Steigung der Dampfdruckkurve dp_s/dT erhält man durch Anpassung der Gl. (10) an die gemessenen Daten für den Sättigungsdampfdruck p_s , gefolgt von einer numerischen Differentiation der Fitkurve.

Bestimmung der Stoffmenge n

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

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (pV) = nRT. \quad (13)$$

Stellt man das Produkt (pV) graphisch in Abhängigkeit vom reziproken Volumen ($1/V$) für die bei der größten Temperatur gemessene Isotherme dar, so ergibt sich aus der Extrapolation ($1/V \rightarrow 0$ ein

Wert $(pV)_{V \rightarrow \infty}$ für den Schnittpunkt mit der pV -Achse, mit dem die Stoffmenge n berechnet werden kann.

Versuchsaufbau (siehe Abb. 2)

Die Hochdruckkapillare aus dickwandigem Glas (1) enthält das zu untersuchende Gas. Auf ihrem Außenmantel ist eine Skala angebracht, an der man direkt das Volumen der Kapillare ablesen kann. Umschlossen wird die Kapillare von einem Wasserbad (2), in dem über einen außen angeschlossenen Thermostaten (3) die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Der Wassermantel dient gleichzeitig als Schutz bei einer möglichen Zerstörung des Druckgefäßes. Die Erzeugung des Druckes erfolgt dadurch, dass Quecksilber, das sich in einer Kammer unterhalb der Kapillare befindet, durch Drehen eines Handrades nach oben gepresst wird und damit das restliche Volumen verkleinert. Der Druck wird mit einem fest angeschlossenen Manometer gemessen. Die Temperaturmessung erfolgt im Wasserbad des Thermostaten mit einem Digitalthermometer. Nach jeder Änderung von Druck, Volumen und Temperatur ist mit der Messung so lange zu warten, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die Isothermen sind in Abhängigkeit vom untersuchten Stoff bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen.

SF₆ : Zimmertemperatur, 33, 36, 39, 42, 45, 47, 50 °C

Ethan : 10, 15, 20, 24, 29 °C

Zur genauen Erfassung der Plateaus sollte die Änderung des Volumens im Bereich der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas in kleinen Schritten erfolgen.

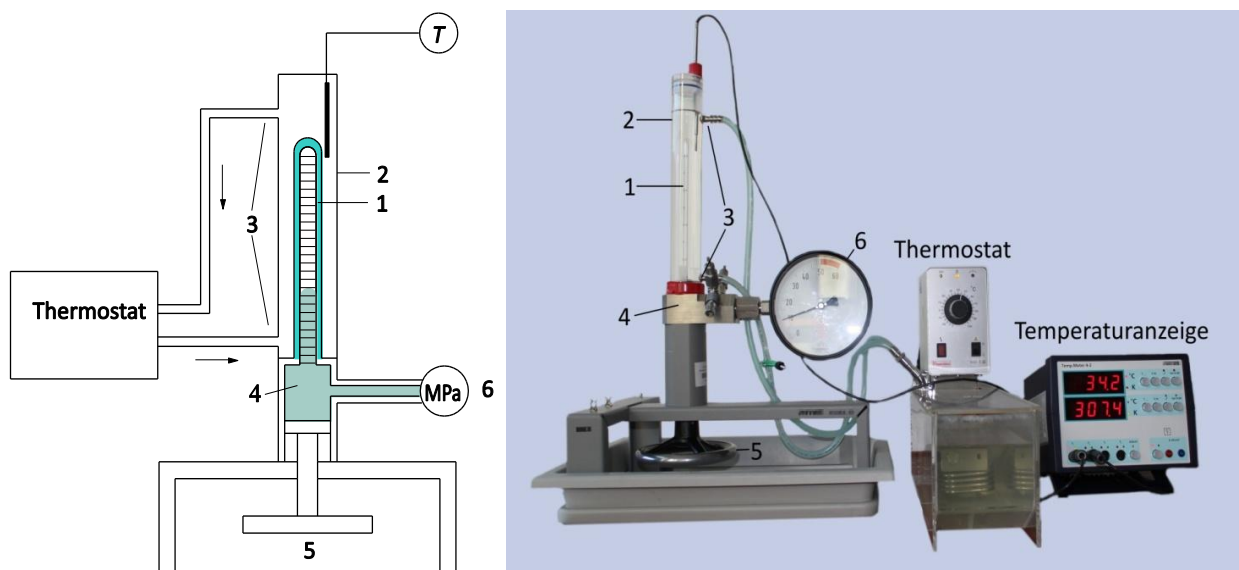


Abb. 2 p-V-Gerät

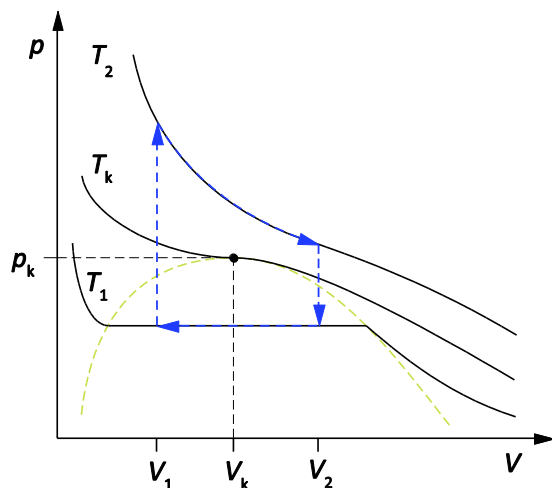
1 Glaskapillare mit Milliliterskala, 2 Plexiglasrohr für die Thermostatierung, 3 Anschlussstutzen für Thermostatflüssigkeit, 4 Quecksilberfüllung, 5 Handrad zur Druckregulierung, 6 Manometer

SICHERHEITSHINWEISE

Der Druck darf **50×10^5 Pa (50 bar)** und die Temperatur darf **55°C** auf keinen Fall überschreiten, sonst besteht die Gefahr, dass Quecksilber austritt oder die Kapillare zerstört wird!

Zur Messung am kritischen Punkt (Abb. 3)

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 Dichten beider Aggregatzustände. Unter normalen Bedingungen liegt das Dichteverhältnis zwischen Gas und Flüssigkeit in der Größenordnung 1:1000. Am kritischen Punkt sind beide Dichten gleich groß. 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.



- 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

Abb. 3 'Umfahren' des kritischen Punktes (schematisch)

Für die Beobachtung interessant sind insbesondere das Verhältnis der Anteile Flüssigkeit/Gas, die Sichtbarkeit der Grenzfläche sowie das Auftreten von Nebel und Schlieren (z.B. kritische Opaleszenz).

Literaturangaben

- [1] D. Koutsoyiannis, Eur. J. Phys. **33**, 295–305 (2012)
- [2] K. M. Watson, Ind. Eng. Chem. **35**, 398–406 (1943)
- [3] G. Narsimhan, J. Phys. Chem. **67**, 2238 (1963)
- [4] M. Funke, R. Kleinrahm und W. Wagner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 735–754 (2001)