

Versuchsanleitung W 9 : Reales Gas

1 Einleitung

Technische Gasprozesse zum Beispiel in Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen sind meist recht komplex, können aber durch spezielle Zustandsänderungen eines idealen Gases angenähert werden. Bei hohen Drücken oder in der Nähe von Phasenumwandlungen ist jedoch die Zustandsgleichung für das ideale Gas nicht mehr gültig.

Zur Beschreibung des realen Gases hat der niederländische Physiker JAN DIERIK VAN DER WAALS (1837-1923) wissenschaftlich begründete Korrekturen an der Zustandsgleichung für das ideale Gas angebracht und so die nach ihm benannte VAN DER WAALS-Gleichung aufgestellt. Diese Gleichung gibt nicht nur das reale Verhalten des Gases recht gut wieder, sondern sie beinhaltet auch qualitativ die Existenz des Phasenüberganges Gas-Flüssigkeit und das Verhalten von Flüssigkeiten. Die Erkenntnisse über den kritischen Punkt realer Gase sind dabei von prinzipieller Bedeutung für die Verflüssigung von Gasen.

Trotz vieler Versuche, eine verbesserte Zustandsgleichung für das reale Gas zu finden, hat sich die VAN DER WAALS-Gleichung wegen ihrer Einfachheit und der Begrenzung auf zwei Konstanten (a und b) durchgesetzt. VAN DER WAALS erhielt für seine Arbeiten 1910 den Nobelpreis.

Im vorliegenden Versuch wird Schwefelhexafluorid SF_6 eingesetzt. Dieses Gas wird wegen seiner schlechten Ionisierbarkeit in der Hochspannungs- und Starkstromtechnik häufig als Schutzgas in Geräten, z. B. Hochspannungsschaltern verwendet. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit dient SF_6 auch als Füllgas in Isolierglasscheiben.

2 Grundlagen

Für das Modell "ideales Gas" ergibt sich eine einfache Zustandsgleichung, ausgedrückt für eine gegebene Masse des Gases m (in kg) bzw. für eine Stoffmenge n (in mol):

$$p \cdot V = m \cdot R_s \cdot T = n \cdot R_m \cdot T \quad (2-1)$$

Dabei ist R_s die spezifische Gaskonstante (abhängig von der Gasart) und $R_m = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ die molare Gaskonstante, die für 1 Mol eines jeden Gases einen universellen Wert besitzt.

Das ideale Gas ist durch zwei Annahmen definiert:

- zwischen den Molekülen bestehen keine Wechselwirkungskräfte (außer bei elastischen Stößen) und
- die Moleküle besitzen kein Eigenvolumen.

Diese Annahmen sind im realen Fall nur bei hohen Temperaturen und bei niedrigen Drücken erfüllt, also bei ausreichender Verdünnung des Gases.

Abweichungen vom idealen Gas ergeben somit bei hohen Drücken und bei niedrigen Temperaturen und damit insbesondere bei Annäherung an den Übergang zur flüssigen Phase.

J. D. VAN DER WAALS hat ausgehend von der Zustandsgleichung für das ideale Gas Druck und Volumen dementsprechend korrigiert.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen sind zwischenmolekulare Anziehungskräfte, auch VAN DER WAALS-Kräfte genannt, die umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz des Molekülabstandes r abfallen. Da das Volumen proportional zur dritten Potenz des Molekülabstandes ist, gilt somit:

$$F \sim r^{-6} \sim V^{-2}.$$

Die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen vermindern den von einem realen Gas ausgeübten Druck p_{real} im Vergleich zu dem entsprechenden Druck p_{ideal} eines idealen Gases:

$$p_{\text{real}} = p_{\text{ideal}} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (a = \text{Konstante}) \quad (2-2)$$

Das Volumen des realen Gases wird bei Berücksichtigung des Volumens der Moleküle größer im Vergleich zum idealen Gas:

$$V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} + b \cdot n \quad (2-3)$$

Der Faktor b beschreibt das Wechselwirkungsvolumen der Molekülkräfte in einem Mol, das als VAN DER WAALSSches Kovolumen bezeichnet wird. Der Wert b entspricht etwa dem vierfachen Eigenvolumen der Moleküle in einem Mol. Löst man die Gleichungen (2-2) und (2-3) nach den "idealen" Größen auf und setzt diese in die "ideale" Gasgleichung ein, so ergibt sich die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung für das reale Gas:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - n b) = n R_m T \quad (2-4)$$

Dabei sind die VAN DER WAALS-Konstanten a und b gasspezifische Größen.

Das p - V -Diagramm (Bild 1) zeigt den Druck als Funktion des Volumens für verschiedene Temperaturen. Diese Kurven bezeichnet man als Isothermen. In der VAN DER WAALS-Gleichung (2-4) ist der Druck eine Funktion 3. Grades des Volumens. Die VAN DER WAALS-Isothermen weisen daher im allgemeinen Extremwerte und einen Wendepunkt auf.

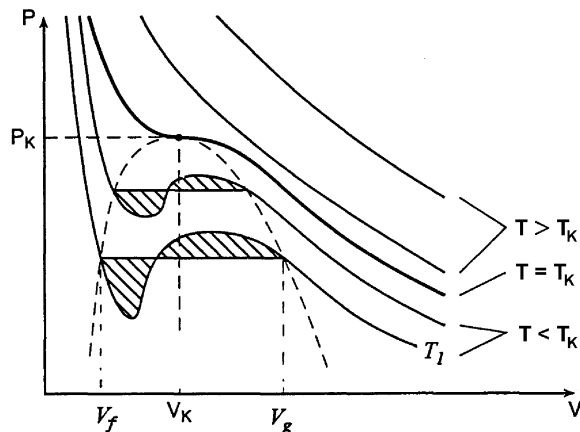


Bild 1 VAN DER WAALS-Isothermen

Es gibt eine Temperatur T_k , die kritische Temperatur, bei der Maximum, Minimum und Wendepunkt der Isothermen zusammenfallen. Diesen Punkt nennt man "kritischen Punkt" und die Isotherme entsprechend "kritische Isotherme". Da der kritische Punkt einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente darstellt, können die drei kritischen Größen des Gases (T_k , p_k , V_k) aus der kritischen Isothermen durch folgende drei Bestimmungsgleichungen berechnet werden:

$$p = f(V)_{V=V_k}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V=V_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{V=V_k} = 0 \quad (2-5)$$

Daraus ergeben sich folgende Gleichungen für die kritischen Größen:

$$T_k = \frac{8a}{27b \cdot R_m}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b \cdot n \quad (2-6)$$

Für Temperaturen $T > T_k$ zeigen die Isothermen einen hyperbelähnlichen Verlauf (ohne Maximum und Minimum), die mit zunehmender Temperatur in die Hyperbeln des idealen Gases übergehen. Die Isothermen für Temperaturen $T < T_k$ enthalten ein Maximum und ein Minimum. Beim Übergang vom Minimum zum Maximum vergrößert sich das Volumen mit zunehmenden Druck. Das widerspricht jedoch jeder experimentellen Erfahrung. Man beobachtet vielmehr, dass bei der isothermen Kompression des Gases ab einem bestimmten Volumen V_g Verflüssigung des Gases eintritt. Bei weiterer Volumenverringerung wird kontinuierlich Gas in Flüssigkeit umgewandelt, bis bei dem Volumen V_f nur noch Flüssigkeit vorliegt. In diesem Zweiphasengebiet verläuft die Isotherme horizontal. Der konstante Druck heißt Dampfdruck der Flüssigkeit. Gas und Flüssigkeit befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Gerade $p = p(T)$ und damit V_g und V_f ergeben sich aus der sog. MAXWELL-Konstruktion. Dazu trägt man die horizontale Gerade so in die VAN DER WAALS-Isotherme ein, dass die beiden Flächenstücke, die von der Isothermen und der Geraden eingeschlossen werden, gleich groß sind. Der Beweis dafür wird meist mit der Betrachtung des Kreisprozesses längs der Geraden $V_f \rightarrow V_g$ und zurück über die VAN DER WAALS-Isotherme geführt. Während eines Umlaufs, der bei konstanter Temperatur erfolgt, kann keine Nutzarbeit gewonnen werden: $W = -\oint p dV = 0$, da nach dem 2. Hauptsatz ein zweiter Wärmebehälter erforderlich wäre. Im Bereich vollständiger Verflüssigung ($V < V_f$) steigt die Isotherme sehr steil an, weil die Flüssigkeit praktisch inkompressibel ist. Das

Geradenstück im Zweiphasengebiet wird mit zunehmender Temperatur immer kürzer, bis sich am kritischen Punkt flüssige und gasförmige Phase nicht mehr unterscheiden. Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Gas auch bei noch so großem Druck nicht mehr verflüssigt werden.

Das p - V -Diagramm eines realen Gases (Bild 2) stellt die Isothermen mit den Existenzbereichen von Gas und Flüssigkeit dar. Verbindet man die Endpunkte V_f und V_g der horizontalen Geraden für die verschiedenen Temperaturen, so ergibt sich eine Grenzkurve, die das Zweiphasengebiet (Koexistenzbereich) umfasst. In diesem Gebiet liegen die beiden Phasen Gas und Flüssigkeit nebeneinander vor. Im Bereich links der Grenzkurve und der kritischen Isothermen tritt nur Flüssigkeit auf, rechts davon existiert nur Gas.

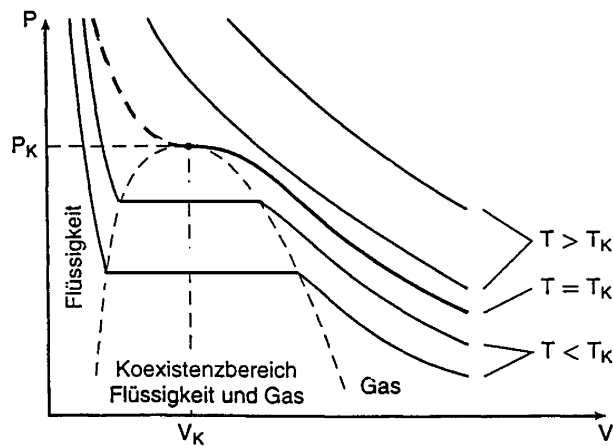


Bild 2 Isothermen mit Existenzbereichen für die verschiedenen Phasen

3 Versuchsanordnung

Realgasgerät

In einer dünnen Messkapillare mit geeichter Volumenskala befindet sich eine bestimmte Menge des Gases Schwefelhexafluorid SF_6 , das durch Quecksilber als Sperrflüssigkeit abgeschlossen ist. Die Druckkammer mit dem Quecksilber bildet ein druckdichtes System. In der Druckkammer kann mit einem Handrad über einen Spindeltrieb ein Kolben bewegt werden. Bei Drehung des Handrades im Uhrzeigersinn ergibt sich ein Kolbenhub, dadurch verkleinert sich das Gasvolumen und der Gasdruck in der Messkapillare steigt an. Der Druck im Gas wird über das Quecksilber auf ein Manometer übertragen und kann dort abgelesen werden.

Die Messkapillare ist von einem Plexiglasrohr umgeben, das von Wasser aus einem Thermostaten durchströmt wird. Mit dem Stellknopf am Thermostaten lässt sich eine bestimmte Temperatur des Gases in der Messkapillare einstellen.

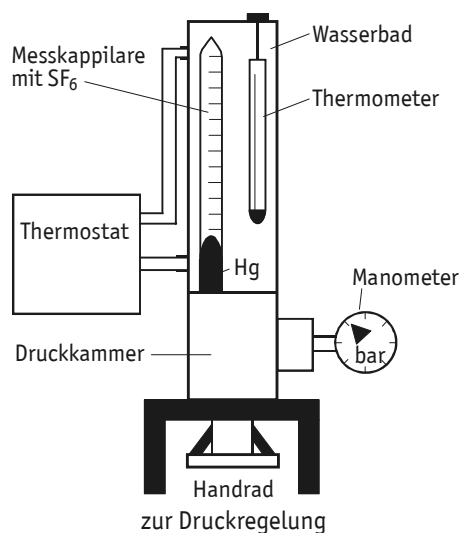


Bild 3 Messapparatur

Druckkammer

Die Druckkammer dient zur visuellen Beobachtung des Phasenüberganges flüssig / gasförmig in der Umgebung des kritischen Punktes von Schwefelhexafluorid. Die Druckkammer aus Stahl (3 cm Durchmesser, 5 cm Länge) ist an den Stirnflächen mit druckfesten Glasfenstern verschlossen und je zur Hälfte mit flüssigem und gasförmigen SF_6 gefüllt. Mit dem Thermostaten erfolgt eine Temperierung der Druckkammer. Beim Aufheizen bzw. Abkühlen lässt sich der Phasenübergang in der Kammer mittels Videokamera und Bildschirm beobachten.

4 Aufgaben

In diesem Abschnitt werden die zu bearbeitenden Aufgaben nur grundsätzlich aufgeführt. Genauere Hinweise zur Versuchsdurchführung befinden sich am Arbeitsplatz.

- 4.1 Aufnahme der Isothermen von Schwefelhexafluorid bei 25 °C und 40 °C.
- 4.2 Bestimmung der Stoffmenge n durch Extrapolation der $(p \cdot V) - V^{-1}$ – Abhängigkeit mittels einer Geraden auf $\frac{1}{V} \rightarrow 0$.
- 4.3 Markierung des Koexistenzgebietes im p - V -Diagramm.
- 4.4 Berechnung von Isothermen für das VAN DER WAALS-Gas bei verschiedenen Temperaturen und für das ideale Gas bei 25 °C und 40 °C sowie graphische Darstellung der Isothermen und Markierung der Messpunkte.
- 4.5 Beobachtung der Phasen in der Umgebung des kritischen Punktes mit der Druckkammer

5 Fragen

- 5.1 Geben Sie die Zustandsgleichung für das ideale Gas bei gegebener Masse bzw. Stoffmenge an und benennen Sie die verwendeten Symbole.
- 5.2 Helium ($M = 4 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$) befindet sich bei $\vartheta = 25 \text{ °C}$ in einem Behälter von $V_1 = 80 \text{ l}$ unter einem Druck von $p_1 = 3 \text{ at}$ ($= 294200 \text{ Pa}$). Welche Masse bzw. Stoffmenge besitzt das Helium, wenn es als ideales Gas betrachtet werden kann?
- 5.3 In einem Gefäß ($V_1 = 3 \text{ m}^3$) befindet sich Sauerstoff (ideales Gas) bei einem Druck $p_1 = 600 \text{ Pa}$ und einer Temperatur von 304 °C . Nach einer isothermen Expansion nimmt das Gas das Volumen $V_2 = 5 \text{ m}^3$ ein. Berechnen Sie den Druck p_2 und zeichnen Sie die Zustandsänderung in das p - V -Diagramm ein.
- 5.4 Formulieren Sie die Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS bei gegebener Stoffmenge sowie Masse des Gases.
- 5.5 Zeichnen Sie die typischen Formen der VAN DER WAALS-Isothermen in das p - V -Diagramm ein und begründen Sie diese aus der Zustandsgleichung.
- 5.6 Weisen Sie die Gleichungen $T_k = \frac{8a}{27b \cdot R_m}$, $p_k = \frac{a}{27b^2}$, $V_k = 3b \cdot n$ für die kritischen Größen durch Rechnung nach.
- 5.7 Berechnen Sie aus den kritischen Größen die VAN DER WAALS-Konstanten a und b für das Gas Schwefelhexafluorid und geben Sie das kritische Volumen an, wenn die Stoffmenge $n = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ beträgt?
Kritische Größen von Schwefelhexafluorid:
 $p_k = 37,59 \text{ bar}$ $T_k = 318,7 \text{ K}$ $V_{k,m} = 0,000264346 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
- 5.8 Zeichnen Sie in das p - V -Diagramm die kritische Isotherme und drei reale Isothermen für $T < T_k$ und geben Sie dazu den Koexistenzbereich von Flüssigkeit und Gas an.
- 5.9 Stellen Sie die Existenzbereiche einer Phase im flüssigen und gasförmigen Zustand im p - V -Diagramm dar.
- 5.10 Formulieren Sie die mathematischen Bedingungen zur Berechnung der kritischen Größen p_k , T_k und V_k .

Literatur

- [1] Hering, E. u. a. : Physik für Ingenieure
 Springer-Verlag, Berlin, 2004
 ISBN 3-540-21036-9