

Zustandsgleichung idealer Gase (ZUS)

Themengebiet: Thermodynamik

1 Literatur

- D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer
- F. Kohlrausch, *Praktische Physik, Band 2*, Teubner
- R.P. Feynman, R.B. Leighton und M. Sands, *Feynman-Vorlesungen über Physik, Band 1*, Oldenburg
- T. Fließbach, *Statistische Physik*, Spektrum Verlag

2 Grundlagen

2.1 Molare Größen

Molare Größen sind über die *Zustandsgleichung idealer Gase* - auch *ideale Gasgleichung* genannt - miteinander verknüpft

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

Mit dem Druck p [Pa], dem Volumen V [m³], der Stoffmenge n [mol], der universellen - auch allgemeinen - Gaskonstante $R = 8,3144621 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, der Temperatur T [K], der Teilchenanzahl N [1] und der Boltzmann-Konstante $k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Ein Mol eines beliebigen Stoffes enthält stets $6,02214179 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Dies drückt sich in der sogenannte *Avogadro-Konstante* $N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ aus. Zwischen den genannten Naturkonstanten gilt der Zusammenhang $k_B = \frac{R}{N_A}$.

Für die *molare Masse* M [$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$] eines Stoffes bestehend aus n Mol mit der Masse m gilt

$$M = \frac{m}{n} \quad (2)$$

Eine weitere molare Größe ist das *molare Volumen* V_m [$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$]. Es beschreibt das Volumen, welches ein Mol eines Stoffes einnimmt. Das molare Volumen bei *Normbedingungen* ($T = 273,15$ K und $p = 1013,25$ hPa) heißt *molares Normvolumen* $(V_m)_n$. Es gilt nach Gl. (1)

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} \quad (3)$$

Es folgt: $(V_m)_n \approx 22,4 \text{ dm}^3$

2.2 Ideale und reale Gase

Das *ideale* Gas ist dadurch definiert, dass die Atome oder Moleküle nicht miteinander wechselwirken und, dass ihre Ausdehnung, ihr Eigenvolumen, zu vernachlässigen ist (Massenpunktannahme). Diese Näherung gilt nicht mehr bei höheren Drücken und bei Annäherung an den Übergang zur flüssigen Phase. Hier braucht man dann eine Zustandsgleichung für *reale* Gase.

Van der Waals gelang dies 1873 mit der nach ihm benannten *Van der Waals-Gleichung*¹

¹Erweitert man die ideale Gasgleichung und schreibt sie als Reihenentwicklung nach der Dichte (Virialentwicklung), und nimmt man weiterhin als Wechselwirkungspotential ein Lennard-Jones-Potential an, dann erhält man bei der Entwicklung bis zum zweiten Virialkoeffizienten die Van der Waals-Gleichung. Für die genaue Herleitung siehe z.B. T. Fließbach, *Statistische Physik*.

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

Gleichung (4) unterscheidet sich von Gleichung (1) durch zwei zusätzliche Terme. Das *Kovolumen* b entspricht dabei etwa dem Volumen, die ein Mol des Gases in dichtester Kugelpackung einnehmen würde. Das effektive Volumen, das zur Kompression zur Verfügung steht ist somit

$$V_{\text{eff}} = V - n \cdot b \quad (5)$$

Die Größe a berücksichtigt die (Dipol-)Wechselwirkung zwischen den Teilchen, $\left(\frac{n}{V}\right)^2 \cdot a$ bezeichnet man als Binnendruck. Wenn p der Druck auf die das Gasvolumen begrenzende Wand ist, dann wirkt auf die Teilchen im Gasinnern der effektive Druck

$$p_{\text{eff}} = p + \left(\frac{n}{V}\right)^2 \cdot a \quad (6)$$

Qualitativ kann man das Kovolumen und den Binnendruck auch verstehen, wenn man sich das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand r betrachtet (s. Abb. 1).

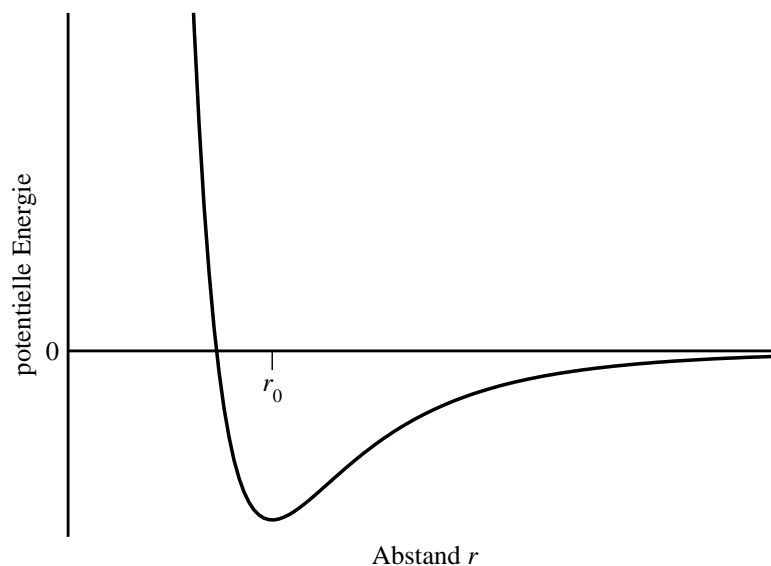


Abbildung 1: Wechselwirkungspotential (sog. Lennard-Jones-Potential) zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand.

Der für $r \leq r_0$ dominant werdende, abstoßende Anteil bedingt das Eigenvolumen, während der anziehende Anteil für $r \geq r_0$ den Druck auf die Gefäßwände reduziert.

In Abb. 2 ist der Druck p als Funktion von V für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Kurven bezeichnet man als Isothermen.

Die Kurven haben bei niedrigen Temperaturen zwei Extrema und einen Wendepunkt. Es gibt eine Temperatur T_{krit} , bei der Maximum, Minimum und Wendepunkt der Isotherme zusammenfallen. Diesen Punkt im Zustandsdiagramm bezeichnet man als *kritischen Punkt*. Er wird beschrieben durch die *kritische Temperatur* T_{krit} , das *kritische Volumen* V_{krit} und den *kritischen Druck* p_{krit} . Am kritischen Punkt verschwinden erste und zweite Ableitung des Druckes nach dem Volumen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{V_{\text{krit}}, p_{\text{krit}}} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{V_{\text{krit}}, p_{\text{krit}}} = 0 \quad (7)$$

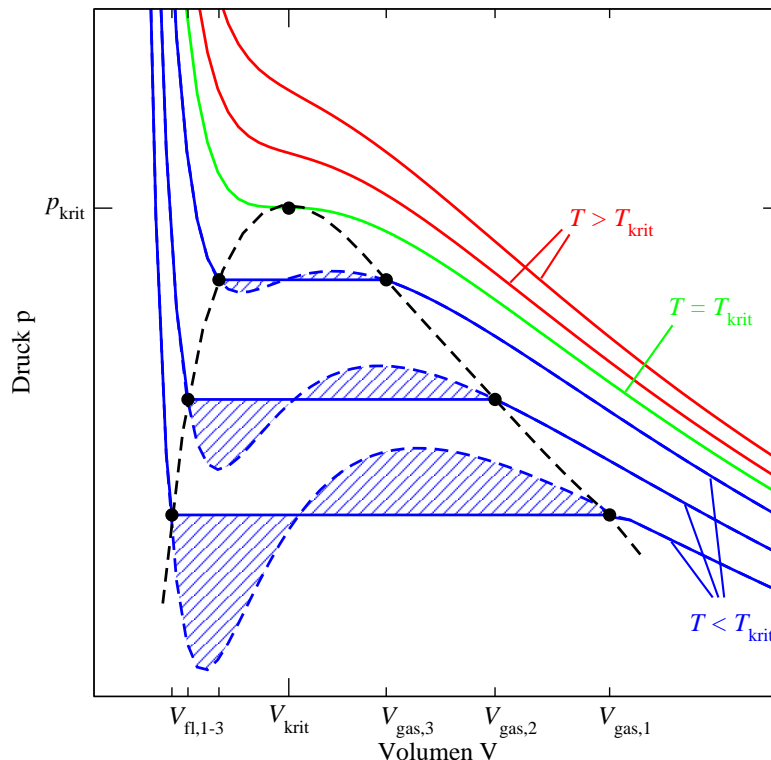


Abbildung 2: Van-der-Waals Isothermen

Angewandt auf die Van der Waals-Gleichung (4) ergibt sich für die kritischen Größen

$$\begin{aligned} V_{\text{krit}} &= 3 \cdot b \cdot n \\ p_{\text{krit}} &= \frac{a}{27 b^2} \\ T_{\text{krit}} &= \frac{8 a}{27 b \cdot R} \end{aligned} \quad (8)$$

Aus der ersten Beziehung in Gl. (7) ergibt sich außerdem, dass am kritischen Punkt die Kompressibilität $\kappa = -\frac{\partial v}{\partial p}$ unendlich wird, die Substanz also ohne Kraftaufwand komprimiert werden kann.

Für Temperaturen $T < T_{\text{krit}}$ gibt es auf der Isothermen Bereiche, in denen sich das Volumen bei steigendem Druck vergrößern würde (blaue Isothermen zwischen Minimum und Maximum in Abb. 2). Dies ist physikalisch nicht sinnvoll! In Wirklichkeit bleibt im Übergangsbereich der Druck konstant und es wird kontinuierlich Gas in Flüssigkeit umgewandelt. Der Druck, bei dem das geschieht, heißt Dampfdruck p_d der Flüssigkeit. Dem Gasvolumen V_g entspricht das Flüssigkeitsvolumen V_{fl} . Im Bereich dazwischen existieren Gas und Flüssigkeit nebeneinander.

Die Geraden $p = p_d(T)$ und damit V_{fl} und V_g ergeben sich aus der *Maxwell-Konstruktion*: Man trägt die horizontale Gerade so in die van der Waals-Isotherme ein, dass die beiden von der $p(V)$ -Kurve und der Geraden eingeschlossenen Flächenstücke gleich sind (s. Abb. 2).

Im Bereich $V < V_{fl}$ steigt der Druck sehr steil an, weil die Flüssigkeit praktisch inkompressibel ist, d.h. die isotherme Kompressibilität κ ist sehr klein. Das Geradenstück im Zweiphasenbereich 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.

Für $T > T_{\text{krit}}$ nähert sich ein reales Gas mit zunehmender Temperatur immer mehr einem idealen Gas an, d.h. die Isothermen gehen in Hyperbeln über (s. rote Kurven in Abb. 2).

Die unterschiedlichen Bereiche des realen Gases sind in Abb. 3 noch einmal verdeutlicht. Im Bereich rechts der gestrichelten Begrenzungskurve und der kritischen Isothermen existiert nur Gas, links davon nur Flüssigkeit. Im Bereich innerhalb der Begrenzungskurve existieren beide Phasen im Gleichgewicht.

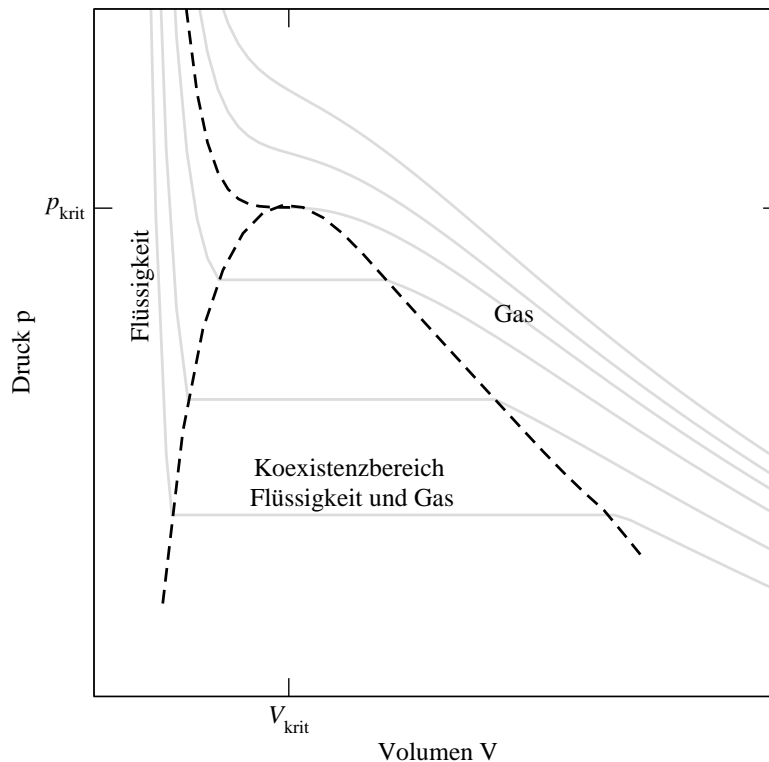


Abbildung 3: Existenzbereiche für die verschiedenen Phasen

2.3 Dampfdruckkurve und Verdampfungsenthalpie

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, stellt sich im Gleichgewicht der beiden Phasen Flüssigkeit und Gas ein von der Temperatur abhängiger Dampfdruck ein. Den Dampfdruck $p_d(T)$ als Funktion der Temperatur T dargestellt bezeichnet man als *Dampfdruckkurve*. Die Steigung der Dampfdruckkurve hängt von der *molaren Verdampfungsenthalpie* L ab. Hier sollen nun zwei mögliche Herleitungen der Beziehung skizziert werden, die die beiden Größen p_d und L verknüpfen.

1. Clausius und Clapeyron haben Bedingungen für das thermische Gleichgewicht zweier Phasen untersucht und zeigten, dass Verdampfung und Kondensation im $p - V$ -Diagramm als Kreisprozess dargestellt werden kann, wobei die umfahrene Fläche gleich der Verdampfungsenthalpie L ist. Für die Steigung der Dampfdruckkurve erhielten sie die Beziehung

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot (V_g - V_{fl})} \quad (9)$$

die als Clausius-Clapeyron-Gleichung bezeichnet wird.

Da $V_g \simeq 1000 \cdot V_{fl}$, kann Gl. (9) durch

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{L}{T \cdot V_g} \quad (10)$$

angenähert werden.

Nimmt man an, dass L über einen größeren Temperaturbereich konstant ist, und für die Gasphase $p_d \cdot V_g = R \cdot T$ (für $n = 1$ mol) gilt, dann erhält man aus Gl. (10)

$$\frac{dp_d}{dT} = L \cdot \frac{p_d}{R \cdot T^2} \quad (11)$$

Daraus erhält man durch Integration

$$\ln\left(\frac{p_d}{p_0}\right) = -\frac{L}{R \cdot T} \quad (12)$$

und damit

$$p_d(T) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right) \quad (13)$$

2. Eine anschauliche Erklärung für die Dampfdruckformel ist in *The Feynman Lectures on Physics* aufgezeigt. Damit Teilchen aus der Flüssigkeit in den Gasraum entweichen können, müssen sie eine gewisse Energie besitzen, um die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen überwinden zu können. Je wärmer eine Flüssigkeit ist, desto größer ist die Zahl der Teilchen mit ausreichender kinetischer Energie, um ins Gas zu gelangen. Damit steigt die Teilchenzahldichte über der Flüssigkeit und mit ihr nach Gl. (1) der Druck.

Nimmt man also an, dass die Moleküle zwei mögliche Zustände 1 und 2 einnehmen können, die sich um die Energie ΔE unterscheiden, so ergibt sich für eine Stefan-Boltzmann-Verteilung für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände w_i

$$\frac{w_2}{w_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (14)$$

Auf das System Flüssigkeit-Gas übertragen kann man sagen, dass die Energie der Moleküle im Gas um den Betrag der Verdampfungsenthalpie L höher sein muss als in der Flüssigkeit. Die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül, in den Gasraum zu gelangen, ist also durch Gl. (14) mit $\Delta E = \frac{L}{N_A}$ gegeben. Da der Druck der Teilchenzahl proportional ist, erhält man für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

$$p_d(T) \propto \exp\left(-\frac{L}{R \cdot T}\right) \quad (15)$$

was Gl. (13) entspricht.

3 Versuchsaufbau

Abbildung (4) zeigt den Messaufbau. In der dünnen Glasküvette befindet sich eine bestimmte Menge Gas. Das Gas (SF_6) ist durch eine Sperrflüssigkeit (Quecksilber) eingeschlossen. Mit einem Handrad wird der Druck, der auf das Quecksilber im Aufbau wirkt, geregelt. Sie können den Druck am Manometer ablesen. Der Druck auf das Quecksilber verursacht nun die Volumenänderung in der Glasküvette. Die Küvette wird zudem noch von einem Plexiglasrohr umgeben. Dieses Rohr wird von Wasser aus einem Thermostaten durchströmt. Am Thermostat kann die Temperatur des Gases in der Messkammer variiert werden.

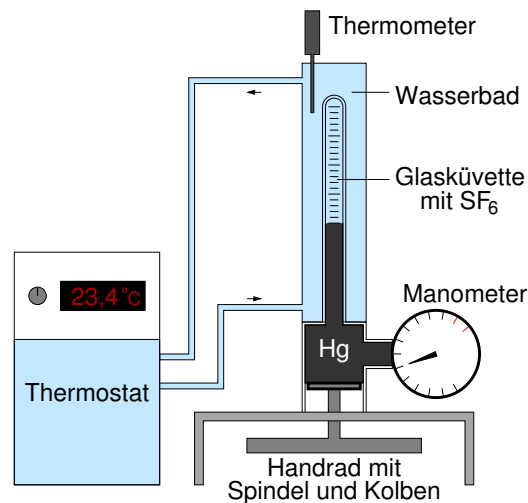


Abbildung 4: Versuchsaufbau

4 Versuchsdurchführung

Warnhinweis

Der spürbare Anschlag am unteren Totpunkt des Druckkolbens darf nie mit Gewalt überdreht werden! Es besteht sonst die Gefahr einer Quecksilberverseuchung. Die Temperatur darf 55°C und der Druck $50 \cdot 10^5\text{ Pa}$ nie übersteigen!

Aufgabe 1:

Messen Sie die Isothermen von Schwefelhexafluorid (SF_6) im Temperaturbereich von $25 - 50^\circ\text{C}$ in Abständen von 5 K . Von Ihrem Betreuer erhält jede Gruppe zwei/drei unterschiedliche Temperaturen. Durch das Absprechen mit anderen Gruppen können Sie einen größeren Temperaturbereich abdecken.

Stellen Sie den Thermostaten auf die gewünschte Temperatur ein und warten Sie bis sich die Temperatur im Versuchsaufbau stabilisiert hat. Die für Sie relevante Temperatur können Sie am Thermometer ablesen. Die Anzeige am Thermostat kann vom richtigen Wert abweichen. Beginnen Sie mit der Messreihe.

Führen Sie die Messung bei jeder Temperatur sowohl für abnehmendes als auch zunehmendes Volumen durch. Achten Sie besonders darauf das Volumen langsam zu ändern. Das Gas soll sich ständig im thermischen Gleichgewicht befinden.

Klopfen Sie vor dem Ablesen des Drucks **vorsichtig** an das Manometer um bereits leichte Druckunterschiede wahrnehmen zu können.

Im Messbereich von $V > 1,5\text{ cm}^3$ messen Sie den Druck nach einer Volumensänderung von $0,25\text{ cm}^3$. Für $V < 1,5\text{ cm}^3$ ändern Sie die Schrittgröße auf höchstens $0,1\text{ cm}^3$. Messen Sie bis zu dem Volumen, an dem der Druck deutlich anzusteigen beginnt. **Ein Druck von $40 \cdot 10^5\text{ Pa}$ soll nicht überschritten werden.**

Beobachten Sie, ab welchem Volumen bzw. Druck sich der Aggregatzustand des Gases ändert. Bestimmen Sie diesen Wert möglichst genau. Tragen Sie ihren Messpunkt in ein p-V-Diagramm gleich nach der Messung ein um zu erkennen, bei welchen Volumina Sie messen müssen.

Nach jeder Messreihe soll das Volumen wieder auf 4 cm^3 vergrößert werden.

Aufgabe 2:

Wählen Sie eine geeignete Temperatur um $T = 318,71\text{ K}$ ($45,56^\circ\text{C}$) und bestimmen Sie die kritische Isotherme durch Interpolation.

Aufgabe 3:

Wählen Sie eine Temperatur bei der sich das Gas annähernd wie ein ideales Gas verhält. Messen Sie für zwei verschiedene Drücke je fünfmal das Volumen. Mit Ihren Messergebnissen können Sie nun die Anzahl n der Mole im Gasvolumen bestimmen. Ermitteln Sie zusätzlich die Messunsicherheiten.

Hinweis: Wählen Sie möglichst große Gasvolumina!

Tauschen Sie Ihre Messdaten mit *allen* anderen Gruppen aus!

5 Auswertung

Aufgabe 4:

Erstellen Sie *ein* Diagramm in dem für jede Temperatur die Isothermen des Gases gezeigt werden. Tragen Sie den Druck p über das molare Volumen V_n auf und kennzeichnen Sie die Punkte, an denen die Verflüssigung des Gases beginnt. Messpunkte sind mit Messunsicherheiten (Fehlerbalken) anzugeben!

Aufgabe 5:

Bestimmen und Markieren Sie die Bereiche, in denen SF_6 nur gasförmig, nur flüssig und in Koexistenz beider Phasen nebeneinander vorliegt (vgl. Abb. 3).

Aufgabe 6:

Bestimmen Sie aus der kritischen Isothermen (Aufgabe 2) das kritische Volumen V_{krit} und den kritischen Druck p_{krit} des Gases. Bestimmen Sie die Größen a und b , aus der *Van-der-Waals-Gleichung*, für ein Mol und für ein Teilchen. Geben Sie Unsicherheiten für drei Werte an.

Diskutieren Sie die Werte für das Teilchen.

Aufgabe 7:

Bestimmen Sie aus Aufgabe 3 den Dampfdruck $p_d(T)$ für die unterschiedlichen Temperaturen. Tragen Sie hierzu $p_d(T)$ halblogarithmisch als Funktion von $\frac{1}{T}$ auf (Arrheniusgraph).

Erstellen Sie eine Ausgleichsgerade und bestimmen Sie die Steigung. Berechnen Sie aus der Steigung die Verdampfungsenthalpie L mit Unsicherheit.

Aufgabe 8:

Vergleichen Sie die kritischen Größen, die Werte für a und b sowie die Verdampfungsenthalpie L mit Literaturwerten. Achten Sie auf eine korrekte Quellenangabe!

Aufgabe 9:

Diskutieren Sie, warum der Druck noch einige Zeit variiert, nachdem das Volumen eingestellt wurde.