

## Verhalten von realen Gasen

### Ziele

- Messung von Druck und Volumen eines realen Gases bei verschiedenen Temperaturen
- Bestimmung des sogenannten Virialkoeffizienten des betreffenden Gases aus diesen Messungen und Vergleich mit der Van-der-Waals-Gleichung
- Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

## 1 Grundlagen

### 1.1 Ideale Gase

Um Eigenschaften realer Gase zu besprechen, startet man am besten mit denen der **idealen Gase**.

Bekanntlich sind ideale Gase durch zwei seltsam anmutende Forderungen gekennzeichnet. Zum einen soll die Wechselwirkung der Gasmoleküle oder -atome untereinander vernachlässigbar sein, und zum anderen sollen die Gasteilchen vernachlässigbare räumliche Ausdehnung besitzen, also punktförmig sein. Ein modernes Bild von Atomen und Molekülen stimmt damit nicht recht überein. Dennoch führen diese Annahmen zu Gasgesetzen, die für viele Gasarten über weite Bereiche recht gut erfüllt sind, allen voran die bekannte Zustandsgleichung für ideale Gase, bisweilen auch ideale Gasgleichung genannt:

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

Darin sind

$p$  der Druck, in Pa oder bar ( $10^5$  Pa) gemessen,

$V$  das Volumen, welches das Gas einnimmt,

$n$  die Stoffmenge in Mol (häufig auch „Zahl der Mole“ oder „Molzahl“ genannt),

$R$  die universelle Gaskonstante, 8,314 J/(K Mol), und

$T$  die absolute Temperatur in Kelvin (K).

Alle diese Größen sind natürlich auch für reale Gase sinnvoll.

## 1.2 Reale Gase

Besonders bei hohen Drücken, bei tiefen Temperaturen und für Gase, deren Moleküle mehr als nur zwei oder drei Atome besitzen, kann man deutliche Abweichungen von Gleichung (1) feststellen. Man bezeichnet solche Gase als **reale Gase**. Die Unterscheidung in „ideal“ und „real“ geschieht also recht willkürlich den betrachteten Bedingungen entsprechend. So können Sie in Büchern „Luft“ mal als ideales, mal als reales Gas bezeichnet finden. Dieser Versuch soll ein wenig die Hintergründe für diese unterschiedliche Einteilung erläutern, also ansatzweise erkennen lassen, wann ein Gas real genannt werden sollte und wann es als ideales Gas betrachtet werden darf.

Wie bereits angedeutet, tritt der Charakter eines realen Gases dann deutlich hervor, wenn die Gasteilchen untereinander stärker wechselwirken und wenn ihr Eigenvolumen im Vergleich zum Gesamtvolumen  $V$  nicht mehr vernachlässigt werden kann. Dies ist bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen der Fall. Schließlich kann der wachsende Einfluss beider Faktoren, interne Kräfte und Eigenvolumen, zur Kondensation des Gases in eine Flüssigkeit führen. Man spricht von einem Phasenübergang, der mit einer Änderung des Aggregatzustandes verbunden ist.<sup>1</sup>

Einen experimentell bestimmten Verlauf der Isothermen  $p(V)$  für  $\text{CO}_2$  zeigt Abbildung (1). Die Kurvenverläufe, der kritische Punkt C, die Bedeutung der Grenzkurve, usw. sollten Ihnen bekannt sein. Wenn nicht, ziehen Sie bitte ein Lehrbuch zu Rate.

An dieser Stelle sei nur auf die steilen Kurvenbereiche links des Sättigungs- oder Koexistenzgebietes hingewiesen. Dieser Verlauf spiegelt die bekannte Inkompessibilität von Flüssigkeiten wider. Den waagerechten Verlauf im Koexistenzbereich werden Sie im Experiment

teilweise verfolgen können. Er hat große Bedeutung im Alltagsleben: In „Flüssiggas“-Flaschen herrscht konstanter Druck (bei  $T = \text{const.}$ ), solange noch etwas Flüssigkeit enthalten ist.<sup>2</sup> Der Kurvenverlauf rechts außen erinnert an die Hyperbeln des idealen Gases. Dieser Bereich wird im vorliegenden Experiment besonders untersucht.

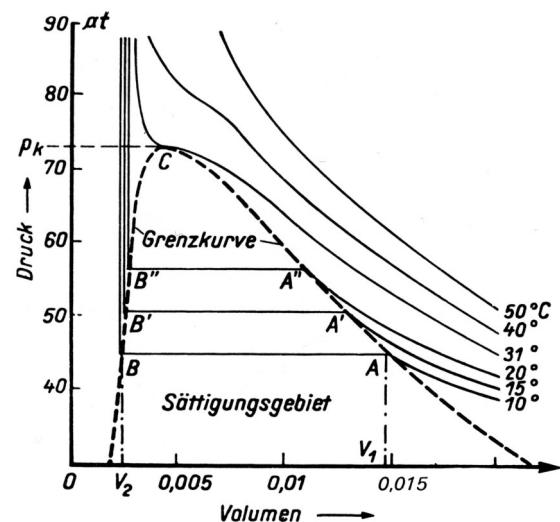


Abbildung 1: Experimentell bestimmtes  $pV$ -Diagramm von  $\text{CO}_2$  (aus *Bergmann/Schäfer*, Bd. 1). Die Druckeinheit bedeutet Atmosphären ( $1 \text{ at} = 0,98 \text{ bar}$ ).

1 Im Laufe des Physikstudiums werden Sie auch Phasenübergänge anderer Art, d.h. ohne gleichzeitige Änderung des Aggregatzustandes kennenlernen.

2 In der Flasche ist natürlich das Volumen konstant und die Stoffmenge ändert sich.

Man möchte nun eine Zustandsgleichung gewinnen, welche die gemessenen Verläufe beschreibt.

Will man solch eine „universelle“ Zustandsgleichung herleiten, die  $p$ ,  $V$ ,  $n$  und  $T$  sowohl für den gasförmigen als auch für den flüssigen Bereich zusammenführt, so wird sofort klar, dass dies nur mithilfe individueller, stoffspezifischer Parameter gelingen kann. Diese Parameter müssen deshalb stoffspezifisch sein (und daher am besten empirisch bestimmt werden), da sowohl die Wechselwirkung der Teilchen untereinander als auch ihr Eigenvolumen mit Sicherheit von der Natur der Atome oder Moleküle abhängt.

Eine bekannte Näherung für eine derart „universelle“ Zustandsgleichung stellt die Van-der-Waals-Gleichung dar, die zwei stoffspezifische Parameter enthält, den sogenannten Binnendruckparameter  $a$  und den Eigenvolumenparameter  $b$ . Die Gleichung lautet:

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

Der Term mit  $b$  in Gleichung (2) ist selbsterklärend, die anschauliche Bedeutung des Terms mit  $a$  kann man folgendermaßen beschreiben: Ein Gasteilchen wechselwirkt mit allen Nachbarn, die ringsherum im Mittel gleich verteilt sind, wenn sich das Teilchen im Inneren des Volumens befindet. Teilchen am Rande verspüren aber eine ins Innere von  $V$  gerichtete mittlere Nettokraft. Diese Teilchen können das Gas zusammendrücken, da sie ja mit den anderen Teilchen wechselwirken (im Unterschied zum realen Gas). Deshalb wird der Binnendruck-Term zum messbaren Druck hinzuaddiert.

Im nächsten Abschnitt sollen detaillierter, aber gleichzeitig abstrakter, die Hintergründe betrachtet werden, die zur Van-der-Waals-Gleichung und damit zu  $a$  und  $b$  führen.

Es sei schon an dieser Stelle betont, dass Gleichung (2) eine Näherungsformel darstellt, die den horizontalen Druckverlauf im Koexistenzgebiet nicht wiedergeben kann. Dies wird unten in Abbildung (3) grafisch dargestellt.

### 1.3 Hintergrund der Van-der-Waals-Gleichung

Gleichung (2) wird in **Landau/Lifschitz**, *Theoretische Physik*, Band V, verständlich hergeleitet. Diese Herleitung soll hier natürlich nicht nachgezeichnet werden, sondern nur in aller Kürze die wesentlichen Ergebnisse erwähnen. Damit bekommt man ein viel konkreteres Bild der Parameter  $a$  und  $b$ .

Die Herleitung nach **Landau/Lifschitz** basiert darauf, sinnvolle Ausdrücke für die freie Energie  $F$  des Gases als Funktion von  $V$ ,  $T$ ,  $n$  und  $U_{12}$  aufzustellen, wobei  $U_{12}$  das Zweikörperpotential für

die betreffenden Gasteilchen ist. Aus  $F$  kann dann der Druck gemäß  $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$  berechnet werden.

$U_{12}$  soll nur vom Teilchenabstand  $r$  abhängen und einen Verlauf besitzen, wie er in Abbildung (2) dargestellt ist.

Die genauere Interpretation dieses Potentialverlaufs werden Sie im Laufe des Studiums mit Sicherheit erfahren. Hier ist nur wichtig zu sehen, dass etwa bei  $2r_0$  eine starke Abstoßung einsetzt.  $r_0$  muss also mit dem Eigenvolumen verknüpft sein.

In der Tat zeigt **Landau/Lifschitz**, dass es Sinn macht, bei der Berechnung von  $F$  mit diesem  $U_{12}$  einen Parameter  $b = N_A \cdot 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3$  einzuführen, wobei  $N_A$  die Avogadrozahl ist. Dieses  $b$  ist am Ende mit dem Eigenvolumenparameter der Van-der-Waals-Gleichung

gleichzusetzen. Fasst man  $r_0$  als Radius der „Teilchenkugel“ auf, so entspricht  $b$  dem vierfachen Volumen dieser Kugel mal  $N_A$  Teilchen, genau so wie man es sich naiv denkt.

Weniger leicht steht es um den Parameter  $a$ , den **Landau/Lifschitz** bei der Berechnung von  $F$  mittels  $U_{12}$  für 1 Mol einführt. Dieser erscheint dort in der Form  $a = -\frac{1}{2} N_A \int_{2r_0}^{\infty} 4 \pi U_{12} r^2 dr$ . Das Integral läuft nur über den anziehenden Bereich von  $U_{12}$ , repräsentiert also den anziehenden Charakter der Teilchenwechselwirkung, dem der Binnendruck zugeschrieben wurde. Natürlich ist am Ende der Herleitung das so definierte  $a$  mit dem aus der Van-der-Waals-Gleichung identisch.

Mit einer weiteren raffinierten Grenzwertbetrachtung, die der Inkompressibilität im kondensierten Fall Rechnung trägt, wird im **Landau/Lifschitz** schließlich gezeigt, dass für die freie Energie gilt

$$F = F_{\text{ideal}} - nRT \ln\left(1 - \frac{nb}{V}\right) - \frac{n^2 a}{V} \quad (3)$$

Dabei ist  $F_{\text{ideal}}$  die freie Energie des idealen Gases.

Wer gerne rechnet, mag zeigen, dass mit  $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$  daraus die Van-der-Waals-Gleichung folgt (Die Ableitung von  $F_{\text{ideal}}$  ergibt dabei natürlich die Zustandsgleichung des idealen Gases).

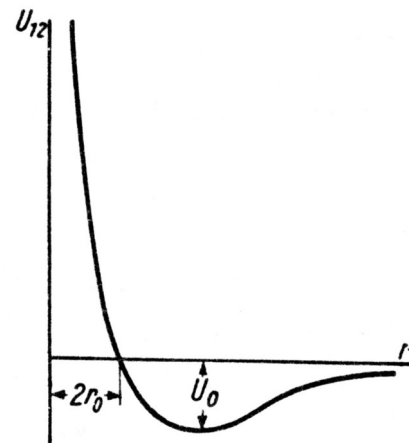


Abbildung 2: Qualitativer Verlauf des 2-Körperpotentials  $U_{12}$  für zwei Gasteilchen im Abstand  $r$ . Der Graph ist typisch für die meisten Gase. Der Abstand  $r_0$  stellt sich als sinnvolle Größe für den „Radius“ des Teilchens heraus, wenn man dieses als „harte Kugel“ auffasst.  $U_{12}$  nimmt bei  $r_0$  schon recht große Werte an.

Die Details der Herleitung sind hier, wie bereits erwähnt, nicht interessant. Wichtig zu wissen ist jedoch, dass außer den allgemeinen, fundamentalen thermodynamischen Beziehungen nur die Kenntnis des generellen Verlaufs des zwischenmolekularen Potentials  $U_{12}$  benötigt wird.

### 1.4 $pV$ -Diagramme nach der Van-der-Waals-Gleichung und ihre Näherung durch den Virialkoeffizienten $B$

Will man ein  $pV$ -Diagramm nach der Van-der-Waals-Gleichung numerisch berechnen, so braucht man die Parameter  $a$  und  $b$  für das betreffende Gas. Diese gewinnt man experimentell aus den Werten für den kritischen Punkt. Dort befindet sich ein Wendepunkt mit horizontaler Tangente.

Damit errechnet man (siehe z. B. **Bergmann-Schaefer**, Bd. 1)  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  und  $p_c = \frac{a}{27b^2}$ .

Für das im Experiment verwendete Gas  $\text{SF}_6$  gilt  $p_c \approx 37,6 \text{ bar}$  und  $T_c \approx 318,6 \text{ K}$ , womit man mit den gerade zitierten Beziehungen die ungefähren Werte  $a = 0,787 \frac{\text{Nm}^4}{\text{mol}^2}$  und  $b = 8,81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$  errechnet.

Für Ethan erhält man  $a = 0,56 \frac{\text{Nm}^4}{\text{mol}^2}$  und  $b = 6,52 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ .

Mit den Werten für  $\text{SF}_6$  wurden die  $pV$ -Kurven nach der Van-der-Waals-Gleichung für verschiedene Temperaturen berechnet, die in Abbildung (3) zu sehen sind.

Die Kurvenbereiche, die an ein liegendes „S“ erinnern, sind in der Natur nicht realisiert. Dort, im Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit, findet man experimentell eine waagerechte Linie. Diese Linie wurde für eine der Van-der-Waals-Kurven nach Augenmaß eingezeichnet, wobei die Konstruktion nach Maxwell verwendet wurde: Der Bogen unterhalb soll die gleiche Fläche besitzen wie der Bogen oberhalb der Waagerechten. Vergleicht man die Verläufe außerhalb des Koexistenzbereiches mit real gemessenen Kurven (z. B. in Abbildung (1), so sieht man, dass die Van-der-Waals-Gleichung gut funktioniert. Quantitative Vergleiche mit präzisen Experimenten bestätigen dies.

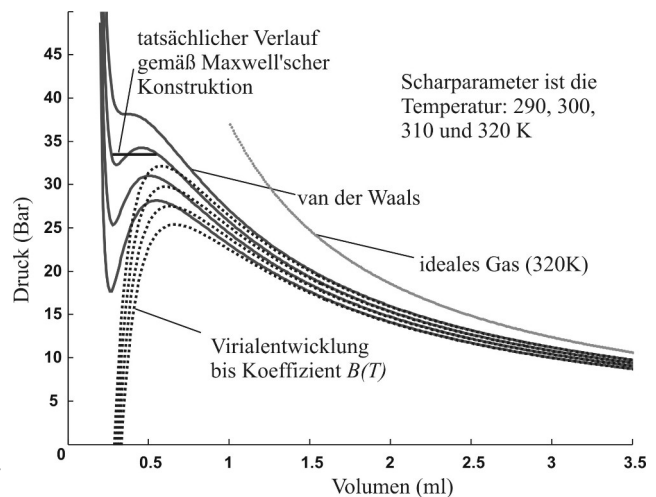


Abbildung 3:  $pV$ -Diagramm für  $\text{SF}_6$ . Alle Kurven sind numerisch berechnet. Drücke und Volumina entsprechen in etwa den Versuchsbedingungen, siehe Text.

Im Folgenden soll der Kurvenbereich rechts des Koexistenzgebietes genauer betrachtet werden, da

dieses Gebiet im Experiment besonders gut zu untersuchen ist. Auch dort ist schon eine deutliche Abweichung vom Hyperbelverlauf des idealen Gases zu erkennen, wenn man die Zustandsgrößen  $p$  und  $V$  geeignet (im so genannten Amagat-Diagramm, siehe unten) gegeneinander aufträgt. Man müsste also durch numerische Kurvenanpassung (auch als Kurvenfit bekannt) die Koeffizienten  $a$  und  $b$  des betreffenden Gases bestimmen können. Es zeigt sich aber, dass dies nur recht ungenau funktioniert. Stattdessen wird gerne eine Näherung der Van-der-Waals-Gleichung für dieses Gebiet verwendet, die mit nur einem Parameter  $B$  auskommt. Dieser hängt dann allerdings von der Temperatur ab, also  $B(T)$ , und wird in geeigneten Werken für die verschiedenen Gase tabelliert. Die Näherung lautet

$$pV = nRT \left( 1 + \frac{nB(T)}{V} \right). \quad (4)$$

Man nennt diese Gleichung „Virialentwicklung der Zustandsgleichung“ und  $B(T)$  den zweiten Virialkoeffizienten (der erste ist die 1 in der Klammer, die bei verschwindendem  $B$  zur Zustandsgleichung für ideale Gase führt).

Da Gleichung (4) eine Näherung von Gleichung (2) ist, was im Anhang gezeigt wird, kann man  $B(T)$  durch  $a$  und  $b$  ausdrücken. Es ergibt sich  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$ . Damit und mit Gleichung (4)

kann wiederum numerisch  $p(V)$  berechnet werden. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung (3) gepunktet eingezeichnet und zwar für die gleichen Temperaturen, die für die Van-der-Waals-Kurven verwendet wurden. Man erkennt, dass die Virialentwicklung für große Volumina eine gute Näherung darstellt, für kleine  $V$  wird sie unphysikalisch. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch höhere Entwicklungsglieder  $\left( \propto \frac{1}{V^2}, \propto \frac{1}{V^3} \right)$  mit den entsprechenden höheren

Virialkoeffizienten möglich sind und teilweise auch in der Ingenieurskunst verwendet werden.

Ein Ziel des Versuches besteht darin, den Virialkoeffizienten  $B$  für verschiedene Temperaturen  $T$  zu bestimmen.

## 2 Aufgaben und Hinweise

### 2.1 Beschreibung des Gerätes

GEFAHR: Der Druck darf nicht über 50 bar = 5 MPa steigen. Daher dürfen Sie bei vollständig verflüssigtem Gas keinesfalls die Temperatur erhöhen.

Vor jeder Temperaturänderung ist der Druck auf ein Minimum einzustellen.

Das Gerät besteht aus einer transparenten Kapillare bekannten Volumens, einem Druckerzeugungssystem mit Manometer und einem Umwälzthermostaten. Die Kapillare ist von einem transparenten Plexiglasrohr umgeben, das sowohl als mechanischer Schutz dient als auch das Wasser zum Temperieren aufnimmt. Der Wasserzulauf erfolgt über die untere Schlauchtülle, der Ablauf über die obere. Diese Anordnung minimiert Luftblasen, kann aber bei starker Umwälzpumpe den Wasserspiegel über den oberen Rand des Plexiglasrohrs treiben. Man schließt dieses daher mit einem Stopfen ab.

In der Druckkammer befinden sich ca. 360 g Quecksilber, die in die Kapillare gedrückt werden können. Dies geschieht durch Drehung des Handrades im Uhrzeigersinn, wodurch über einen Spindeltrieb ein Kolben nach oben geschoben wird.

Der maximal zulässige Druck von 5 MPa (50 bar) und die maximale Temperatur von 55 °C dürfen nicht überschritten werden!

Ebenso ist zu beachten, dass der untere Anschlag für die Kolbenabsenkung deutlich fühlbar ist und nicht mit Gewalt überdreht werden darf!

Eine Betätigung der Ventile der Druckkammer ist streng verboten!

### 2.2 Messung der Isothermen von Ethan oder Schwefelhexafluorid

Die Aufzeichnung von  $T(t)$  wird mit einem stabförmigen Temperatursensor durchgeführt, der sich über „Bluetooth“ mit einem Endgerät verbinden lässt. Dies kann nach Installation der „measureApp“ entweder ein Smartphone oder ein Tablet (wird bei Bedarf zur Verfügung gestellt) sein. Eine Übersicht der wichtigsten Funktionen der App sowie der QR-Code zum Download befinden sich am Messplatz.

Für die Temperaturmessung muss der Sensor zunächst vorbereitet werden. Halten Sie dazu den Schalter des Sensors solange gedrückt, bis er im Eingabemenü der App erscheint und aktivieren Sie ihn durch Anklicken. Als Abtastfrequenz sollte 5 Hz eingestellt sein. Nun kann der Temperaturverlauf  $T(t)$  durch Aktivierung des roten Buttons aufgenommen werden. Dessen erneute Aktivierung beendet die Messung.

Messen Sie die Isothermen **entweder** für Ethan **oder** für Schwefelhexafluorid.

Beim Ethan nehmen Sie Temperaturen aus dem Bereich von ca. 10 °C bis maximal 28 °C, die Sie in 3 möglichst gleichen Schritten ändern. Für Ethan gilt  $p_{\text{krit}}^{\text{Ethan}} = 48,7 \text{ bar}$  und  $T_{\text{krit}}^{\text{Ethan}} = 32,2 \text{ °C}$ .

Beim Schwefelhexafluorid ist der Temperaturbereich von ca. 20 °C bis maximal 41 °C zu wählen ( $p_{\text{krit}}^{\text{SF}_6} \approx 38,0 \text{ bar}$  und  $T_{\text{krit}}^{\text{SF}_6} \approx 45,5 \text{ °C}$ ). Starten Sie bei den tieferen Temperaturen, die Sie durch Hinzufügen von Eis herstellen.

Bei jeder Temperaturänderung sollten Sie den Temperaturverlauf beobachten und erst dann zu messen beginnen, wenn Sie innerhalb von 2 Minuten keine Änderung mehr ablesen können.

Beginnend bei großem  $V$  messen Sie nun  $p$  und  $V$ . Bevor Sie jeweils den Druck ablesen, klopfen Sie bitte leicht an das Manometer. Die Schrittweite bei der Volumenänderung soll von Ihnen selbst festgelegt werden.

Bedenken Sie dabei die folgenden Gesichtspunkte: Zur Bestimmung des Virialkoeffizienten  $B$  und der Stoffmenge  $n$  nach Abschnitt 2.4 benötigen Sie möglichst viele Werte bei großen Volumina. Beginnen Sie also immer am unteren Ende der Volumenskala und komprimieren Sie zunächst in nicht zu großen Schritten. Ab etwa 2 bis 2,5 ml können Sie in größeren Schritten den Beginn der Verflüssigung suchen. Diese Stelle, die im  $pV$ -Diagramm in Abbildung (1) mit A bezeichnet wird, ist dann möglichst genau auszumessen. Im Koexistenzgebiet kann dann wieder in etwas größeren Abständen gemessen werden. Schließlich beobachten Sie genau das Verschwinden des gasförmigen Volumens, Punkt B in Abbildung (1). **Bei Punkt B ist das Handrad mit größter Vorsicht zu betätigen.**

Stellen Sie ab jetzt, also bei gerade verschwundener Gasblase, zwei oder drei höhere Druckwerte ein, maximal jedoch 50 bar. Beobachten Sie bei Drehen des Handrades nur das Manometer. Sie werden schwerlich eine Volumenänderung ablesen können, weshalb die so gemessenen Punkte im  $pV$ -Diagramm praktisch auf einer Senkrechten liegen. Dies erlaubt dann eine solide grafische Abschätzung des Volumens  $V_{\text{Fl}}$ , bei dem die gesamte Stoffmenge als Flüssigkeit vorliegt (Punkt B).

Messen Sie möglichst noch weitere Isothermen bei Zwischentemperaturen, da Sie so weitere Daten für eine verbesserte Auswertung gewinnen.

### 2.3 $pV$ -Diagramm der Isothermen

Zeichnen Sie ein  $pV$ -Diagramm der gemessenen Isothermen mit allen relevanten Parametern und zeichnen Sie den Bereich ein, in dem ein Zweiphasensystem aus Flüssigkeit und Gas besteht (Koexistenzgebiet; Handskizze genügt).



## 2.4 Bestimmung des Virialkoeffizienten $B$

Trägt man die Isothermen in einem Diagramm  $pV$  gegen  $V^{-1}$  auf, so können durch Grenzübergänge Virialkoeffizienten bestimmt werden. Wie man durch Umstellen von Gleichung (2) erkennt, stellen die Isothermen in einem solchen Diagramm Geraden dar. Dies gilt natürlich nur für kleine Werte von  $V^{-1}$ , also für große Volumina, d. h. in dem Bereich, wo die Virialentwicklung eine gute Näherung darstellt. Legen Sie die Geraden für diesen Bereich durch Ihre Messpunkte.

Extrapolation der Geraden bis zur  $pV$ -Achse ergibt einen Achsenabschnitt. Dessen Wert erkennt man mit Hilfe des Grenzübergangs der Gleichung (4) zu unendlich großem Volumen als

$$\lim_{1/V \rightarrow 0} (pV) = nRT. \quad (5)$$

Aus diesem Achsenabschnitt kann also die Stoffmenge  $n$  in mol bestimmt werden. Wegen des abgeschlossenen Systems sollte sie selbstverständlich nicht von der Temperatur abhängen. Können Sie dies bestätigen, am besten grafisch?

Aus der Steigung der einzelnen Geraden folgt der Virialkoeffizient  $B(T)$  gemäß

$$\lim_{1/V \rightarrow 0} \frac{\Delta(pV)}{\Delta(1/V)} = n^2 RT B(T). \quad (6)$$

Berechnen Sie  $B(T)$  für die von Ihnen vermessenen Temperaturen.

Versuchen Sie die Gleichung  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$  grafisch zu bestätigen. Vergleichen Sie die gemessenen Werte  $B(T)$  mit den Werten, die Sie aus den oben angeführten Daten für  $a$  und  $b$  berechnen können.

## 2.5 Amagat-Diagramm

Der Verlauf der gemessenen Isothermen im Gebiet rechts des Koexistenzbereiches erinnert noch stark an den von Hyperbeln. Wenn man nur in diesen Bereich messen kann, so wird also im  $pV$ -Diagramm der Unterschied zum idealen Gas nicht ohne weiteres deutlich.

Erstaunlich klar zeigt sich der Charakter des realen Gases auch in diesem Bereich durch eine andere Auftragung von  $p$  und  $V$ . Im so genannten Amagat-Diagramm wird das Produkt  $pV$  als Funktion von  $p$  aufgetragen. Fertigen Sie ein Amagat-Diagramm an und zeichnen Sie eine Isotherme für ein ideales Gas der gleichen Stoffmenge  $n$  ein.

Reale Gase lassen sich wegen des attraktiven Teils des zwischenmolekularen Potentials, siehe Abbildung (2), leichter komprimieren als ideale Gase. Weshalb kann man dies im Amagat-Diagramm unmittelbar erkennen?

## 2.6 Dampfdruckkurve eines realen Gases

Die Dampfdruckkurve lässt sich direkt aus den Drucken im Koexistenzbereich als Funktion der Temperatur ablesen. Zeichnen Sie die Dampfdruckkurve des von Ihnen untersuchten realen Gases und nähern Sie den Verlauf durch eine Gerade.

Den Zusammenhang unserer gemessenen Größen mit der Verdampfungswärme  $Q_v = n \cdot q_v$  stellt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung her. Es gilt

$$n \cdot q_v = \frac{dp}{dT} (V_D - V_{FI}) T . \quad (7)$$

Berechnen Sie die temperaturabhängige molare Verdampfungswärme  $q_v(T)$  gemäß Gleichung (7), indem Sie  $\frac{dp}{dT}$  mit der von Ihnen ermittelten Geraden berechnen und  $V_D - V_{FI}$  aus den Knickpunkten A und B der Isothermen im  $pV$ -Diagramm bestimmen. Zeichnen Sie das Ergebnis in ein Diagramm. Laut Gleichung (7) wird  $n \cdot q_v$  am kritischen Punkt gleich Null, da dort  $V_D - V_{FI}$  verschwindet. Fügen Sie den entsprechenden Punkt im Diagramm hinzu.

## Anhang

### Virialentwicklung als Näherung der Van-der-Waals-Gleichung

Die Virialentwicklung der Van-der-Waals-Gleichung soll an dieser Stelle näher untersucht werden.

Hier wird auch die Gültigkeit der Gleichung  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$  gezeigt.

Die Van-der-Waals-Gleichung (2) lautet nach dem Druck aufgelöst

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}.$$

Man klammert  $nR\frac{T}{V}$  aus, damit vor der Klammer der Term der Zustandsgleichung für ideale Gase steht, und erhält

$$p = \frac{nRT}{V} \left( \frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{an}{VRT} \right).$$

Nun kommt die einzige Näherung:  $\frac{nb}{V}$ , also Eigenvolumen durch äußeres Volumen, ist im Gebiet rechts sicherlich sehr viel kleiner als 1. Der erste Bruch in der Klammer wird nach Taylor durch  $1 + \frac{nb}{V}$  genähert. Damit erhält man

$$p = \frac{nRT}{V} \left( 1 + \frac{n \left( b - \frac{a}{RT} \right)}{V} \right).$$

Dies entspricht Gleichung (4), wenn  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$  gesetzt wird.