

Die Zustandsgleichung realer Gase

Grolik Benno, Kopp Joachim

2. Januar 2003

1 Grundlagen des Versuchs

Der Zustand eines idealen Gases wird durch die drei elementaren Zustandsgrößen Druck p , Temperatur T und Volumen V vollständig beschrieben. Die allgemeine Gasgleichung

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

stellt zwischen diesen Größen eine Beziehung über die allgemeine Gaskonstante R und die molare Menge des Gases her. Allerdings trifft sie nur für Gase zu, bei denen das Eigenvolumen der Gasteilchen sowie deren gegenseitige Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.

Da dies für die meisten in der Realität vorkommenden Gase nicht der Fall ist, benötigt man eine Gleichung, die entsprechende Korrekturterme enthält. Dies ist die Zustandsgleichung des realen Gases, die sogenannte van-der-Waals-Gleichung. Sie lautet

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

Der Ausdruck $(n/V)^2 \cdot a$ wird Binnendruck genannt. Durch die stoffspezifische Konstante a fließen über diesen Term die Wechselwirkungskräfte der Gasteilchen untereinander ein. Der Ausdruck nb beschreibt das Eigenvolumen der Gasteilchen.

Allerdings gilt auch diese Gleichung nur in den Bereichen, in denen keine Phasenübergänge stattfinden. Im Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit liefert sie z.B. keine korrekten Vorhersagen über den Zustand der Substanz. Bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten wurde die Zustandsgleichung des realen Gases experimentell bestätigt, aber auch ihre Grenzen aufgezeigt.

2 Aufnahme und Auswertung eines p - V -Diagramms

2.1 Vorgehensweise

Zunächst wurde für verschiedene Temperaturen der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen einer festen Menge Schwefelhexafluorid SF_6 untersucht. Die erhaltenen p - V -Kurven befinden sich auf dem beigefügten Bogen Millimeterpapier.

Bei einigen Messpunkten sind auch Fehlerbalken eingezeichnet. Es wurde angenommen, dass die Volumenmessung mit einem Fehler von ± 0.05 ml behaftet war, da dies die Skalengenauigkeit am Gaskolbens war. Für die Druckmessung ist der systematische Fehler des Manometers ausschlaggebend, der nach Herstellerangaben bis zu ± 0.6 bar betragen kann. Die Temperaturmessung schließlich ist auf $\pm 0.3^\circ\text{C}$ genau. Dieser Fehler setzt sich zusammen aus der Ablesegenauigkeit des Thermometers von 0.1° und Temperaturschwankungen, die wohl hauptsächlich durch Wärmeaustausch mit der Umgebung zustande kamen.

2.2 Interpretation der Ergebnisse und Fehlerquellen

Man sieht an den Kurven, dass sich das Gas für hohe Temperaturen (50°C) bzw. geringe Drücke annähernd wie ein ideales Gas verhält und entsprechend Gleichung (1) p und V indirekt proportional sind.

Die Abweichungen im oberen Druckbereich werden zunächst noch recht gut durch Gleichung (2) — die Gleichung des realen Gases — beschrieben. Innerhalb des grün umrandeten Bereichs treten jedoch große Abweichungen auf, die durch eine Verflüssigung des Gases zu erklären sind. In diesem Bereich verlaufen die Kurven annähernd waagrecht, da die aufgenommen bzw. abgegebene Energie erst dann wieder Volumenarbeit gegen den äußeren Druck verrichten kann, wenn die Substanz vollständig verdampft bzw. kondensiert ist.

Dass die Kurven innerhalb des grün umrandeten Bereichs nicht exakt waagrecht sind, liegt hauptsächlich daran, dass man nicht nach den Messung abwarten konnte, bis sich System wieder vollständig im Gleichgewicht befindet, da dies zu lange gedauert hätte.

Jede Isotherme wurde bei ansteigendem Druck (im Diagramm als raufbezeichnet) und bei absteigendem Druck (runter) durchfahren. Besonders auffällig ist dabei, dass im Koexistenzbereich von Flüssigkeit und Gas die bei steigendem Druck gemessenen Werte grundsätzlich über denen bei fallendem Druck liegen. Auch die im Diagramm blau markierten Punkte, an denen die Verflüssigung jeweils anfang bzw. aufhörte liegen bei absteigendem Druck weiter rechts als bei ansteigendem.

Diese Phänomene kann man ebenfalls dadurch erklären, dass das Gas nicht ausreichend Zeit zur Ausbildung des Gleichgewichtszustands hatte. Beispielsweise war im Koexistenzbereich bereits bei Vergrößerung des Volumens um nur 0.1 ml auch nach einigen Minuten noch das Aufsteigen von Gasbläschen in der flüssigen Phase zu beobachten.

Da bei Verdampfen und Kondensieren ein großer Energieumsatz stattfindet dauert es offenbar sehr lange, bis das Gas wieder mit dem umgebenden Wärmebad im thermischen Gleichgewicht ist. Vergrößert man z.B. das Volumen geringfügig, so verdampft ein Teil der Flüssigkeit sofort und entzieht dabei der Umgebung die Verdampfungswärme. Das System kühlt sich etwas ab, der Druck sinkt zunächst. Erst nach einiger Zeit stellt sich wieder ein Temperaturnausgleich mit dem Wärmebad ein.

2.3 Der kritische Punkt

Oberhalb der sog. kritischen Temperatur ist auch bei noch so großem Druck keine Verflüssigung des Gases mehr möglich. Anders ausgedrückt heißt das, unter diesen Bedingungen sind flüssige und gasförmige Phase nicht mehr unterscheidbar.

Im vorliegenden Experiment wurde dieses Phänomen bei einer Temperatur von ca. $T_k = 45.5^\circ\text{C}$ beobachtet. Die entsprechende Isotherme berührt gerade den höchsten Punkt des im Diagramm grün markierten Koexistenzbereichs. Aus der Zeichnung ergibt sich ein kritische Druck von $p_k = 38.4$ bar und ein kritisches Volumen von $V_k = 0.65$ ml.

Diese Werte stimmen trotz der relativ fehleranfälligen grafischen Bestimmung sehr gut mit den Literaturwerten von $T_k = 45.56^\circ\text{C}$ und $p_k = 38.19$ bar überein.

3 Berechnung der Konstanten a und b für SF_6

Aus den Messwerten können auch die Konstanten a und b in der van-der-Waals-Gleichung (2) bestimmt werden. Am einfachsten geht das, wenn man ausnutzt, dass die kritische Isotherme im kritischen Punkt einen Sattelpunkt hat, d.h. dass die ersten beiden Ableitungen des Drucks nach der Zeit verschwinden.

Aus der van-der-Waals-Gleichung erhält man

$$\begin{aligned}(p + \left(\frac{n}{V}\right)^2 a)(V - nb) &= nRT \\ p &= \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{n}{V}\right)^2 a \\ \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} &= -\frac{2nRT}{(V - nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4}\end{aligned}$$

Setzt man nun die beiden Ableitungen 0, löst die erhaltenen Gleichungen nach a auf und setzt sie gleich, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{V_k^3 nRT_k}{2n^2(V_k - nb)^2} &= \frac{V_k^4 RT_k}{3n(V_k - nb)^3} \\ \frac{2}{3}V_k &= V_k - nb \\ b &= \frac{1}{3n}V_k = 8.93 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Setzt man dies in eine der Gleichungen für a ein, so erhält man z.B.

$$a = \frac{V_k^3 nRT_k}{2n^2(V_k - nb)^2} = 0.80$$

Will man in in der van-der-Waals-Gleichung statt mit der molaren Menge n mit der

Teilchenzahl N rechnen, so müssen a und b entsprechend umgerechnet werden:

$$a_{\text{Teilchen}} = \frac{a}{N_A^2} = 2.2 \cdot 10^{-48}$$

$$b_{\text{Teilchen}} = \frac{b}{N_A} = 1.48 \cdot 10^{-28}$$

Physikalisch gibt b_{Teilchen} das ungefähre Volumen eines Teilchens an, während der Ausdruck a/V^2 den Druck angibt, den ein Gasteilchen durch die Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn erfährt.

4 Bestimmung der Gasmenge

Um die molare Menge des im Experiment vorhanden SF_6 -Gases zu bestimmen wurde bei jeweils fester Temperatur und festem Druck zwei Messreihen für das Gasvolumen aufgenommen. Die Temperatur und der Druck waren dabei mit $T = 55^\circ\text{C}$, $p = 20$ bar bzw. $p = 25$ bar so gewählt, dass das Verhalten des Gases durch die allgemeine Gasgleichung 1 ausreichend genau beschrieben wird.

Nach der Formel $n = \frac{pV}{RT}$ ergibt sich die über beide Messreihen gemittelte Gasmenge zu $n = 2.427 \pm 0.0723$ mmol.

Der Fehler ergibt sich dabei folgendermaßen: Für p nimmt man den Messgerätefehler von 0.6 bar (Herstellerangabe) an und für T eine Abweichung von 0.3°C (Ungenauigkeit des Thermometers und Temperaturschwankungen durch Wärmeaustausch mit der Umgebung). Da das Volumen mehrmals gemessen wurde, erhält man seinen Fehler aus der Standardabweichung der Messwerte, multipliziert mit dem Faktor der Studentfunktion.

Da die systematischen Fehler der Druck- und Temperaturmessung überwiegen, ist die Annahme einer linearen Fehlerfortpflanzung sinnvoll. Demnach erhält man Δn nach folgender Formel:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \Delta V \cdot \frac{\partial n}{\partial V} + \Delta T \cdot \frac{\partial n}{\partial T} + \Delta p \cdot \frac{\partial n}{\partial p} \\ &= \Delta V \cdot \frac{p}{RT} + \Delta T \cdot \frac{pV}{RT^2} + \Delta p \cdot \frac{V}{RT} \end{aligned}$$

Diese Rechnung wurde für beide Messreihen getrennt ausgeführt. Der oben angegebene Wert für Δn ist der Mittelwert der beiden Ergebnisse.

5 Dampfdruckkurve und Verdampfungsenthalpie

Wie im Experiment gesehen, ändert sich im Koexistenzbereich von fester und flüssiger Phase der Gasdruck nicht. Dieser sogenannte Dampfdruck ist damit nur noch von der Temperatur abhängig. Als funktionalen Zusammenhang zwischen den beiden Größen kann man die Dampfdruckkurve

$$p_{\text{Dampf}}(T) = P_0 e^{-\frac{L}{RT}} \quad (3)$$

herleiten. Dabei bedeutet L die molare Verdampfungsenthalpie des Gases.

Abbildung 1 zeigt die Dampfdruckkurve $p(T)$ für SF_6 , die aus den Versuchsergebnissen gewonnen wurde. Bei ca. 45°C endet die Kurve, da dort der kritische Punkt erreicht wird und es daher keine Phasenübergänge mehr gibt

Das Diagramm in Abbildung 2 hat einen logarithmischen Maßstab. Dort ist $\ln p$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Steigung der Geraden entspricht somit dem konstanten Faktor $-L/R$ im Exponenten von Gleichung (3). Also kann man aus dieser Grafik die Verdampfungsenthalpie bestimmen. Mit einer Steigung von $-L/R = -2196$ erhält man:

$$L = 18,26\text{kJ/mol}$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich um ca. 20 % vom Literaturwert $23,34\text{kJ/mol}$. Der relativ große Fehler ist auf die fehleranfällige Bestimmung der Dampfdruckkurve aus dem p - V -Diagramm sowie auf die prinzipielle Ungenauigkeit einer grafischen Auswertung zurückzuführen.

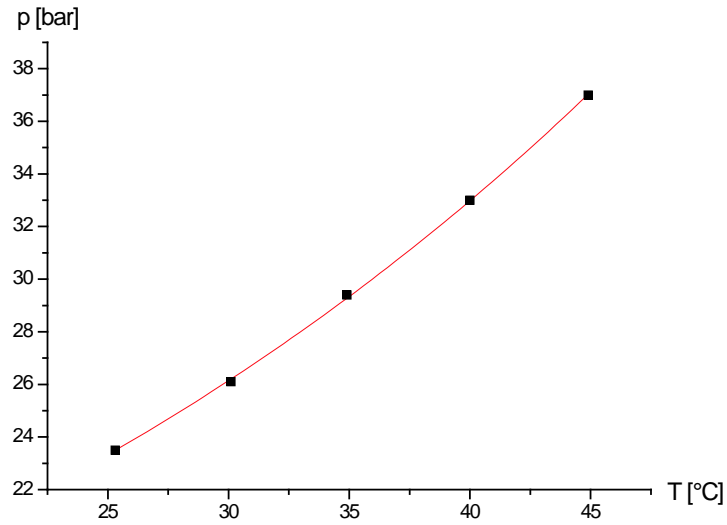


Abbildung 1: Die Dampfdruckkurve, die aus den vorliegenden Messwerten gewonnen wurde

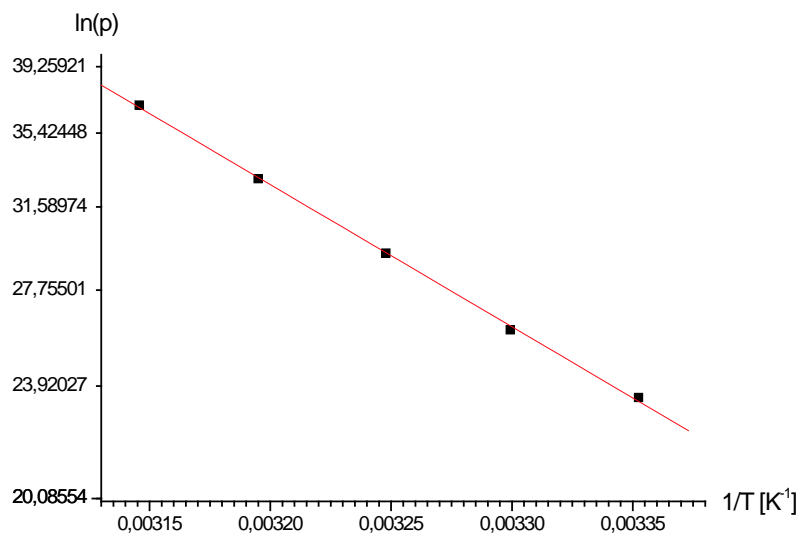


Abbildung 2: Logarithmische Darstellung der Dampfdruckkurve. Die Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ erlaubt die grafische Bestimmung der Verdampfungsenthalpie L .