

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 1 April 2017
Reale Gase, Kritischer Punkt		

### Allgemeine Grundlagen

Reale Gase, Kompressionsfaktor (Realgasfaktor), Van der Waals Gleichung, Kritischer Punkt, Virialgleichung

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend  
genutzt werden. Entscheidend sind aber die  
Arbeitsanweisungen in dem zugehörigen Moodlekurs.**

### Grundlagen zum Versuch

Bei hohem Druck und niedriger Temperatur weichen Gase beträchtlich vom idealen Verhalten ab. Wird ein solches reales Gas bei konstanter Temperatur verdichtet, ergibt sich eine Serie von p,V Daten, die eine Isotherme definieren. Bei genügend niedriger Temperatur führt die Kompression eines gegebenen Gases zur Verflüssigung. Bei der graphischen Darstellung von p gegen V erhält man dann ein Druckplateau beim Dampfdruck der Flüssigkeit. Wenn man die Temperatur schrittweise erhöht, wird dieses Druckplateau immer schmaler und bei Erreichen der "kritischen Temperatur"  $T_{kr}$  wird daraus ein Punkt.

Dieser Punkt, der "kritische Punkt" ist charakteristisch für ein jedes Gas und definiert die kritischen Konstanten für dieses Gas, d.h.  $T_{krit}$ ,  $p_{krit}$  und  $V_{m,krit}$ . Oberhalb  $T_{krit}$  ist eine Verflüssigung unmöglich, bei welchem Druck auch immer. Ein Gas wird aber beträchtlich vom idealen Gasgesetz abweichen, wenn seine Temperatur und sein Druck zu nahe bei  $T_{krit}$  und/oder  $p_{krit}$  liegen.

### Van der Waals Gleichung

Van der Waals führte als Erster zwei einfache Modifikationen in die Gasgleichung ein, die das Gasgesetz auf reale Gase erweitert. Er berücksichtigte die zwischenmolekularen Kräfte durch die Einführung des "Binnendruckes" ( $a \cdot n^2/V^2$  oder  $a/V_m^2$ ) und das Volumen der Gasmoleküle durch das Ausschlussvolumen  $n \cdot b$ :

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad \text{oder} \quad (1)$$

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

Eine einfachere Form dieser Gleichung ergibt sich, wenn sie algebraisch nach p aufgelöst wird:

$$p = \frac{R \cdot T}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2)$$

Eine weitere Umformung zeigt, dass die Gleichung dritter Ordnung in  $V_m$  ist:

$$p \cdot V_m^3 - (b \cdot p + R \cdot T) \cdot V_m^2 + a \cdot V_m - a \cdot b = 0 \quad (3)$$

Die Van der Waals Koeffizienten a und b werden empirisch bestimmt, um die beste Anpassung der Gleichung an ein spezielles Gas zu erhalten. Sie können auch aus den kritischen Konstanten berechnet werden. Dazu benützt man die Tatsache, dass die kritische Isotherme am kritischen Punkt einen horizontalen Wendepunkt besitzt. Diese Tatsache bedingt, dass sowohl die erste als auch die zweite Ableitung der Van der Waals Gleichung am kritischen Punkt Null sein müssen:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{R \cdot T}{(V_m - b)^2} + \frac{2 \cdot a}{V_m^3} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2 \cdot R \cdot T}{(V_m - b)^3} - \frac{6 \cdot a}{V_m^4} = 0 \quad (5)$$

Einsetzen von  $T_{krit}$ ,  $p_{krit}$  und  $V_{m,krit}$  in die Gleichungen 2, 4 und 5 ergibt die Gleichungen 6, 7 und 8, die nach den zwei Unbekannten a und b aufgelöst werden können:

$$p_{krit} = \frac{R \cdot T_{krit}}{(V_{m,krit} - b)} - \frac{a}{V_{m,krit}^2} \quad (6)$$

$$0 = -\frac{R \cdot T_{krit}}{(V_{m,krit} - b)^2} + \frac{2 \cdot a}{V_{m,krit}^3} \quad (7)$$

$$0 = \frac{2 \cdot R \cdot T_{krit}}{(V_{m,krit} - b)^3} - \frac{6 \cdot a}{V_{m,krit}^4} \quad (8)$$

Da nur zwei Gleichungen zur Bestimmung von zwei Unbekannten nötig sind, ist a und b überbestimmt. Da  $V_{m,krit}$  am wenigsten genau bekannt ist, wird nach  $P_{krit}$  und  $T_{krit}$  aufgelöst:

$$a = \frac{27 \cdot (R \cdot T_{krit})^2}{64 \cdot p_{krit}} \quad b = \frac{R \cdot T_{krit}}{8 \cdot p_{krit}} \quad (9 \text{ a+b})$$

Man sollte sich bei all diesen Überlegungen aber im Klaren darüber sein, dass die Van-der-Waals-Gleichung auf einem groben Modell basiert und die Realität eines Gases zwar qualitativ sowohl für die Gasphase als auch für die Flüssigphase richtig beschreibt aber für quantitative Berechnung häufig zu ungenau ist.

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend  
genutzt werden. Entscheidend sind aber die  
Arbeitsanweisungen in dem zugehörigen Moodlekurs.**

## Theorem der korrespondierenden Zustände

Dieses Theorem lässt sich folgendermaßen formulieren: Alle Gase mit gleicher reduzierter Temperatur  $T_r$  und reduziertem Druck  $p_r$  nehmen das gleiche reduzierte Volumen  $V_r$  ein. Die reduzierten Variablen sind wie folgt definiert:

$$T_r = \frac{T}{T_{krit}} \quad p_r = \frac{p}{p_{krit}} \quad V_r = \frac{V_m}{V_{m,krit}}$$

In der Praxis ist dieses Theorem nicht universell gültig. Es ist jedoch gelungen, das Korrespondenzprinzip durch Einführung eines von Stoff zu Stoff veränderlichen Parameters so zu erweitern, dass es in guter Näherung allgemein erfüllt ist. In Verbindung mit den kubischen Zustandsgleichungen von Redlich Kwong Suave (RKS-Gleichung) und anderen, wird es in der erweiterten Form im Chemieingenieurwesen praktisch angewandt.

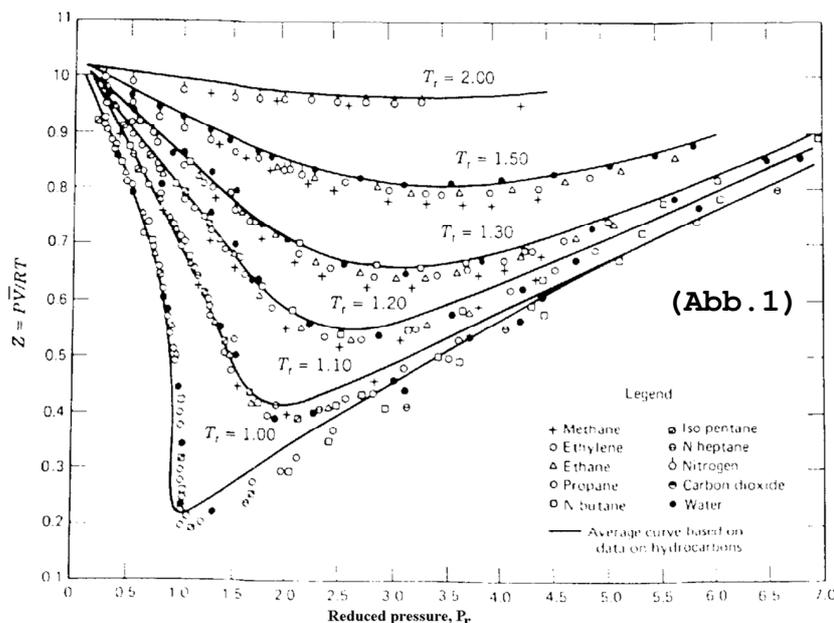
## Realgasfaktor

Um mit Gleichung 2 den Druck eines Gases in einem gegebenen Zustand zu berechnen, müssen  $V$ ,  $T$  und  $n$  für diesen Zustand bekannt sein. Bei realen Gasen kann man  $n$  aus Gleichung 10 erhalten, wenn der dimensionslose Realgasfaktor (Kompressionsfaktor)  $Z$  bekannt ist.

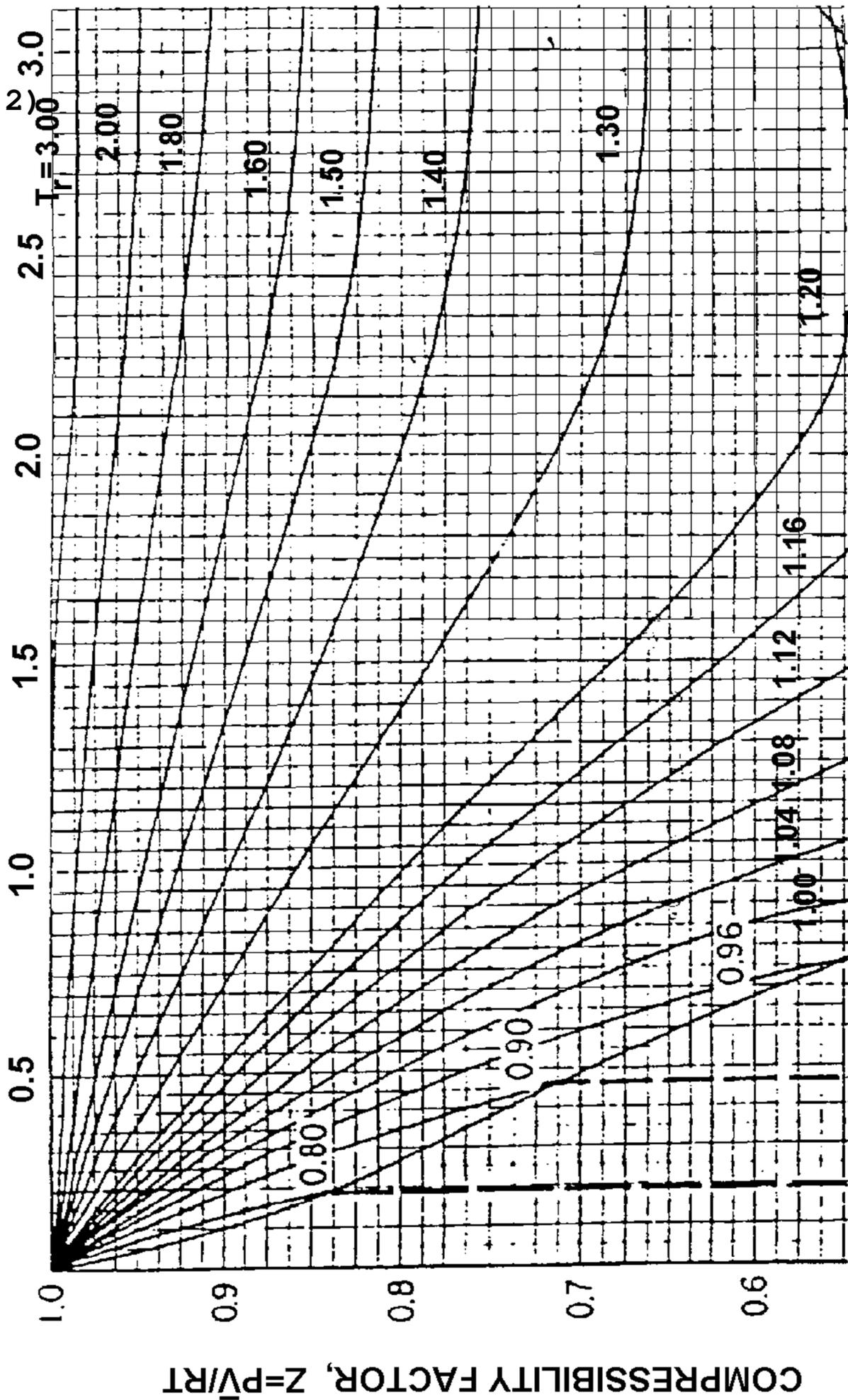
$$Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} \quad (10)$$

Für ideale Gase ist  $Z = 1$ . Bei Erhöhen des Drucks nimmt  $Z$  normalerweise ab (auf Grund intermolekularer Anziehungskräfte) bis zu einem Minimum von ungefähr 0,3 beim Kritischen Punkt. Danach nimmt  $Z$  wieder zu (auf Grund von Abstoßungskräften mit kurzer Reichweite) und überschreitet 1 bei hohen Drücken. Für diesen Versuch kann der Wert von  $Z$  mit genügender Genauigkeit unter Verwendung des Prinzips der korrespondierenden Zustände erhalten werden. Unter Verwendung dieses Prinzips lässt sich  $Z$  als Funktion von  $P_r$  und  $T_r$  darstellen, siehe Zeichnung.

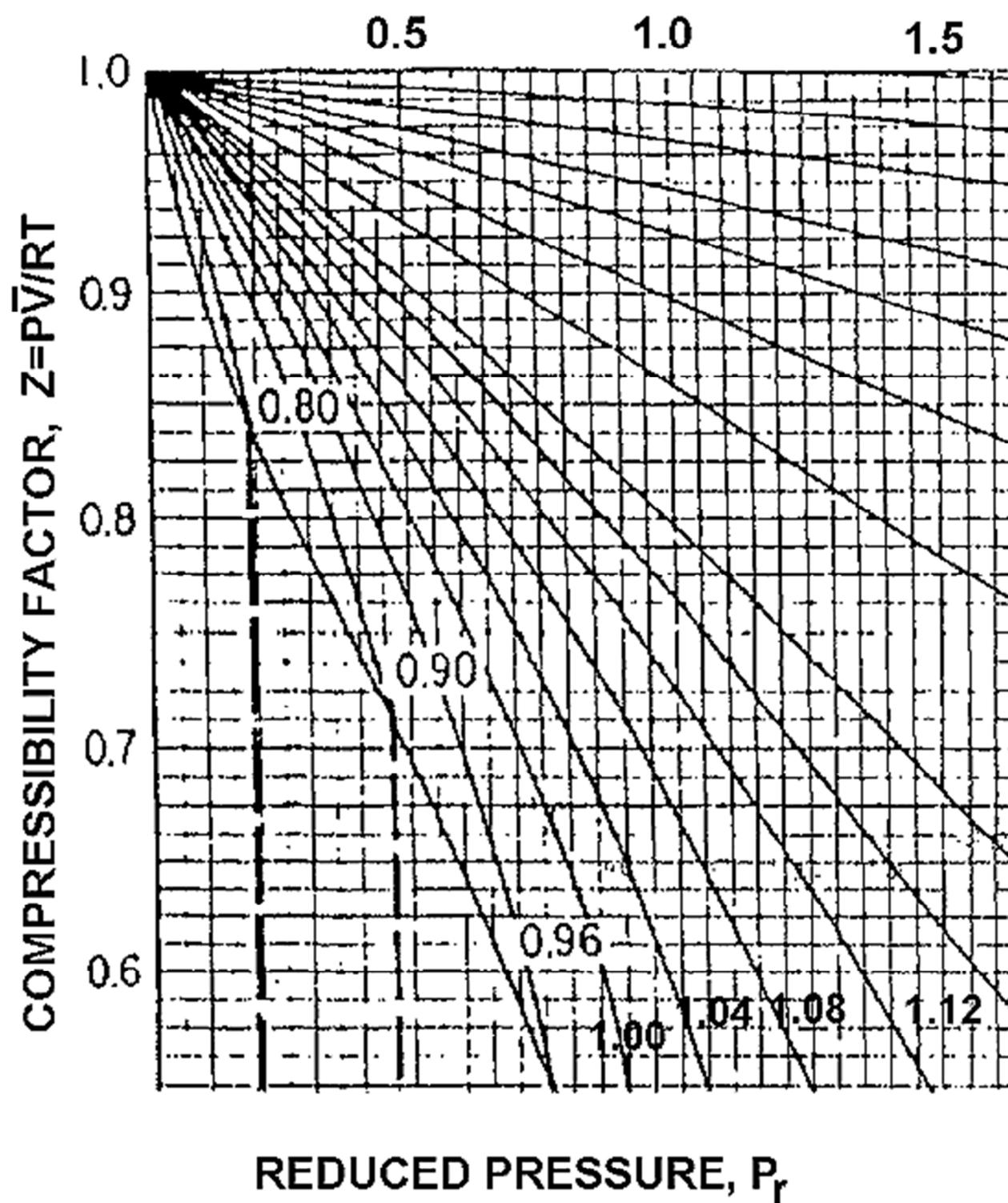
Wenn man  $p_r$  und  $T_r$  für einen gegebenen Zustand berechnet kann man durch Interpolation aus dem Graphen (Abb.2) auf der nächsten Seite  $Z$  bestimmen, mit Gleichung 10 erhält man  $n$ .



(Abb. 2)



REDUCED PRESSURE,  $P_r$



### Virialgleichung:

Um das Verhalten eines realen Gases zu beschreiben kann man an Stelle der kubischen Zustandsgleichungen auch die Virialgleichung verwenden:

$$Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (11)$$

Die Temperaturfunktionen  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... bezeichnet man als 2., 3., ... Virialkoeffizienten. Sie werden in der Praxis empirisch so an die Messdaten angepasst, dass sich ein guter Fit ergibt. Die höheren Terme, 4, etc... werden meist nicht benötigt. Umstellen der verbleibenden Gleichung ergibt eine Form, die besser zum Kurvenfitten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate geeignet ist:

$$\frac{p}{R \cdot T} - \frac{1}{V_m} - \frac{B(T)}{V_m^2} - \frac{C(T)}{V_m^3} = 0 \quad (12)$$

Die Virialgleichung lässt sich theoretisch begründen. Die Virialkoeffizienten bringen die zwischenmolekularen Kräfte zum Ausdruck, wobei  $B(T)$  die Wechselwirkungen zwischen Molekülpaares,  $C(T)$  die zwischen Dreiergruppen von Molekülen, erfasst.

Wenn man das einfache Hartkugelmodell verwendet, das der Van der Waals Gleichung zugrunde liegt, ergibt sich:

$$B = b = \frac{2 \cdot \pi \cdot d^3 \cdot N_L}{3} \quad (13)$$

In der Praxis sind  $B$  und  $b$  aber verschieden.

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden. Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen in dem zugehörigen Moodlekurs.**

### Aufgabenstellung

Von dem vorgegeben Gas sind verschiedene Isothermen zu messen. Dabei soll die kritische Isotherme gefunden werden. Das kritische Verhalten ist zu beobachten. Aus den so gewonnenen Daten sollen angegeben bzw. berechnet werden:

1. die kritischen Zustandsgrößen  $p_{\text{krit.}}$  und  $T_{\text{krit.}}$ ,
2. die Van der Waals Konstanten  $a$  und  $b$ .
3. Von allen Ihren gemessenen  $p, V, T$  Datenpunkten, wählen sie den  $p, V, T$  Punkt aus, der sich am idealsten verhält, und bestimmen damit  $T_r$  und  $p_r$ ,
4. interpolieren Sie den Realgasfaktor aus dem Graphen (Seite 4 oder 5 dieser Anleitung) für  $Z = f(T_r, p_r)$  für den Datenpunkt von 3., heften Sie diesen bitte zum Protokoll und zeichnen die Interpolation farbig ein.
5. berechnen Sie  $n$  mit den Daten aus 3. und 4.,
6. berechnen Sie  $V_m$  für den Datenpunkt von 3.,
7. mit der Van der Waals Gleichung berechnen Sie den Druck für den Datenpunkt von 3. und vergleichen ihn mit dem gemessenen Wert,
8. berechnen Sie mit Ihren Daten den Virialkoeffizienten  $B$  (nehmen Sie  $C, D, \dots$  zu null an – Anm.: Virialgleichung (11) nutzen),
9. Zeichnen Sie alle Isothermen in ein  $pV$ -Diagramm,
10. Vergleichen Sie die erhaltenen Werte soweit möglich mit Literaturwerten.

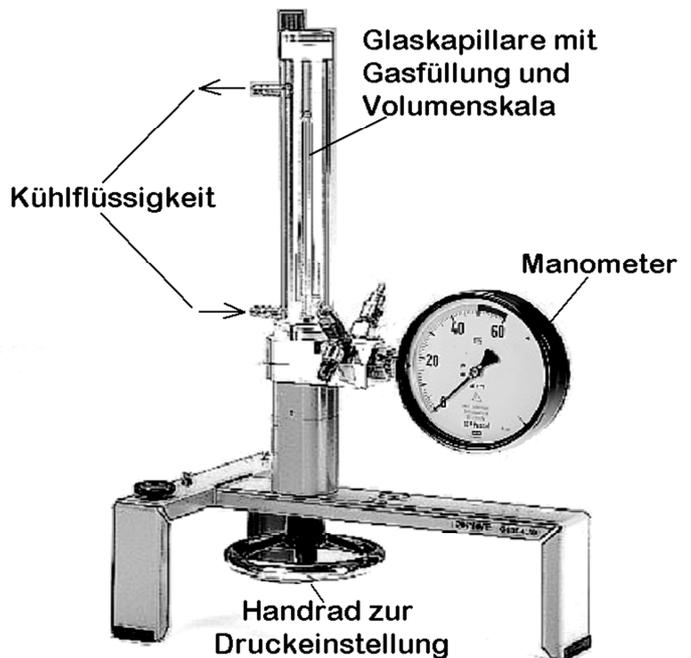
## Versuchsaufbau

Das Gerät zur Messung des kritischen Punktes besitzt als wesentliche Bestandteile eine transparente, volumenkalibrierte Glaskapillare und ein Druckerzeugungssystem mit Manometer.

Die Kompressions- und Messkapillare besteht aus äußerst widerstandsfähigem Spezialglas. Sie wurde einer Prüfung mit  $75 \cdot 10^5$  Pa bei  $60^\circ\text{C}$  unterzogen. **Der obere Betriebspunkt für das Gerät liegt bei ca.  $50 \cdot 10^5$  Pa und  $55^\circ\text{C}$ . !!!**

Als Messmarke dient die das Messvolumen begrenzende Quecksilbersäule! Unterer Meniskusrand!

Die Druckkammer aus rostfreiem Stahl ist mit ca. 360 g Quecksilber gefüllt und bildet mit der Messkapillare ein druckdichtes System. In der Druckkammer kann mit einem Handrad über einen Spindelbetrieb ein Kolben bewegt werden. Die Drehung des Handrades im Uhrzeigersinn bewirkt einen Kolbenhub und damit eine Volumenverkleinerung. Die Einstellung des Volumens kann sehr feinfühlig erfolgen, max. 16 Umdrehungen für den gesamten Kolbenhub. Der Druck wird von einem großen Manometer angezeigt.



## **SICHERHEIT**

**Druck:** Sie werden bis zu einem Druck von 50 Bar in einer Glaskapillare arbeiten. Überschreiten Sie **unter keinen Umständen  $50 \cdot 10^5$  Pa**.

**Temperatur:** Da eine Temperaturerhöhung den Druck über das Limit treiben kann, ändern Sie die Temperatureinstellung am Thermostaten **nie, wenn Quecksilber in der Kapillare ist**. (Ausnahme: wenn Sie in der Nähe des kritischen Punktes Änderungen von  $0.1^\circ\text{C}$  vornehmen.) Überschreiten Sie **unter keinen Umständen  $55^\circ\text{C}$** .

**Sonstiges:** Der untere Anschlag des Handrades ist gut fühlbar und Sie dürfen auf keinen Fall versuchen mit Gewalt zu überdrehen. Nach der Messung drehen Sie den Druckkolben zum unteren Anschlag zurück. Die Messkapillare darf keinen äußeren mechanischen Belastungen ausgesetzt werden. Die beiden Ventile dienen zum Beschicken des Geräts mit Gas. Drehen Sie auf keinen Fall daran.

## Versuchsdurchführung.

Setzen Sie den Thermostaten bei Raumtemperatur (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) in Gang. Der obere Deckel des Temperiermantels der Messkapillare ist nicht befestigt, achten Sie darauf, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers nicht zu hoch ist, da es sonst überlaufen kann.

Erste Isotherme:

Wenn die Temperatur ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) stabil ist, bringen Sie das Quecksilber bis zur 4,0 ml Marke. (*Normalerweise liest man bei Quecksilbersäulen in Glasrohren am oberen Rand des [Meniskus](#) ab, hier ist ausdrücklich der untere Rand des Meniskus vor Hersteller vorgeschrieben*). Notieren Sie Temperatur, Druck und Volumen in  $^\circ\text{C}$ , Pa und ml. Klopfen Sie leicht an das Manometer um dessen Reibung zu überwinden. Wenn Druck und Volumen konstant sind, können Sie sicher sein, dass das thermische Gleichgewicht erreicht ist. Wiederholen Sie die Druckmessungen bei den folgenden Volumina (prüfen Sie ab und zu ob die Temperatur konstant geblieben ist): 4,0 3,5 3,0 2,5 2,0 1,5 1,25 1,0 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 ml. Stellen Sie die Volumina immer so ein, dass Sie das Quecksilber von unten an die jeweilige Marke heran drehen. Wenn Sie versehentlich über die jeweilige Volumen-Marke gedreht haben, senken Sie das Quecksilber wieder etwas ab und kommen erneut von unten. Warten Sie immer bis das Gleichgewicht erreicht ist, bevor Sie Ihre Messdaten ablesen. (Klopfen am Manometer nicht vergessen) Solange die Volumina noch groß sind, wird das sehr schnell gehen, bei den kleinen Volumina werden Sie länger warten müssen, da hier erst ein Teil des Gases Kondensieren muss.

**Stoppen Sie in jedem Fall, wenn Sie  $50 \cdot 10^5$  Pa erreicht haben, auch wenn Ihre Messreihe noch nicht zu Ende ist.**

Falls Flüssigkeit auftritt, registrieren Sie das Volumen und den Druck, bei dem das geschieht. Von da an registrieren Sie das Gesamtvolumen von Gas + Flüssigkeit – also wie zuvor auch weiter am Quecksilber ablesen.

Wenn Sie alle Daten für diese Isotherme gemessen haben, drehen Sie das Handrad wieder zurück, so dass kein Quecksilber mehr zu sehen ist (bis  $V > 4$  ml).

Weitere Isothermen:

Wiederholen Sie die oberen Schritte bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ . Ungefähr 10 Minuten sollten jeweils ausreichen, um die Temperatur zu stabilisieren.

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden. Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen in dem zugehörigen Moodlekurs.**

Kritisches Verhalten und Kritische Isotherme:

Die folgende Tabelle gibt Ihnen Anhaltspunkte für die kritischen Konstanten einiger Gase. Beim Vergleich Ihrer Daten mit der Tabelle sollten Sie in der Lage sein, die Identität Ihres Gases festzustellen.

Gas	Kritischer Druck in $10^5$ Pa	Krit. Temperatur in °C
CO <sub>2</sub>	~ 74	~ 31
Ethan	~ 49	~ 32
Freon 13	~ 38	~ 29
Freon 23	~ 48	~ 26
Methan	~ 46	~ -83
n-Butan	~ 38	~ 152
Propan	~ 42	~ 97
SF <sub>6</sub>	~ 38	~ 45

**(es handelt sich nur um Anhaltspunkte also keine Literaturwerte!)**

### Kritischer Punkt

Es soll der kritische Punkt bestimmt und das Verhalten des Systems in seiner Nähe beobachtet werden. Bringen Sie die Temperatur ca. ein halbes Grad unter die in der obigen Tabelle angegebene krit. Temperatur, stellen das Volumen auf die Mitte des Druckplateaus bzw. Volumenangabe durch Labormitarbeiter ein und warten Sie, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Dann erhöhen Sie die Thermostateinstellung um  $0.1^\circ$  und beobachten sorgfältig den Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare während mehrerer Minuten. (Wenn es keine Änderung bis zum Erreichen des Gleichgewichts gegeben hat, erhöhen Sie die Temperatur ein weiteres Mal um  $0.1^\circ$ ). Notieren Sie Ihre Beobachtungen und versuchen Sie die kritische Temperatur auf ein zehntel Grad genau zu bestimmen. Das ist der Punkt, an dem gerade eben keine Phasengrenze mehr zu beobachten ist. Zur besseren Erkennbarkeit halten Sie ein weißes Papier mit einigen diagonalen Linien hinter die Kapillare und beobachten.

### Kritische Isotherme

Belassen Sie die Einstellung des Thermostaten auf der kritischen Temperatur und gehen auf 4 ml Volumen zurück und messen die komplette kritische Isotherme (s.o.).

### Nach Versuchsende:

Danach drehen Sie das Handrad wieder zurück und stellen Sie am Thermostaten die Solltemperatur auf  $20^\circ\text{C}$  ein und schalten ihn dann ab. Sollte dieser Versuch am nächsten Tag laufen, öffnen Sie bitte die Baddeckel, um eine ausreichende Abkühlung zu gewährleisten.

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden. Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen in dem zugehörigen Moodlekurs.**