

8.4.12 Kritischer Druck (Van der Waals)

1 Motivation

Beim Erwärmen von CO_2 hängt dessen Verhalten vom zur Verfügung stehendem Volumen ab: Bei kleinem Volumen verflüssigt es sich, bei grossem Volumen dagegen verdampft es!

Dies ist ein spektakulärer Versuch!

2 Experiment

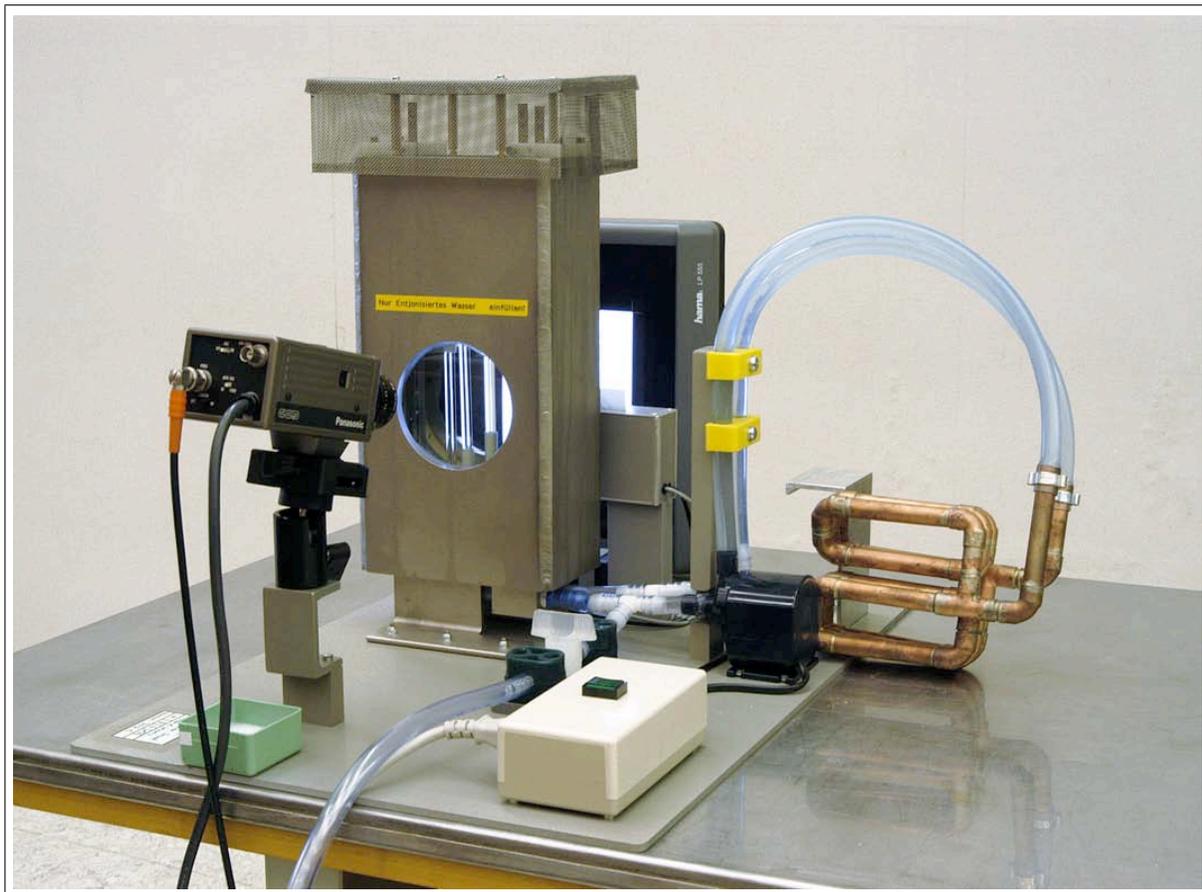


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau zum kritischen Druck

Abb. 1 zeigt den experimentellen Aufbau. In einem Stahlbehälter mit Fenster aus Panzerglas befinden sich drei mit CO_2 gefüllten Glasröhrchen. Jedes Röhrchen ist mit der gleichen Menge CO_2 gefüllt; sie haben aber unterschiedliche Volumina. Deshalb unterscheiden sie sich im *spezifischen Volumen* V_M (siehe dazu auch Abb. 2):

a) Im mittleren Röhrchen ist das spezifische Volumen gleich dem kritischen Volumen:

$$V_M = V_M^K \quad (1)$$

b) Im linken Röhrchen ist das spezifische Volumen kleiner als das kritische Volumen:

$$V_M < V_M^K \quad (2)$$

c) Im rechten Röhrchen ist das spezifische Volumen grösser als das kritische Volumen:

$$V_M > V_M^K \quad (3)$$

Der Stahlbehälter ist mit Wasser gefüllt, das über Schläuche an eine Pumpe und einen Wärmetauscher angeschlossen ist. Man beginnt das Experiment bei Zimmertemperatur und taucht zunächst den Wärmetauscher in warmes Wasser ein, so dass sich das CO_2 in allen drei Röhrchen langsam erwärmt. Der folgende Vorgang lässt sich anhand von Abb. 2 verstehen. Da bei jedem Gläschen das spezifische Volumen fest vorgegeben ist, durchläuft ihr Zustand eine senkrechte Gerade nach oben. Im Bereich der flüssig-festen Koexistenz sind die Isothermen nicht durch die berechneten Kurven gegeben, sondern durch die horizontalen Geraden.

Zu Beginn befindet sich in allen drei Röhrchen flüssiges CO_2 derart, dass der Meniskus sich auf derselben Höhe befindet. Beim Erwärmen **steigt** der Meniskus im Röhrchen mit $V_M < V_M^K$, **bleibt gleich** im mittleren Röhrchen mit $V_M = V_M^K$ und **fällt** im Röhrchen mit $V_M > V_M^K$. Beim Erreichen der kritischen Temperatur ist im ersten Röhrchen alles verflüssigt, im dritten dagegen alles verdampft.

Im mittleren Röhrchen verschwindet schlagartig der Meniskus!

Anschliessend wird der Wärmetauscher in ein Eiswasserbad getaucht. Beim Abkühlen kehrt sich der obige Prozess um. Im mittleren Röhrchen bildet sich beim Abkühlen unter die kritische Temperatur schlagartig die Flüssigkeit, was am Erscheinen des Meniskus zu sehen ist. Im linken Röhrchen verdampft das CO_2 , und im rechten kondensiert es.

3 Theorie: Zustandsgleichung nach van der Waals

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

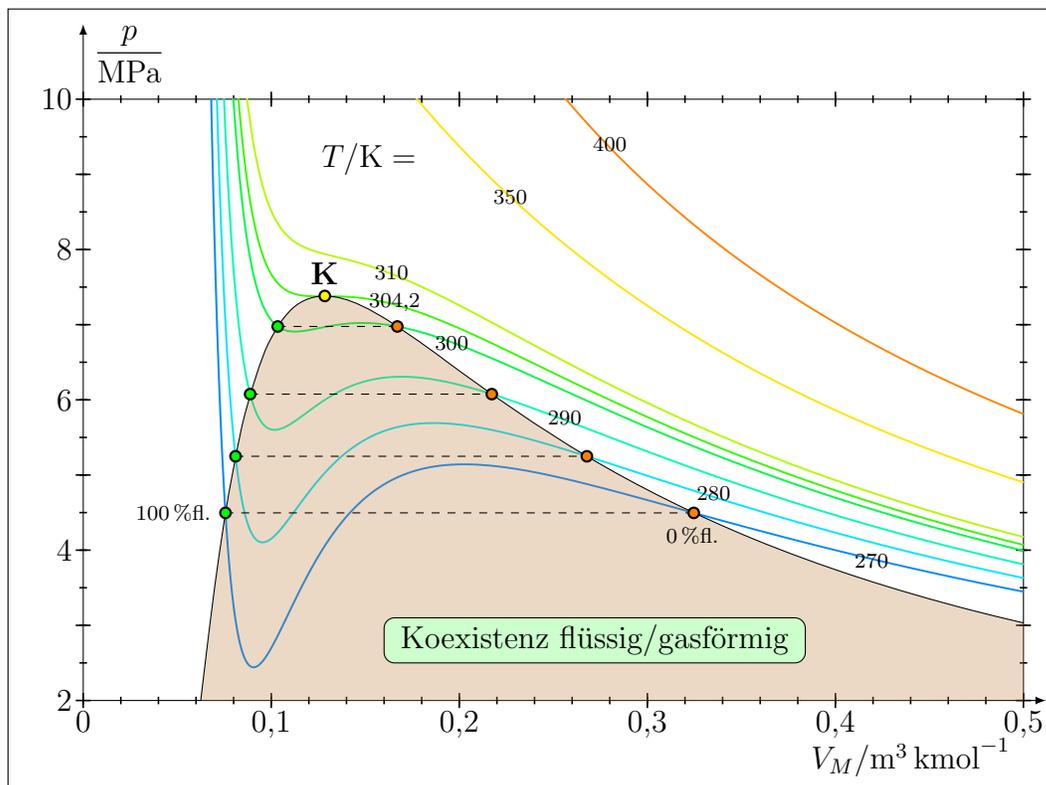
Mit dem Molvolumen

$$V_M := \frac{V}{M} \quad (5)$$

erhalten wir

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) (V_M - b) = RT \quad (6)$$

Verglichen mit der Zustandsgleichung von idealen Gasen treten 2 Korrekturen auf:

Abbildung 2: Isothermen für CO₂ im pV_M -Diagramm.

- a) Zum äusseren Druck p addiert sich der sog. Binnendruck $p_i = \frac{a \nu^2}{V^2}$, der von der Anziehung der Moleküle herrührt. Dies vermindert die Möglichkeit der Moleküle, Impuls zu übertragen.
- b) Vom Volumen V müssen wir das sog. Kovolumen subtrahieren. Dieses kann man mit $b \approx 4N_0\Omega$ abschätzen, wobei Ω das Eigenvolumen eines Moleküls ist.

In der Abbildung 2 ist für ein reales Gas (CO₂) der Druck p als Funktion des Molvolumens V_M mit der Temperatur als Parameter wiedergegeben. Für hohe Temperaturen verhält sich CO₂ wie ein ideales Gas.

Am kritischen Punkt (**K**) haben wir eine horizontale Wendetangente. Daraus lassen sich die Werte p_k , V_k , T_k ermitteln:

Aus der waagrechten Tangente folgt:

$$p = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2} \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V_M} = -\frac{RT}{(V_M - b)^2} + \frac{2a}{V_M^3} := 0 \quad (8)$$

$$\Rightarrow RTV_M^3 = 2a(V_M - b)^2 \quad (9)$$

Die 2. Ableitung muss ebenfalls verschwinden:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V_M^2} = \frac{2RT}{(V_M - b)^3} - \frac{6a}{V_M^4} := 0 \quad (10)$$

$$\Rightarrow 2RTV_M^4 = 6a(V_M - b)^3 \quad (11)$$

Nach Division von Gl. (11) durch Gl. (9) erhalten wir für das kritische Volumen:

$$V_M^K = 3b \quad (12)$$

Durch Einsetzen von V_M^K in Gl. (9) erhalten wir die kritische Temperatur T^K und schliesslich den kritischen Druck durch Einsetzen von V_M^K und T^K in Gl. (7):

$V_M^K = 3b$	$T^K = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$	(13)
$p^K = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$	$\frac{p^K V_M^K}{RT^K} = \frac{3}{8}$	

Oberhalb der kritischen Temperatur kann das Gas auch bei grösstem Druck nicht verflüssigt werden.

Wenn man dagegen für $T < T_K$ von grossen Molvolumen her kommend (rechte Seite in der Abbildung) das Volumen verkleinert, steigt der Druck nur solange, bis die Koexistenzphase flüssig/gasförmig erreicht wird. Dann bewirkt eine weitere Volumenreduktion eine Verflüssigung eines Teils des Gases derart, dass der Druck dabei konstant bleibt! Die Isotherme folgt also in diesem Gebiet nicht der theoretischen Kurve, sondern einer horizontalen Geraden. Beim Eintritt von rechts her sind 0% des Stoffes flüssig; beim Austritt aus dem Koexistenzgebiet links ist alles verflüssigt, und die Isotherme steigt steil an, da sich Flüssigkeiten nur sehr wenig komprimieren lassen.