

# 220 – Reale Gase

## 1. Aufgaben

- 1.1 Nehmen Sie ein Isothermennetz für Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) auf! Bestimmen Sie daraus grafisch die kritischen Daten  $p_k$  und  $V_k$  ! Berechnen Sie die Konstanten  $a$  und  $b$  der Van-der-Waals-Gleichung sowie die Stoffmenge  $n$ !
- 1.2 Beschreiben Sie die Vorgänge, die bei der Verflüssigung des Gases sowie in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes zu beobachten sind!

## 2. Grundlagen

### Stichworte:

ideales Gas, reales Gas, Eigenvolumen, Kohäsionsdruck, Van-der-Waals-Kräfte,  $p$ - $V$ -Diagramm, Maxwell-Gerade, kritischer Punkt

### 2.1 Zustandsgleichung nach Van der Waals

Um einen Zugang zum Verhalten realer Gase zu finden, gehen wir vom einfacheren Fall, dem idealen Gas aus. Die Zustandsgleichung des idealen Gases lautet:

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

bzw. bezogen auf 1 Mol

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (2)$$

( $p$  ... Druck,  $V$  ... Volumen,  $V_m$  ... Molvolumen,  $n$  ... Stoffmenge,  $R$  ... Gaskonstante,  $T$  ... Temperatur).

Das Modell „ideales Gas“ betrachtet die Moleküle als Punktmassen ohne eigenes Volumen und sieht die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen als elastische Stöße an (vorhandene Anziehungskräfte (Kohäsion) werden vernachlässigt).

Diese Vereinfachungen sind gerechtfertigt, solange sich das Gas weit entfernt vom Kondensationspunkt befindet (z.B. Luft bei Zimmertemperatur und normalem Atmosphärendruck). Anderenfalls müssen an den entsprechenden Stellen der Zustandsgleichung Korrekturen vorgenommen werden. So erhält man aus Gl. 2 die Zustandsgleichung nach Van der Waals:

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

Die Korrekturen  $a / V_m^2$  und  $b$  berücksichtigen den Kohäsionsdruck und das Eigenvolumen der Moleküle. Die Konstanten  $a$  und  $b$  sind in Tabellen erfasst. Sie betragen für Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>):

$$a = 0.78 \text{ N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Zustandsgleichung nach Van der Waals ist eine Näherung. Da sie mit nur zwei Konstanten auskommt, ist sie vergleichsweise einfach und wird daher oft verwendet.

## 2.2 p-V-Diagramm für reale Gase

Eine anschauliche Vorstellung vom Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$  und  $T$  erhält man durch das Zeichnen von Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm (Bild 1). Bemerkenswert ist die Isotherme der kritischen Temperatur  $T_k$ . Für alle Temperaturen kleiner als  $T_k$  (z.B.  $T_1$ ) existiert ein waagerechter Bereich (Maxwell-Gerade). Er bezeichnet den Phasenübergang gasförmig/flüssig. Für  $T = T_k$  ist dieser Bereich in einem Punkt entartet (kritischer Punkt). Für Temperaturen größer als  $T_k$  (z.B.  $T_2$ ) ist keine Verflüssigung selbst bei noch so hohen Drücken möglich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nähern sich die Isothermen denen des idealen Gases ( $T_3$ ).

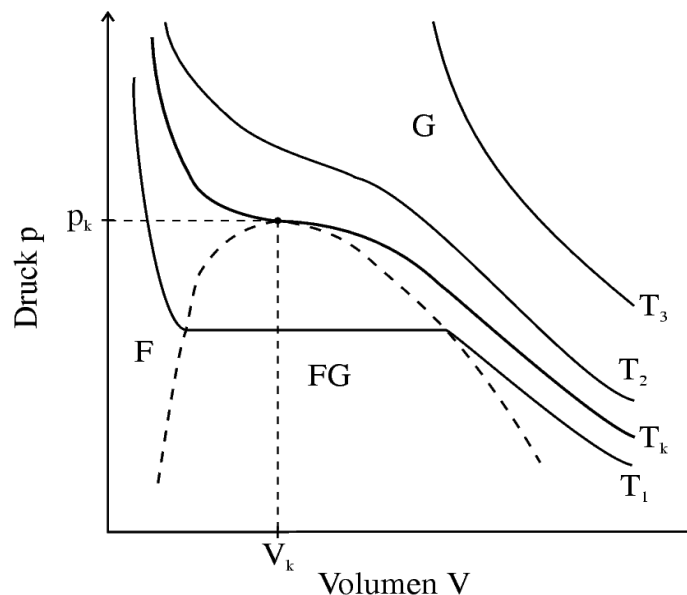


Bild 1:  $p$ - $V$ -Diagramm eines realen Gases mit Isothermen und kritischem Punkt.

Man kann im Diagramm (Bild 1) drei Gebiete unterscheiden:

- FG.. Flüssigkeit + Dampf: innerhalb der gestrichelten Umrahmung
- F... reine Flüssigkeit: unterhalb von  $T_k$  und links außerhalb des gestrichelten Feldes
- G... reines Gas: oberhalb von  $T_k$  sowie rechts außerhalb des gestrichelten Feldes.

Der kritische Punkt mit den kritischen Werten  $T_k$ ,  $p_k$  und dem kritischen Molvolumen  $V_{m,k}$  ( $= V_k / n$ ) ist für jeden Stoff eine charakteristische Größe. Seine Lage kann durch Aufnahme der Isothermen bestimmt werden.

### 2.3 Bestimmung der Konstanten $a$ und $b$ und der Stoffmenge $n$

Da der kritische Punkt durch eine horizontale Wendetangente gekennzeichnet ist, sind an dieser Stelle die erste und zweite Ableitung

$$\frac{\partial p}{\partial V} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$$

gleich Null. Das eröffnet die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen den kritischen Werten und den Koeffizienten der Van-der-Waals-Gleichung herzustellen. Man erhält aus Gl. 3:

$$a = \frac{27 \cdot R^2 \cdot T_k^2}{64 \cdot p_k} \quad (4)$$

$$b = \frac{R \cdot T_k}{8 \cdot p_k} \quad (5)$$

Die Stoffmenge  $n$  errechnet sich aus dem grafisch ermittelten Wert für  $V_k$  und dem bekannten kritischen Molvolumen  $V_{m,k} = 197 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $\text{SF}_6$ ) über Gl.6

$$n = V_k / V_{m,k} \quad (6).$$

Auch eine Bestimmung aus dem geschätzten Minimalvolumen ist möglich (vgl. Anhang 4.2).

### 2.4 Kritischer Punkt

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 Dichte  $\rho$  beider Aggregatzustände. Unter normalen Bedingungen liegt das Dichteverhältnis  $\rho_{\text{Gas}}/\rho_{\text{Flüssigkeit}}$  in der Größenordnung 1:1000. Am kritischen Punkt sind beide Dichten gleich. Dieser außergewöhnliche Sachverhalt hat eine ganze Reihe interessanter Effekte zur Folge, von denen sich einige im Experiment durch Änderung von Temperatur und Volumen in kleinen Schritten in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes zeigen lassen. Für die Beobachtung sind insbesondere das Verhältnis der Anteile Flüssigkeit/Gas, die Sichtbarkeit der Grenzfläche sowie das Auftreten von Nebel, Schlieren u.ä. interessant.

Detaillierte Hinweise zu Volumen- und Temperatureinstellungen finden Sie in den Abschnitten 3.2 und 3.3.

## 2.5 Sättigungsdampfdruck und $p$ - $T$ -Diagramm

Der horizontale Bereich einer Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm bezeichnet den Phasenübergang flüssig/gasförmig, d.h. einen Zustand, wo Flüssigkeit und Dampf nebeneinander existieren. Im Gleichgewichtsfall herrscht im gesamten Bereich der Koexistenz beider Phasen ein konstanter Druck. Diesen nennt man Sättigungsdampfdruck  $p_D$ . Er ist von der Temperatur und vom jeweiligen Stoff abhängig. Die grafische Darstellung des Sättigungsdampfdrucks  $p_D$  über der jeweiligen Temperatur ist die Dampfdruckkurve (Phasengrenzkurve zwischen Flüssigkeit und Gas im  $p$ - $T$ -Diagramm, Bild 2; vgl. dazu auch Versuch 204 „Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme“).

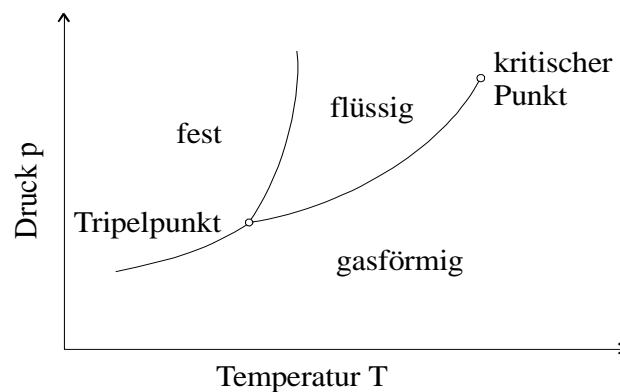


Bild 2:  $p$ - $T$ -Diagramm.

## 3. Versuchsdurchführung

### 3.1 Aufbau und Funktion der Messapparatur

Die zu untersuchende Substanz befindet sich im Inneren einer Druckkammer aus dickwandigem Glas (Bild 3). Umschlossen wird diese von einem Wasserbad, in welchem über einen außen angeschlossenen Thermostaten die gewünschte Temperatur eingestellt wird. Der Wassermantel dient gleichzeitig als Schutz bei einer möglichen Zerstörung des Druckgefäßes.

Die Erzeugung des Druckes erfolgt dadurch, dass in der Kammer befindliches Quecksilber durch Drehen eines Handrades nach oben gepresst wird und damit das restliche Volumen verkleinert.

Die Größe des Volumens kann direkt an einer Skala abgelesen werden. Die Messung des Druckes geschieht mit einem angeschlossenen Manometer. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermometer im Wasserbad.

Nach jeder Änderung von Druck, Volumen und Temperatur ist mit der Messung so lange zu warten, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Weitere Hinweise finden Sie im Anhang bzw. am Versuchsplatz.

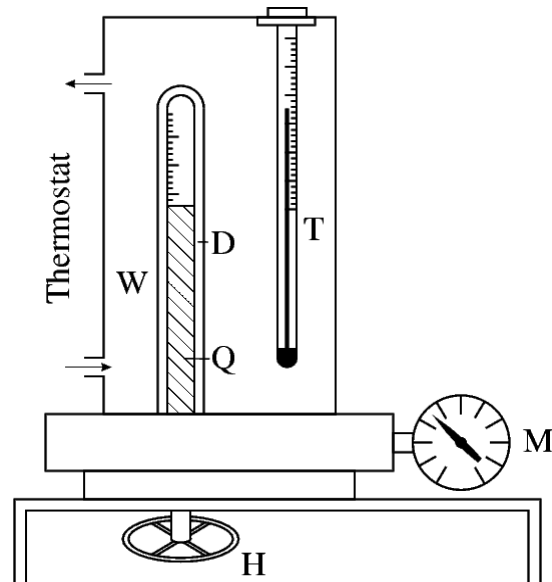


Bild 3: Messapparatur bestehend aus:

T... Thermometer,	D... Druckkammer,
W... Wasserbad,	Q... Quecksilber,
M... Manometer,	H... Handrad zur Druckeinstellung.

### 3.2 Isothermennetz

Die kritische Temperatur  $T_k = 45.5^\circ\text{C}$  ist vorgegeben. Es sind folgende Messungen durchzuführen:

- erste **Isotherme** bei ca.  $25^\circ\text{C}$  aufnehmen (von  $V = 3.5 \text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen; anfangs in  $0.5 \text{ cm}^3$ -Schritten; auf der Maxwell-Geraden (insbesondere an deren Rändern) Messpunkte enger wählen)
- an beiden Versuchsplätzen **Heizen bis  $40^\circ\text{C}$** ; dabei **Beobachtungen** (vgl. Anhang 4.1) durchführen
- für ca.  **$40^\circ\text{C}$ ,  $44^\circ\text{C}$  und  $46^\circ\text{C}$  Isothermen** im Bereich der Maxwell-Geraden aufnehmen (von  $V \approx 1.0 \text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen in  $0.1 \text{ cm}^3$ -Schritten) mit dem Ziel, den kritischen Druck und die Größe des kritischen Volumens (wichtig für die folgenden Experimente) zu bestimmen.
- **Isotherme** für ca.  $50^\circ\text{C}$  aufnehmen (von  $V = 3.5 \text{ cm}^3$  bis zum Minimalvolumen).

Zeichnen Sie die Isothermen in ein  $p$ - $V$ -Diagramm (geeigneter Maßstab)! Markieren Sie den Bereich der Maxwell-Geraden wie in Bild 1! Bestimmen Sie daraus grafisch die Lage des kritischen Punktes (Genauigkeit  $\Delta V_k$ ,  $\Delta p_k$  abschätzen)! Berechnen Sie aus  $p_k$  die Konstanten  $a$  und  $b$  (Gl. 4 und 5) sowie aus  $V_k$  die Stoffmenge in der Apparatur (Gl.6)!

### 3.3 Beobachtungen am kritischen Punkt

Bei der Suche nach typischen Effekten in der Nähe des kritischen Punkts ist ein gewisses Maß an Kreativität gefragt. Wichtig ist es, sich vorab eine Vorstellung von der ungefähren Lage des kritischen Punkts (insbesondere von  $V_k$ ) zu verschaffen.

Die Sichtbarkeit der Flüssigkeitsoberfläche ist in der Nähe des kritischen Punktes naturgemäß sehr schlecht. Versuchen Sie durch geschicktes Experimentieren die Vorgänge bis nahe an das völlige Verschwinden zu verfolgen!

Im Protokoll sind die Beobachtungen kurz zu beschreiben, ggf. zu skizzieren und zu deuten.

## 4. Anhang

### 4.1 Hinweise, Tipps und Tricks

#### Temperaturerhöhung von 25° auf 40°C:

Stellen Sie an beiden Plätzen unterschiedliche Volumina ein, so dass einmal etwa 10% flüssige Phase und am anderen Platz ca. 95% Flüssigkeit (vgl. Skizze am Versuchsplatz) vorliegen. Beobachten Sie die Veränderungen beim Aufheizen! Im ersten Fall wird die Flüssigkeit weniger (logisch: sie wird erwärmt), im zweiten Fall wird sie mehr (anhand des  $p$ - $V$ -Diagramms nicht unerwartet, aber doch irgendwie unlogisch). Woran könnte es liegen?

linker Platz: bei  $V = 0.6 \text{ cm}^3 \rightarrow$  Abnahme der Flüssigkeit (vgl. Bild 4 a)

rechter Platz: bei  $V = 0.3 \text{ cm}^3 \rightarrow$  Zunahme der Flüssigkeit (vgl. Bild 4 b)

Erklärung ! Was passiert in beiden Fällen?

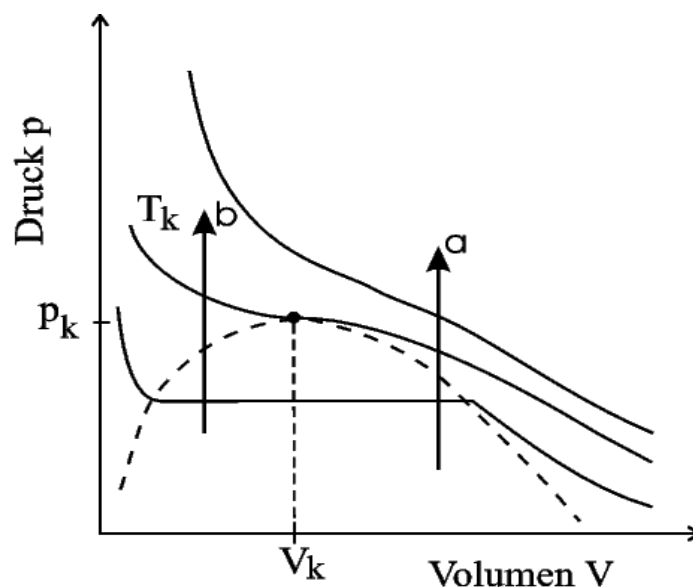


Bild 4: Temperaturerhöhung

a) oberhalb von  $V_k \rightarrow$  Übergang in das Gebiet G (reines Gas)

b) unterhalb von  $V_k \rightarrow$  Übergang in das Gebiet F (reine Flüssigkeit).

Druckstöße bei Volumenveränderung:

Schnelle Volumenänderungen bei guter Isolation (dickwandiges Glasrohr) führen zu adiabatischer Kompression bzw. Expansion (vgl. Versuch 205) und damit zur Erwärmung/Abkühlung des Gases plus entsprechender Druckänderung. Nach Temperaturlausgleich stellt sich dann der „richtige“ Druck ein. Für die Aufnahme der Isothermen ist das lästig, für unsere Beobachtungen nahe des kritischen Punktes aber interessant, weil man so schnell von einer Isothermen zur anderen wechseln kann. Versuchen Sie einmal, die Größe der Temperaturänderung bei solch einem Druckstoß abzuschätzen.

Randpunkte der Maxwell-Geraden:

Da es auf Grund des Vorhergesagten schwierig ist (lange dauert), eine halbwegs waagerechte Maxwell-Gerade aufzunehmen, ist es sinnvoll, vor allem die beiden Randpunkte genau zu vermessen. Hat man diese gut getroffen, dann einfach mit einer Geraden verbinden und fertig.

Beobachtungen am kritischen Punkt:

Dieser Aufgabenteil ist als „Spielversuch“ gedacht. Bei Temperaturen im Bereich 44...46°C können durch kleine ruckartige Volumenveränderungen verschiedene Effekte erzeugt werden, die nach Möglichkeit zu deuten sind. Folgende Punkte sind dabei wichtig:

- ähnliche Dichte → kaum Brechzahlunterschied → kaum Reflexion → schlechte Sichtbarkeit der Grenzfläche,
- ähnliche Dichte → fehlende Oberflächenspannung → veränderte Tropfen- bzw. Blasenbildung → „wabernde“ Nebel, Schlieren etc.,
- Verdampfungswärme geht am kritischen Punkt gegen Null → Phasenübergang benötigt nahezu keine Energie

Fehlerangaben für a, b und n:

Hier sollte man sich nicht zu viele Gedanken machen:  $p_k$  wird geschätzt,  $\Delta p_k$  ebenfalls, und aus den Gleichungen für  $a$  und  $b$  ergibt sich sofort:  $\Delta a/a = \Delta b/b = \Delta p_k/p_k$ . Ähnliches gilt für die Berechnung der Stoffmenge aus  $V_k$ .

4.2 Ein paar Gedanken zum Zusammenhang zwischen  $V_{m,k}$  und  $b$  und dem Minimal-Volumen

Während der kritische Druck  $p_k$  im Isothermennetz direkt abgelesen werden kann, steckt in  $V_{m,k}$  noch die Stoffmenge  $n$ . Da für  $\text{SF}_6$  das kritische Molvolumen bekannt ist, nutzen wir Gl.6, um  $n$  zu berechnen. Eine weitere Möglichkeit bietet die aus  $p_k$  ermittelte Konstante  $b$ . Die Größe  $b$  steht für das Eigenvolumen der Moleküle und zwar bezogen auf ein Mol, also ca.  $6 \cdot 10^{23}$  Moleküle. Dieses beträgt für  $\text{SF}_6$  etwa  $87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$  (vgl. Abschnitt 2.1) also ca.  $87 \text{ cm}^3$  (pro Mol). Im Isothermennetz fällt auf, dass ein „Minimalvolumen“  $V_{\min}$  des (verflüssigten) Gases existiert, bei dem quasi alle Moleküle „aneinanderstoßen“ (noch enger zusammen geht nicht). Dieses entspricht in etwa  $b$ , allerdings für die hier konkret vorhandene Stoffmenge. Wenn es uns also gelingt, dieses  $V_{\min}$  möglichst genau zu bestimmen, lässt sich auch daraus  $n$  berechnen ( $n = V_{\min}/b$ ).

Interessant ist, dass nach der Theorie für van-der-Waals-Gase gelten soll:  $V_{m,k} = 3 \cdot b$ . Das ist bei uns nicht der Fall, da hier der sogenannte „kritische Koeffizient“ mit hineinspielt, der bei  $\text{SF}_6$  größer ist als der Idealwert  $8/3$  (dazu bitte bei Interesse die Literatur bzw. Suchmaschinen befragen).

#### 4.3 Warum gibt es eigentlich den kritischen Punkt?

Betrachtet man die molekularen Abläufe unterhalb des kritischen Punktes, so hat man auf der einen Seite die Van-der-Waals-Kräfte (bzw. Dipole oder Wasserstoffbrücken), die eine Anziehung hervorrufen und andererseits als Gegenspieler die kinetische Energie der Teilchen, die die Anziehungskraft zu überwinden trachtet. Die kinetische Energie ist temperaturabhängig, die Anziehungskräfte sind abstandsabhängig. Man erreicht also die Verflüssigung eines Gases entweder durch Abkühlung oder durch Zusammendrücken. Letzteres geht allerdings nicht beliebig weit, weil bei sehr kleinen Abständen eine neue Kraft ins Spiel kommt: die Abstoßung der Elektronenhüllen. Es existiert also ein Teilchenabstand, bei dem die Anziehungskraft maximal wird (vgl. "Lennard-Jones-Potential"). Ist die Temperatur so groß, dass die Abstoßung der Teilchen aufgrund ihrer kinetischen Energie größer ist als diese maximale Anziehungskraft, so ist eine Verflüssigung nicht mehr möglich. Zwar hat das Gas dann trotzdem eine Dichte, die der einer Flüssigkeit unter normalen Bedingungen entspräche (es gibt dafür den technischen Begriff „Fluid“), es ist aber immer noch ein Gas mit frei beweglichen Molekülen.

#### 4.4 Anwendung überkritischer Fluide

Der letzte Satz in 4.3. impliziert sofort eine mögliche Anwendung überkritischer Fluide, nämlich die als ungewöhnliche Lösungsmittel für besondere Zwecke. Um irgendetwas zu lösen braucht man „aggressive“ Moleküle und davon möglichst viele sowie die Möglichkeit, dass diese gut an den Ort des Geschehens herankommen. Eine normale Flüssigkeit (z.B. Wasser) besitzt diese vielen Moleküle, ist aber aufgrund bestimmter Eigenschaften wie Oberflächenspannung, Kapillarität etc. in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt (deswegen Zugabe von Tensiden zum Spülen und Wäschewaschen). Ein Gas besitzt die gewünschte Beweglichkeit, hat aber eine deutlich geringere Moleküldichte. Überkritische Fluide kombinieren beide Eigenschaften, sie haben viele (hohe Dichte) und sehr bewegliche Teilchen. Technische Anwendung findet dies z.B. bei der Entkoffeinierung von Kaffee durch überkritisches  $\text{CO}_2$  und der Lösung von Quarzsand in  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließender Quarzkristallzüchtung.

#### 4.5. Astrophysikalische Relevanz

Um den Aufbau und die Entwicklung astronomischer Objekte (z.B. Sterne, Braune Zwerge, Planeten und deren Atmosphären) zu verstehen, ist das Erstellen der richtigen thermodynamischen Zustandsgleichungen der „Dreh- und Angelpunkt“. Gegenüber unserer Alltagserfahrung treffen wir im Weltall die Materie oftmals in Extremzuständen an (kalt und verdünnt oder heiß und dicht). Der innere Aufbau von Sternen sowie Gas- und Eisplaneten entzieht sich unseren direkten Beobachtungsmöglichkeiten. Es ist aber davon auszugehen, daß sich in großen Teilen der inneren Struktur die Zustandsparameter weit oberhalb der kritischen Punkte der einzelnen chemischen Komponenten befinden. Aus Erkenntnissen zum Thema „Überkritische Fluide“ lässt sich dann z.B. berechnen, welche Art des Energietransportes in Himmelskörpern in welcher Tiefe dominiert (z.B. Sonne: Strahlungszonen und Konvektionszonen) oder der Frage nachgehen, ob Gas- und Eisplaneten eine Art „Oberfläche“ mit einem Phasenübergang besitzen. Die chemische Zusammensetzung der oberen Atmosphärenbereiche kann durch Spektroskopie ermittelt werden, aber eine fundierte Theorie zur Berechnung realistischer Aggregatzustände (z.B. von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) ist derzeit noch aktueller internationaler Forschungsgegenstand. Die Berechnung von Atmosphärenmodellen ist auch für die Suche nach Leben auf anderen Himmelskörpern (Monden im Sonnensystem, Exoplaneten) interessant.