

Versuch W5 - $p(V)$-Diagramm eines realen Gases		
Name:		Mitarbeiter:
Gruppennummer:	lfd. Nummer:	Datum:

1. Aufgabenstellung

1.1. Versuchsziel

Nehmen Sie das $p(V)$ -Diagramm eines realen Gases bei verschiedenen konstanten Temperaturen (Isotherme) auf.

Verschaffen Sie sich Kenntnisse zu folgenden Schwerpunkten des Versuches:

- Ideales und reales Gas, VAN DER WAALS sche Zustandsgleichung
- CLAPEYRON-Diagramm, kritische Daten
- Verdampfungsenthalpie

1.2. Messungen

1.2.1. Messen Sie Druck und Volumen des Gases bei folgenden Temperaturen: $T = 10^\circ\text{C}$, 15°C , 20°C , 30°C , 35°C , 40°C , 45°C und 50°C . Die Erfassung der Messwerte beginnt bei einem Volumen von $V = 3,5 \text{ cm}^3$, welches schrittweise um $\Delta V = 0,5 \text{ cm}^3$ verringert wird. Beginnt die Verflüssigung, ist die Schrittweite $\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$ zu wählen. Erfassen Sie die Werte in einer Tabelle.

1.3. Auswertungen

1.3.1. Stellen Sie die Messwerte in Isothermen grafisch dar (CLAPEYRON-Diagramm).

1.3.2. Bestimmen Sie aus dem Diagramm die kritischen Daten p_k und T_k für das verwendete Gas.

1.3.3. Berechnen Sie aus den kritischen Werten p_k und T_k mit Hilfe von Gl. 5 die VAN DER WAALS-Konstanten a und b .

1.3.4. Entnehmen Sie dem Clapeyron-Diagramm die zu den eingestellten Temperaturen gehörigen Sättigungsdampfdrücke p_s . Erstellen Sie eine entsprechende Tabelle und ein $p_s(T)$ -Diagramm (Dampfdruckkurve).

1.3.5. Berechnen Sie mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (Gl. 6) für die im Experiment benutzte Gasmenge $n = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ Mol SF}_6$ die Umwandlungsenergie Q und daraus die molare und spezifische Umwandlungswärme (Verdampfungsenthalpie) q_m und q_s für alle verwendeten Temperaturen.

1.3.6. Stellen Sie $q_s(T)$ in einem Diagramm dar.

1.3.7. Wodurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinflusst?

2. Grundlagen

Im Versuch soll für ein reales Gas eine Schar von Isothermen aufgenommen werden, um die Gültigkeit der *Van der Waalsschen Zustandsgleichung* zu überprüfen und zu diskutieren. Insbesondere können auch der Übergang aus der Gasphase in die flüssige Phase beobachtet und aus dem $p(V)$ -Diagramm die kritischen Daten entnommen werden, mit deren Hilfe sich die Van der Waals-Konstanten a und b bestimmen lassen. Anhand der Clausius-Clapeyronschen Gleichung gelingt es, die Phasenumwandlungsenergie bei der jeweiligen Temperatur zu berechnen.

2.1. Zustandsgleichungen

Unter vereinfachenden Voraussetzungen (punktförmige Moleküle, keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen) gelingt es, mit Hilfe der kinetischen Gastheorie das Verhalten eines Modellgases (ideales Gas) zu beschreiben. Die Zustandsgleichung für ein solches ideales Gas verknüpft die Zustandgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T miteinander:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T . \quad (1)$$

Dabei bezeichnen n die Molzahl als Maß für die Gasmenge und R die universelle Gaskonstante ($R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Da bei realen Gasen weder das Eigenvolumen der Moleküle noch die molekularen Wechselwirkungskräfte vernachlässigbar sind, müssen diese in der Zustandsgleichung durch Korrekturterme berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit liefert die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

bzw. für $n = 1$ Mol Gas

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R \cdot T . \quad (3)$$

Die jeweils auf $n = 1$ Mol bezogenen VAN DER WAALS-Konstanten a und b sind gasspezifische Größen. Die grafische Darstellung der Zustandsänderung eines realen Gases im $p(V)$ -Diagramm für $T = \text{const}$ ergibt Isothermen, deren Verlauf vom Wert der Konstanten a und b und damit von der Natur des Gases abhängt. Abb. 1 zeigt solche Isothermen für ein reales Gas bei unterschiedlichen Temperaturen.

Für hohe Temperaturen, d.h. $T > T_k$ (kritische Temperatur), nähert sich die Form der Isothermen zunehmend denen des idealen Gases. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur weichen die Isothermen jedoch stark von der Form einer Hyperbel ab. Sie zeigen für tiefe Temperaturen innerhalb des farbig gekennzeichneten Bereiches einen s-förmigen (gestrichelten) Verlauf, der jedoch nicht dem tatsächlichen Druck-Volumenverlauf entspricht. Innerhalb dieses Bereiches bleibt der Druck tatsächlich konstant, wie dies die durchgezogene horizontale Linie, die sog. Maxwell'sche Gerade, zeigt (Clapeyron-Diagramm). Diese wird so konstruiert, dass die beiden zwischen ihr und dem s-förmigen Kurventeil resultierenden Flächenstücke gleich groß sind.

Innerhalb dieses Bereiches hat das Gas den Charakter eines gesättigten Dampfes. Mit Erreichen des Punktes A setzt bei Volumenverkleinerung die Verflüssigung des Gases ein, bis im Punkt B alles Gas verflüssigt ist. Bis dahin sind die flüssige Phase und die Gasphase koexistent, d.h. der Dampf ist im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Eine weitere Volumenverkleinerung ab Punkt B erfordert eine starke Druckerhöhung, was die geringe Kompressibilität einer Flüssigkeit widerspiegelt.

Die Kurve für die Temperatur T_r besitzt einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente mit den Koordinaten p_k und V_k . Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Gas durch Anwendung noch so hoher Drücke nicht mehr verflüssigt werden. Außerhalb des gekennzeichneten Bereiches wird das Verhalten realer Gase durch die VAN DER WAALS-Gleichung in guter Näherung beschrieben. Für hohe Temperaturen und geringe Gasdichten geht diese Zustandsgleichung in die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase über.

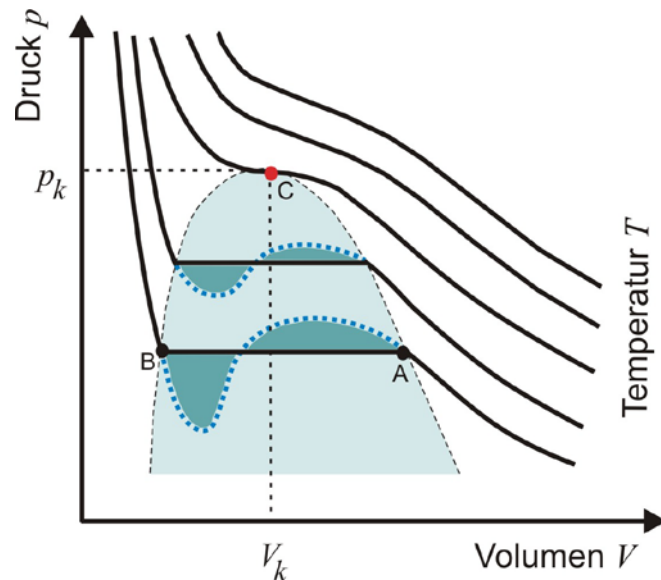


Abb. 1 p, V - Diagramm für reale Gase

2.2. Der kritische Punkt

Die Isotherme durch den kritischen Punkt C hat als einzige einen Wendepunkt mit horizontaler Wendetangente. Seine Koordinaten heißen kritischer Druck p_k und kritisches Volumen V_k . Die zugehörige Temperatur wird als kritische Temperatur T_k bezeichnet.

Aus den Bedingungen für den kritischen Punkt

$$\frac{dp}{dV} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2p}{dV^2} = 0 \quad (4)$$

ergeben sich Beziehungen zur Berechnung der kritischen Koordinaten, aus denen die auf $n = 1$ Mol des Gases bezogenen VAN DER WAALS-Konstanten a und b bestimmt werden können:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_k^2}{p_k} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_k}{p_k} \quad (5)$$

Bei konsequenter Anwendung der SI-Einheiten gilt: V / m^3 , $p / \text{N m}^{-2}$ bzw. Pa, T / K und für die gasspezifischen VAN DER WAALS-Konstanten $a / \text{N m}^4 \text{mol}^{-2}$ und $b / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. Ihre Werte sind in einschlägigen Tabellen zu finden (oft aber in SI-fremden Maßeinheiten).

2.3. Die Dampfdruckkurve

Weiterhin kann man aus den horizontal verlaufenden Abschnitten der Isothermen des Clapeyron-Diagramms die zu den gewählten konstanten Temperaturwerten gehörenden Sättigungsdampfdrücke p_s entnehmen und so ein Stück der Dampfdruckkurve bis hin zum kritischen Punkt erhalten (\rightarrow Diagramm p_s über T).

Für eine isotherme Phasenumwandlung vermittelt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung den Zusammenhang zwischen der Umwandlungstemperatur T , der Umwandlungsenergie Q , der bei Phasenumwandlung auftretenden Volumenänderung $V_G - V_F$ (Gas - Flüssigkeit) und dem Anstieg (Steilheit) dp_s/dT der Dampfdruckkurve $p_s(T)$:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{Q}{(V_G - V_F) \cdot T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp_s}{dT} = \frac{n \cdot q_m}{(V_G - V_F) \cdot T} = \frac{q_m}{(V_{m,G} - V_{m,F}) \cdot T} \quad (6)$$

($V_{m,G}$ bzw. $V_{m,F}$ - Molvolumina in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase). Während bei gegebener Umwandlungstemperatur T die Umwandlungswärme Q je nach Gasmenge verschieden groß ausfällt, ist die molare Umwandlungswärme q_m [J mol^{-1}] eine für den Stoff charakteristische Größe. Entsprechendes gilt für die massenbezogene Umwandlungswärme (spezifische Umwandlungswärme):

$$q_{sp} = \frac{q_m}{M} \quad [\text{J kg}^{-1}] \quad (7)$$

(M - molare Masse).

Ist der Verlauf der Dampfdruckkurve bekannt, so besteht die Möglichkeit, ihren Anstieg und mittels der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Größen Q , q_m und q_{sp} für ausgewählte Temperaturen zu bestimmen.

Man beachte, dass in die Clausius-Clapeyron-Gleichung unbedingt die absolute Temperatur T einzusetzen ist.

3. Experiment

3.1. Geräte und Materialien

Die wesentlichen Bestandteile der Messapparatur sind in Abb. 3 und 4 dargestellt:

- 1 - eine volumenkalibrierte Glaskapillare, gefüllt mit Schwefelhexafluorid SF_6 ,
- 2 - Plexiglaszylinder mit Deckel
- 3 - Schlauchanschlüsse zum Thermostaten
- 4 - Druckkammer
- 5 - Handrad
- 6 - Manometer
- 7 - Einlassventil
- 8 - Anschlussgewinde zur Aufnahme von Gasdruckdosen.
- 9 - Auslassventil mit Schlauchtülle zum Anschluss einer Vakuumpumpe.

Zur Versuchsanordnung gehören weiterhin ein Stativ und eine Auffangwanne (im Gerät dient Quecksilber als "flüssiger Stempel"). Der die Kapillare einhüllende Wassermantel ist über Gummischläuche mit einem Thermostaten verbunden, welcher die Einstellung der Temperatur ermöglicht.

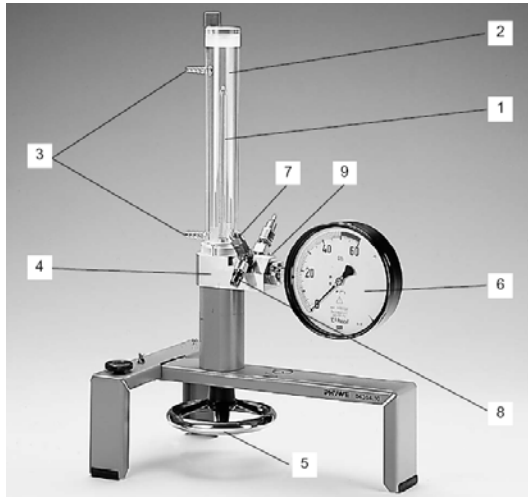


Abb. 2 Funktions- und Bedienelemente zur Bestimmung des kritischen Punktes

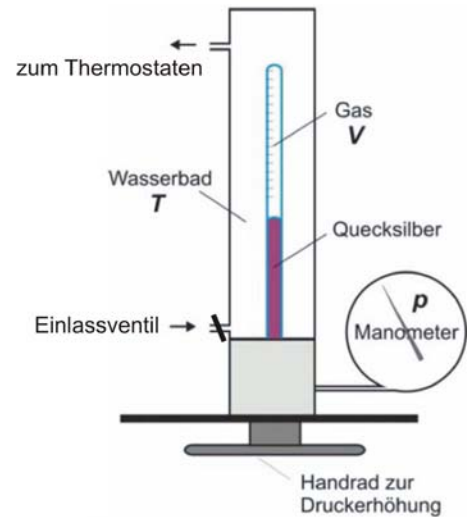


Abb. 3 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

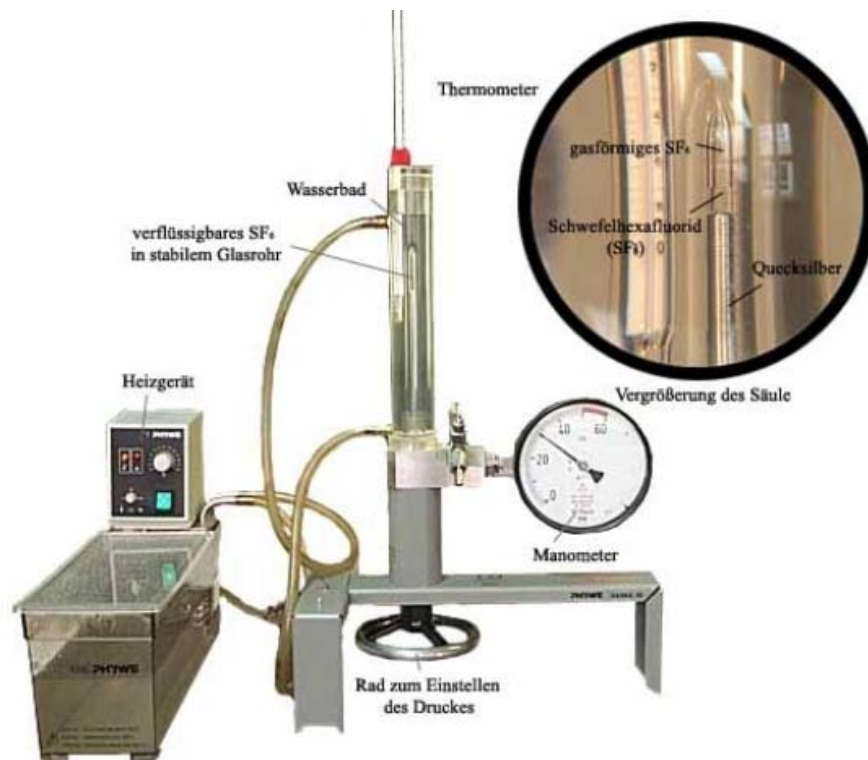


Abb. 4 Gesamtansicht des Versuchsaufbaus

3.2. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Im Experiment soll für das Gas Schwefelhexafluorid SF_6 eine Schar von Isothermen aufgenommen und in das Clapeyron-Diagramm eingetragen werden. Mit Hilfe der aus dem Clapeyron-Diagramm zu entnehmenden experimentellen Werte für den kritischen Druck p_k und die kritische Temperatur T_k sind die auf 1 Mol bezogenen VAN DER WAALS-

Konstanten a und b für SF_6 zu bestimmen. Im eingesperrten Volumen sind $n = 1,86 \cdot 10^{-3}$ Mol Schwefelhexafluorid SF_6 enthalten.

Bei Versuchsbeginn nimmt man den Thermostaten in Betrieb und stellt eine Anfangstemperatur $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Die Temperaturregelung funktioniert nur, wenn die Temperatur des Wassers im Thermostaten niedriger war als die gewünschte Solltemperatur.

Beim Start jeder Messreihe muss das Ende der Quecksilbersäule bei $V = 4 \text{ cm}^3$ stehen. Durch Drehen des Handrades (Linksgewinde) erfolgt die schrittweise Kompression des Gases und die Isotherme $p(V)$ ist bei konstanter Temperatur punktweise aufzunehmen. Beginnt die Kompression, so ist eine Schrittweite von $\Delta V = 0,5 \text{ cm}^3$ zu wählen. Während der Verflüssigung werden Schritte von $\Delta V = 0,1 \text{ cm}^3$ empfohlen, um den horizontalen Abschnitt exakt zu erfassen. Die Volumina von Gas bzw. Gas + Kondensat können direkt an der Messkapillare in cm^3 abgelesen werden.

Bei der Aufnahme der Messpunkte ist weiterhin zu beachten, dass nach jedem Kompressionsschritt ein Temperatenausgleich zwischen Gastemperatur und Wassertemperatur abzuwarten ist. Dies erkennt man an einer konstanten Druckanzeige. Besonders im Bereich des Phasenübergangs kommt es zunächst zu einer erhöhten Druckanzeige, die jedoch nach ca. 10 Sekunden auf einen stabilen Wert abgesunken ist.

Die Dampfdruckkurve von SF_6 erhält man, indem man die Werte der Sättigungsdampfdrücke (horizontale Abschnitte der Isothermen) über den zugehörigen Temperaturwerten aufträgt. Um den Anstieg dp_s/dT der Dampfdruckkurve $p_s(T)$ zu ermitteln, sollte diese zunächst durch eine (polynomische) Trendkurve aus den vorliegenden Messpunkten dargestellt werden. Der analytische Ausdruck dieser Trendkurve erlaubt daraufhin die erforderliche Differentiation. Die zur Berechnung der Umwandlungswärme von SF_6 benötigte Differenz ($V_g - V_{fl}$) ergibt sich jeweils aus dem horizontalen Abschnitt der im Clapeyron-Diagramm dargestellten Isotherme.

Ein **maximaler Druckwert von 5 MPa** darf keineswegs überschritten werden, da sonst Bruchgefahr besteht. Hierauf ist besonders bei weitgehend abgeschlossener Verflüssigung zu achten, da dann der Druck bei Kompression sehr schnell ansteigt!

Es ist darauf zu achten, dass die volumenkalibrierte Kapillare stets vollständig mit Wasser umgeben sein muss. Eine **maximale Temperatur von 55 °C** darf niemals überschritten werden!

Nach jeder Messreihe (auch bei Beendigung des Versuches) ist der Quecksilberkolben auf die **Marke $V = 4 \text{ cm}^3$** einzustellen!