

Zustandsgrößen realer Gase

1 Vorbereitung

- Koexistenz von Flüssigkeiten und Dampf, Dampfdruck, Verdampfungswärme, Koexistenz von Festkörper und Flüssigkeit, Koexistenz dreier Phasen, Zustandsgleichung realer Gase, kritischer Druck, kritische Temperatur
Lit.: GERTHSEN
- Bemerkungen zur Zustandsgleichung realer Gase (Lit.: Anhang)
- Erscheinungen um den kritischen Punkt (Lit.: Anhang 3.2)
- Gerätebeschreibungen
<http://www.ossau.eu>
Thermostat LAUDA RE 104
- Hausaufgabe (Siehe Anhang)

2 Aufgaben

2.1 Bestimmung einiger Isothermen von Schwefelhexafluorid SF₆

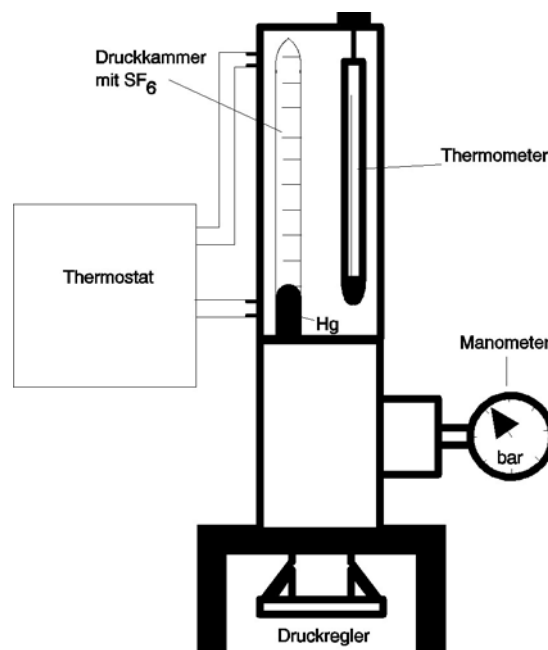


Abb. 1 Versuchsaufbau

Schalten Sie zunächst den Thermostaten der van-der-Waals-Apparatur an. Messen Sie für die Temperaturen 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C und 50 °C die p - V -Abhängigkeit (Dies sind Vorschläge: Der Thermostat erlaubt es auch, tiefere Temperaturen bis 0,0°C einzustellen). 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.

Messen Sie zunächst nur für die Isotherme bei ca. 30 °C den gesamten Volumenbereich ab 4 cm³ aus. Bei allen anderen Isothermen genügt es, die Volumina von

2 cm³ bis 1.2 cm³ in Schritten von 0.2 cm³
 1.2 cm³ bis 0.2 cm³ in Schritten von 0.1 cm³ oder kleiner zu messen

Diese Angaben sind Vorschläge. Entscheiden Sie eigenständig über eine sinnvolle Schrittweite bei der Messung. Bei kleinen Volumina ist es sinnvoll, den Druck einzustellen und das dazugehörige Volumen zu schätzen.

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 cm³ abgesenkt werden.

Stellen Sie mit besonderer Sorgfalt (mehrere Messpunkte) die Endpunkte der Maxwell'schen Gerade fest, also diejenigen Punkte, bei denen die Verflüssigung gerade beginnt und wo die gesamte Substanz gerade vollständig verflüssigt ist. Im Gebiet der gemischten Phasen muss der Druck konstant bleiben (bei konstanter Temperatur!).

Beachten Sie die *Gerätebeschreibung Thermostat*. Stellen Sie die Temperaturen nach der Beschreibung ein. Während des Hochheizens auf die gewünschten Temperaturen können Sie schon gleich mit dem Zeichnen der Isothermen beginnen. Zeichnen Sie **nur** für die 30 °C – Kurve die Isotherme für den vollen Volumenbereich. Zeichnen Sie einen weiteren Graphen, bei dem Sie nicht den vollen p und V -Bereich der Apparatur ausnutzen. Zur besseren Bestimmung der kritischen Daten sollten Sie die Graphik lediglich bis zu einem maximalen Volumen von 2 cm³ zeichnen und beim Druck eine Nullpunktsunterdrückung durchführen. In diese zweite Graphik sollen alle Isothermen eingezeichnet werden. Wenn Sie die Messpunkte durch Kurven verbinden, dann sollten diese das Typische einer van-der-Waals-Isotherme wiedergeben. Sie erreichen dies, wenn Sie zunächst im Gebiet der gemischten Phasen eine horizontale Gerade einzeichnen und die beiden angrenzenden Äste der Kurve zu dieser Geraden hin extrapolieren. Tragen Sie in das Diagramm die Gebiete der reinen und gemischten Phasen ein.

2.2 Ermittlung der Dampfdruckkurve

Man zeichne die Dampfdruckkurve $p_s(T)$ und trage außerdem auf halblogarithmischem Papier die Abhängigkeit $\ln p = f(T^{-1})$ auf. Was stellen Sie fest?

2.3 Bestimmung der Stoffmenge

Man trage für einige Volumina von 4 cm³ bis 2.5 cm³ die Abhängigkeit $p \cdot V = f(V^{-1})$ auf und extrapoliere mittels Geraden auf das Produkt $p \cdot V$ für $\lim_{V \rightarrow \infty} f(V^{-1})$. Es gilt nämlich, dass sich ein reales Gas in großer Verdünnung wie ein ideales Gas verhält.

Deshalb gilt:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (pV) = \nu R T$$

Daraus lässt sich die Stoffmenge ν errechnen. Man berechne die Stoffmenge für die gemessenen Isothermen. Es ist zu beachten, dass man die allgemeine Gaskonstante R für die hier vorkommenden Einheiten bar und cm³ umrechnen muss!

2.4 Ermitteln der Konstanten a und b

Nach den Gleichungen 3 kann man a und b berechnen. Dabei ist der Literaturwert von R einzusetzen (Einheit!). Selbstverständlich ist hier eine detaillierte Fehlerbetrachtung notwendig.

2.5 Berechnung der kritischen Koeffizienten

Wie groß ist der kritische Koeffizient von SF_6 mit Fehler?

2.6 Berechnung von Isothermen

Man setzt die Stoffmenge ν und die Konstanten a und b in Gleichung 1 ein, löst die Gleichung nach p auf und berechnet die Werte für die 30 °C -Isotherme in der Phase reinen Dampfes (d.h. außerhalb des Sättigungsgebietes). Berechnen Sie außerdem diese Isotherme nach der idealen Gasgleichung im gleichen Bereich. Zeichnen Sie zusätzlich zum Vergleich die in Aufgabe 2.1 gewonnenen experimentellen Daten für große Volumina in die graphische Darstellung ein.

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 ν lautet die Gleichung:

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

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:

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

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

$$\left. \begin{aligned} p_k &= \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2} \\ V_k &= 3b \\ T_k &= \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

mit: p_k = kritischer Druck
 V_k = kritisches Volumen
 T_k = kritische Temperatur

Daraus ergeben sich dann die Konstanten der van-der-Waals-Gleichung zu

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{27R^2T_k^2}{64p_k} \\ b &= \frac{RT_k}{8p_k} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und ferner die Beziehung

$$\frac{8}{3} = \frac{RT_k}{p_k V_k} = K_k \quad (4)$$

Bei idealen Gasen würde diese Beziehung folgendermaßen lauten:

$$1 = \frac{RT}{pV} \quad (5)$$

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.

Kritische Koeffizienten K_k einiger Gase		
van-der-Waals-Gas		2.667
Helium	He	3.13
Wasserstoff	H ₂	3.03
Stickstoff	N ₂	3.42
Argon	Ar	3.43
Kohlendioxid	CO ₂	3.486
Schwefeldioxid	SO ₂	3.60
Diethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O	3.775
Benzol	C ₆ H ₆	3.755
Wasser	H ₂ O	4.46
Essigsäure	CH ₃ COOH	4.99
Hexan	C ₆ H ₁₄	3.83

Die Zustandsgleichung nach van der Waals ist eine empirische Gleichung mit nur zwei Konstanten. 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.

Aufgabe: (Hausaufgabe mit Eintrag in das Protokollheft)

Die Beziehungen 2 und 3 sind aus der van der Waalsschen Gleichung (für 1 mol) herzuleiten. Man berechne eine Isotherme von Kohlendioxid (CO₂) für 1 mol bei 288.7 K. Die Werte für die Konstanten von CO₂ sind:

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

$$b = 42.75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

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 und trage die Werte in obiges Diagramm ein.