

| | | |
|---------------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 1 |

1. Aufgabenstellung

- 1.1. Die Isothermen des Gases Schwefelhexafluorid (SF_6) sind für verschiedene Temperaturen aufzunehmen und gemeinsam in einem $p(V)$ -Diagramm darzustellen. Qualitative Experimente in der Nähe des kritischen Punktes sind durchzuführen.
- 1.2. Der Sättigungsdampfdruck ist in einem $p_s(T)$ -Diagramm bis zum kritischen Punkt darzustellen und die molare Verdampfungsenthalpie nach Clausius-Clapeyron als Funktion der Temperatur zu berechnen.
- 1.3. Aus dem kritischen Druck p_k und der kritischen Temperatur T_k sind die Van-der-Waals-Konstanten a und b zu berechnen. Die Gleichungen hierfür sind herzuleiten und bei Versuchsbeginn vorzulegen.

| | | |
|------------|----------------------------------|---|
| Literatur: | Schenk, W. Kremer, F. (Hrsg.) | Physikalisches Praktikum Vieweg und Teubner Verlag Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 13. Auflage 2011, S. 125-128, S. 131-133 |
| | Walcher, W. | Praktikum der Physik B. G. Teubner Stuttgart Leipzig Wiesbaden 8. Auflage 2004, S. 119-124 |
| | Demtröder, W. | Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 4. Ausgabe 2006, S. 331-337 |
| | Stroppe, H. | Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag 11. Auflage 1999, S. 179-182 |

2. Grundlagen

Für das einfachste thermodynamische System, das *ideale Gas*, lässt sich im thermischen Gleichgewicht der Zusammenhang zwischen den drei Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T durch die thermische Zustandsgleichung

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

mit n - Molzahl und R - universelle Gaskonstante, beschreiben. Voraussetzung hierfür sind dem Modell zufolge volumenlose Massepunkte, deren einzige Wechselwirkungen elastische Stöße untereinander und mit den Behälterwänden sind.

Das Verhalten *realer Gase* weicht vor allem bei tiefen Temperaturen oder hohen Drücken, häufig auch schon bei Normalbedingungen, vom Zusammenhang (1) ab. Ursache hierfür sind das Eigenvolumen der Gasteilchen sowie Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen, die bei großer Annäherung eine Korrektur des zur Verfügung stehenden Gasvolumens V und des tatsächlich wirkenden Gasdrucks erfordern. *Johannes Diderik van der Waals* veröffentlichte 1873 in seiner Dissertation eine Zustandsgleichung, die mit einfachen gasspezifischen Korrekturgliedern auskommt und sowohl die gasförmige als auch die flüssige Phase des Stoffes zufriedenstellend beschreibt:

| | | |
|---------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 2 |

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT. \quad (2)$$

Die so genannten *Van-der-Waals-Konstanten* a und b können empirisch ermittelt werden. Der Korrekturterm $n^2 a/V^2$ heißt *Binnen- oder Kohäsionsdruck* und ist Folge zwischenmolekularer Anziehungskräfte, während vom Volumen das *Kovolumen* nb abgezogen werden muss. Für diese Leistung erhielt van der Waals 1910 den Nobelpreis für Physik.

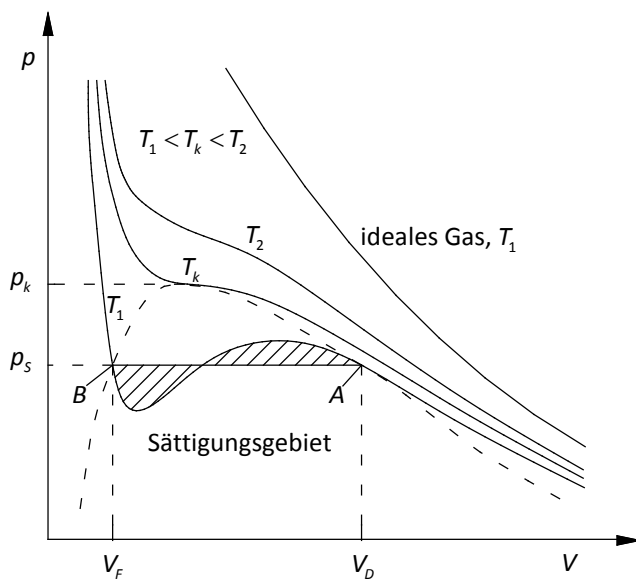


Abb. 1: Isothermen nach van der Waals

Bei konstanter Temperatur beschreibt Gl. (2) Isothermen, die entweder genau ein Maximum und ein Minimum, einen Sattelpunkt (so genannter kritischer Punkt) oder gar keinen Extremwert haben. Experimentell werden die Extrema jedoch nicht realisiert, sie entsprechen labilen Zuständen. Komprimiert man ein reales Gas unterhalb der kritischen Temperatur T_k , dann setzt am Punkt A der Kondensationsvorgang ein, bei weiterer Volumenverringern bleibt der Druck konstant und wird Sättigungsdampfdruck p_s genannt. Am Punkt B ist die Verflüssigung vollständig, ein Versuch, das Volumen weiter zu verringern, führt wegen der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten zu einem starken Druckanstieg (Abb. 1). Zwischen den Punkten A und B spricht man vom Koexistenzgebiet zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, die Gerade BA heißt auch *Maxwellsche Gerade* und verläuft so, dass die schraffierten Flächeninhalte ober- und unterhalb gleich sind. Während der Volumenverringern von A nach B wird pro Mol des Gases die Kondensationswärme $Q_{m,V}$ freigesetzt und muss abgeführt werden (umkehrt wird die gleiche Verdampfungswärme zugeführt). Mithilfe der Dampfdruckgleichung nach *Clausius-Clapeyron* lässt sich ihr Betrag aus dem Anstieg der temperaturabhängigen Dampfdruckkurve, den Molvolumina $V_{m,D}$, $V_{m,F}$ des Dampfes bzw. der Flüssigkeit sowie der Temperatur T , bei der die Zustandsänderung durchgeführt wurde, berechnen:

$$Q_{m,V} = \frac{dp_s}{dT} (V_{m,D} - V_{m,F}) T = \frac{dp_s}{dT} \cdot \frac{(V_D - V_F) T}{n}. \quad (3)$$

V_D , V_F und n seien hierbei im Experiment realisiert.

Wegen isobarer und isothermer Prozessführung entspricht $Q_{m,V}$ in diesem Fall der molaren Verdampfungsenthalpie ΔH_V des Stoffes. Da zu ihrer Bestimmung auch die Kenntnis der Stoffmenge n erforderlich ist, wird Gl. (2) herangezogen, nach p aufgelöst und umgeformt:

| | | |
|---------------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 3 |

$$p(V, T) = nR T \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^{-1} \frac{1}{V} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (4)$$

Für große Volumina nähert sich das Verhalten des realen Gases dem eines idealen immer mehr, entwickelt man daher für $V \gg nb$ den reziproken Klammerausdruck in Gl. (4) in eine Taylorreihe und vernachlässigt die (nb/V) -Terme höherer Ordnung, dann gelangt man nach Multiplikation mit V zu:

$$pV = nR T + n^2 (R T b - a) \frac{1}{V}. \quad (5)$$

Gl. (5) nennt man auch Linearisierung der Virialentwicklung für ein reales Van-der-Waals-Gas (gültig für $V \gg nb$). Man sieht sofort:

$$\lim_{\frac{1}{V} \rightarrow 0} (pV) = nR T \quad (6)$$

und

$$\frac{d(pV)}{d\left(\frac{1}{V}\right)} = n^2 (R T b - a). \quad (7)$$

Eine lineare Extrapolation experimentell gewonnener Daten auf $1/V \rightarrow 0$ erlaubt demnach die Bestimmung der Molzahl des untersuchten Gases.

Hinweise zur Berechnung der Van-der-Waals-Konstanten:

- Am kritischen Punkt hat die Isotherme eine horizontale Wendetangente, d. h. erste und zweite Ableitung der Funktion $p(V)$ nach V sind Null.
- Zur Vermeidung unnötiger Schreiarbeit ist von der modifizierten Gl. (2) für ein Mol des betrachteten Stoffes auszugehen, V wird dann V_m .
- Ein Zwischenergebnis, der Zusammenhang zwischen dem molaren Kovolumen b und dem kritischen Molvolumen $V_{m,k}$, wird bereits für die Durchführung des Experimentes am kritischen Punkt benötigt.
- Für das untersuchte Gas Schwefelhexafluorid (SF_6) beträgt die kritische Temperatur $T_k = 318,7 \text{ K}$ und der kritische Druck $p_k = 37,59 \text{ bar}$.

3. Messanleitung

Kernstück der Messapparatur ist eine dickwandige, volumenkalibrierte Glaskapillare, gefüllt mit Schwefelhexafluorid. An ihrem unteren Ende wird das Gasvolumen durch einen Quecksilberkolben verschlossen, dessen Position mittels eines Handrades geändert werden kann. Der zugehörige Druck wird an einem Manometer mit großer, gut erkennbarer Skala abgelesen. Zur Thermostatierung ist die Kompressionskapillare von einem Wasserbad mit eingestecktem Laborthermometer umgeben, dieses bietet außerdem noch einen gewissen Schutz im Falle des Berstens der Messkammer (vgl. Abb. 2).

| | | |
|---------------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 4 |

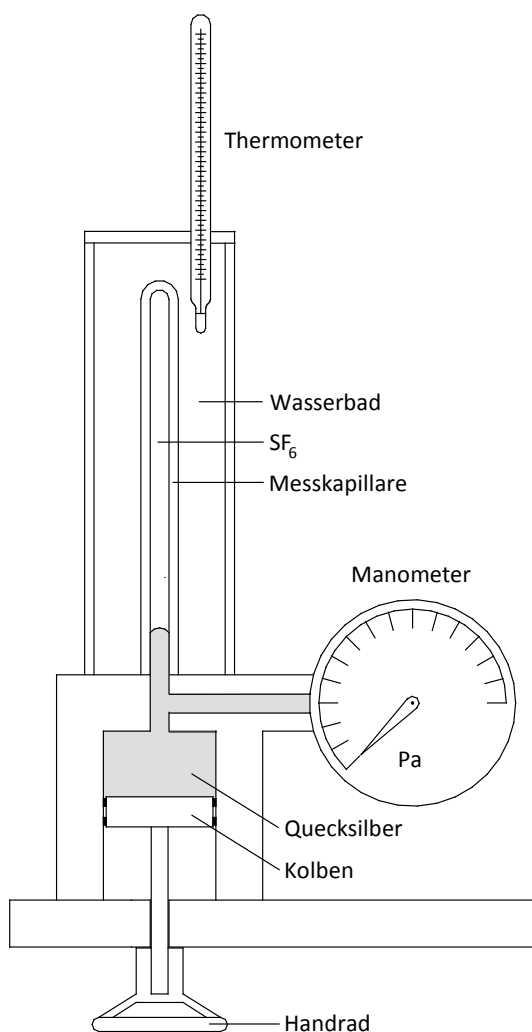


Abb. 2: Prinzipskizze der Versuchsanordnung

Wichtige Sicherheitshinweise!

- **Die eingestellte Wassertemperatur darf 55°C nicht übersteigen!**
 - **Der maximale Betriebsdruck in der Messkapillare darf einen Wert von 5 MPa nicht übersteigen (Beginn der roten Markierung)! Hierauf ist insbesondere bei vollständiger Verflüssigung des SF₆ zu achten.**
 - **Das die Kapillare umgebende Wasserbad muss vollständig gefüllt sein! Öffnen Sie bei Bedarf, während der Thermostat eingeschaltet ist, kurz den Klemmring am Thermometer.**
 - **Am Ende des Experimentes ist der Kolben in die Position 3,5 cm³ zurückzudrehen. Damit ist er für die nächste Versuchsgruppe gut zu erkennen.**
- Messmarke für die Volumenablesung ist die das Messvolumen begrenzende Quecksilbersäule (unterer Meniskusrand).
 - Der Thermostat neigt zu einem geringfügigen Überschwingen der Temperatur. Stellen Sie daher die gewünschte Solltemperatur 0,5K tiefer ein.
 - Klopfen Sie zum Ablesen des Drucks leicht an das Manometer!

3.1. Die Isothermen von Schwefelhexafluorid sind punktweise für die Temperaturen 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, kritische Temperatur ϑ_k und 50°C aufzunehmen. Die erste Messung bei 25°C soll auch für die Bestimmung der Molzahl des eingeschlossenen Gases verwendet werden (vgl. Auswertung 4.1). Man beginnt diese bei $V = 4,0 \text{ cm}^3$ und verringere das Volumen bis zum Einsetzen der Verflüssigung zunächst in Schritten von $0,1 \text{ cm}^3$. Danach genügt die Verringerung des Volumens jeweils um $0,2 \text{ cm}^3$.

Nach jeder Kompression ist das thermische Gleichgewicht, erkennbar am konstant bleibenden Druck, abzuwarten. Die Wartezeit beträgt erfahrungsgemäß am Anfang einige Sekunden und wird mit kleiner werdendem Volumen immer größer (mindestens 1 min).

Das Gas ist beim Komprimieren gut zu beobachten. Bei beginnender Verflüssigung werden das Dampf-volumen V_D und der zugehörige Druck p als extra Messwert notiert. Wenn das Gas vollständig verflüssigt ist, wird der Druck vorsichtig bis auf $p = 5 \text{ MPa}$ erhöht und das Flüssigkeitsvolumen abgelesen. Sodann reduziert man den Druck langsam wieder, bis Anzeichen einer Gasphase in der Spitze der Kapil-

| | | |
|---------------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 5 |

lare sichtbar werden. Der abgelesene Druck p und das Flüssigkeitsvolumen V_F werden wieder extra notiert.

Für alle anderen einzustellenden Temperaturen genügt der Beginn der Messung bei $V = 2\text{cm}^3$.

Besonderheit kritischer Punkt:

Bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ stellt man möglichst genau das kritische Volumen ein. Hierzu ist die Kenntnis der Stoffmenge n sowie der Zusammenhang zwischen Kovolumen b und $V_{m,k}$ vonnöten (Versuchsvorbereitung bzw. Anleitung zur Auswertung). Gas- und Flüssigphase nehmen jeweils etwa die Hälfte des zur Verfügung stehenden Volumens ein. Die Solltemperatur des Thermostaten wird zunächst auf $44,5^\circ\text{C}$ eingestellt, die Temperatur des Wasserbades und das Verhalten des eingeschlossenen Gases sind genau zu verfolgen. Vorsichtig tastet man sich in Schritten von etwa $0,5\text{K}$ an die kritische Temperatur heran und notiert die Beobachtungen im Messprotokoll.

Abschließend sind die Isothermen bei ϑ_k und $\vartheta = 50^\circ\text{C}$, wie oben beschrieben, aufzunehmen.

Phasenumwandlungen in der Nähe des kritischen Punktes:

Interessant ist eine „Umfahrung“ des kritischen Punktes. Hierzu wird die Temperatur des Wasserbades auf $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ abgesenkt und ein Gasvolumen etwa in der Mitte des Sättigungsbereiches eingestellt. Ist das thermische Gleichgewicht erreicht, führt man eine isotherme Expansion durch, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist.

Bei konstantem Volumen wird die Temperatur auf einen Wert oberhalb der kritischen Temperatur erhöht (z. B. $\vartheta = 50^\circ\text{C}$). Sodann komprimiert man das SF_6 bis auf den zulässigen Maximaldruck $p = 5\text{MPa}$, eine Verflüssigung ist nicht mehr möglich. Wieder bei konstantem Volumen reduziert man die Temperatur unter ϑ_k und beobachtet das Gas genau.

Bei erreichtem thermischen Gleichgewicht lässt man das Gas vorsichtig expandieren und wird feststellen, dass es während der Abkühlung bei hohem Druck unmerklich seinen Aggregatzustand geändert haben muss.

4. Auswertung

4.1. Zur Bestimmung der Molzahl des untersuchten Stoffes fertigt man gemäß Gl. (5) ein Diagramm $pV = f(1/V)$, eine so genannte Virialdarstellung, der Isotherme bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ für den Volumenbereich zwischen 4cm^3 und 1cm^3 an. Man erkennt hier sehr schön die Abweichung vom Verhalten eines idealen Gases, dessen Isotherme in diesem Bild eine horizontale Gerade ergeben würde. Die Extrapolation des linearen Teils auf $1/V \rightarrow 0$ ermöglicht nach Gl. (6) die Bestimmung von n (lineare Regression, Praktikumsprogramm). Es ist zu beachten, dass die Messwerte des Sättigungsgebietes nicht mit in die Regression einbezogen werden dürfen.

Alle gemessenen Isothermen sind gemeinsam in einem $p(V)$ -Diagramm im Volumenbereich unterhalb 2cm^3 darzustellen. Zu markieren sind der kritische Punkt, das Sättigungsgebiet sowie für alle Temperaturen unter ϑ_k die Volumina V_D und V_F .

| | | |
|---------------------------|--|------------|
| TU Ilmenau | Physikalisches Grundpraktikum | Versuch W7 |
| Institut für Physik | Reales Gas und kritischer Punkt | Seite 6 |

4.2. In einem $p_s(T)$ -Diagramm sind die ermittelten Sättigungsdampfdrücke p_s bis zum kritischen Punkt als Funktion der Temperatur darzustellen. Der Verlauf kann sehr gut mittels einer nichtlinearen Regression (allgemeine Parabel oder Exponentialfunktion, Praktikumsprogramm) angepasst werden. Für die Temperaturen $T < T_k$ ist aus den Anstiegen dp_s/dT , den Volumendifferenzen ($V_D - V_F$) und der Molzahl n gemäß Gl. (3) die als molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H_v(T)$ zu tabellieren und grafisch darzustellen.