

Physikalisches Praktikum

Versuch 10

Isothermen und Verflüssigung eines realen Gases

Wichtige Begriffe

Ideale Gase und Zustandsgleichung idealer Gase, Zustandsgrößen, molare Gaskonstante, Stoffmenge, reale Gase und VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung, Binnendruck, Kovolumen, Isotherme, Verdampfung und Kondensation, Dampfdruckkurve, Sättigungsdampfdruck, kritischer Punkt, kritischer Druck, kritisches Volumen, kritische Temperatur.

Vorsichtsmaßnahmen

- *Der Druckbereich in der roten Zone ist Tabuzone!*
- *'Wasserstand' in der Temperierflüssigkeit überwachen – Überschwemmungsgefahr!*

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Gase und Zustandsgleichung idealer Gase

Dem Modell 'ideales Gas' liegen folgende Modellvorstellungen zugrunde:

- Es besteht aus Teilchen (genannt Atome oder Moleküle), die eine Masse besitzen, aber keine geometrische Ausdehnung (System 'materieller Punkte').
- Zwischen den Teilchen existieren keine Wechselwirkungskräfte.
- Zusammenstöße der Teilchen mit der Begrenzung und untereinander erfolgen vollständig elastisch.

Die kinetische Gastheorie wendet die Stoßgesetze der Mechanik auf ein solches System an. Es folgt letztlich die Zustandsgleichung idealer Gase

$$[1] \quad pV = nR_m T$$

mit

p Druck

V Volumen

T absolute – oder KELVIN Temperatur – (Basiseinheit im SI-System)

n Teilchenmenge oder Stoffmenge (Basiseinheit im SI-System)

R_m molare – oder universelle – Gaskonstante ($R_m = 8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

Gase werden logischerweise dann besonders gut durch die Zustandsgleichung idealer Gase beschrieben, wenn die Modellvorstellungen erfüllt sind, also bei geringen Dichten, hohen Temperaturen oder niedrigen Drucken.

Für ein ideales Gas ergibt sich speziell für eine isotherme Zustandsänderung die BOYLE-MARIOTTESche Beziehung

$$[2] \quad pV = \text{const.}$$

also in einem p, V -Diagramm eine Hyperbelschar für die Isothermen.

1.2. Reale Gase und VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung

Ein reales Gas wird in guter Näherung durch die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung beschrieben

$$[3] \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nR_m T$$

Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung wird i. Allg. für die Teilchenmenge $n = 1 \text{ mol}$ angegeben; ihre Formulierung lautet dann

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - b) = R_m T \quad \text{mit dem Molvolumen } V_{\text{mol}} = \frac{V}{n}$$

VAN DER WAALS hat die Zustandsgleichung idealer Gase für reale Gase modifiziert. Er bringt als physikalisch deutbare Korrekturen in die Zustandsgleichung ein:

- Die Teilchen des Gases haben eine endliche Ausdehnung, also ein Eigenvolumen; sie beanspruchen ein Volumen, das zur freien Bewegung der Teilchen nicht mehr zur Verfügung steht. Die Theorie liefert: Dieses Kovolumen b entspricht etwa dem vierfachen Wert des Eigenvolumens der Moleküle des Gases. Vom Volumen V ist das Kovolumen b zu subtrahieren.

- Es existieren zwischen den Teilchen schwache Wechselwirkungskräfte (VAN DER WAALSSche Kräfte): zum äußeren Druck p ist der Binnendruck zu addieren. Jedes Teilchen des Systems übt auf alle anderen Teilchen eine Kraft auf. Die Anzahl der wechselwirkenden Teilchenpaare ist also proportional zum Quadrat der Dichte des Gases; die Dichte ist umgekehrt proportional zum Volumen; damit ist der Binnendruck darstellbar als $\frac{a}{V_{\text{mol}}^2}$,

Die Konstanten a und b können aus den experimentell bestimmten kritischen Daten berechnet werden (vgl. Anhang).

1.3. Isothermen eines realen Gases

Für ein ideales Gas ergibt sich eine isotherme Zustandsänderung die BOYLE-MARIOTTESche Beziehung

$$pV = \text{const.}$$

also für die Isothermen in einem p, V -Diagramm eine Hyperbelschar.

Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung liefert für eine Isotherme eine Gleichung dritten Grades; der Kurvenverlauf der mathematischen Funktion ist in Abb. 1 dargestellt. Als mathematische Funktion dritten Grades hat sie drei Lösungen. Physikalisch betrachtet, kann der Kurvenverlauf aber nicht stimmen: Auf dem Kurvenstück DCB nimmt bei Kompression das (Mol)Volumen V_{mol} ab und gleichzeitig auch der Druck p ! Experimentell beobachtet wird folgendes: Im Intervall ECA tritt ein horizontales Kurvenstück auf; es scheidet sich die flüssige Phase aus. Dem Zwang der Volumenverminderung weicht das System durch Kondensation aus, denn die Dichte der Flüssigkeit ist sehr viel größer als die des Gases.

Ohne Beweis sei angegeben, dass das horizontale Kurvenstück – genannt MAXWELLSche Gerade – so liegt, dass die Flächenstücke oberhalb und unterhalb der Horizontalen gleich werden.

Im Punkt A ist die Substanz vollständig in die flüssige Phase übergegangen. Eine weitere Verringerung des Volumens ergibt wegen der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten eine starke Drucksteigerung!

Verbindet man für verschiedene Isothermen die Punkte des Beginns und des Endes der Verflüssigung miteinander, so ergibt sich ein Bereich, in dem gasförmige und flüssige Phase koexistieren, in dem also Verflüssigung möglich ist. Bei einer Temperatur T_{krit} (kritische Temperatur) fallen die drei Lösungen der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung zusammen, es tritt kein horizontales Kurvenstück mehr auf. Diese Temperatur markiert gleichzeitig die obere Grenztemperatur für die Verflüssigung einer Substanz, denn für alle $T > T_{\text{krit}}$ ist eine Verflüssigung nicht mehr möglich.

Eine mathematische Anmerkung: Für $T > T_{\text{krit}}$ gibt es nur noch eine reelle Lösung der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung; zwei weitere Lösungen sind konjugiert komplex. Es ergeben sich im Vergleich zu den Isothermen eines idealen Gases sehr stark 'verbogene' Hyperbeln.

1.4. Verdunsten, Verdampfen und Kondensieren

Stellt man ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß offen auf, dann beobachtet man, dass die Flüssigkeit im Laufe der Zeit weniger wird, die Flüssigkeit verdunstet. Es gibt in der Flüssigkeit stets Moleküle, deren Energie ausreicht, die zwischenmolekularen An

ziehungskräfte zu überwinden und die Flüssigkeit zu verlassen. Durch Diffusionsprozesse können sich diese Moleküle weiter von der Flüssigkeit im Gefäß entfernen, die offene Flüssigkeit verdunstet nach und nach. Verstärkt werden kann der Prozess durch zusätzliche Konvektion. Durch Wegblasen der 'heißen' Moleküle auf Ihrem Suppenlöffel kühlen Sie die Suppe ab und verhindern, sich den Mund zu verbrennen.

Bringt man in ein zuvor evakuiertes geschlossenes Gefäß eine Flüssigkeit ein, dann hat man ein reines Einkomponentensystem; die enthaltene Stoffmenge muss im Gefäß bleiben. Es werden wieder einige Teilchen eine genügend große kinetische Energie haben, um die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zu überwinden und in den Raum über der Flüssigkeit zu wechseln. Die Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit in die Dampfphase überwechseln, hängt über die MAXWELL-BOLTZMANN Geschwindigkeitsverteilung ausschließlich von der Temperatur der Flüssigkeit ab. Man sagt, die Flüssigkeit verdampft und unterscheidet zwischen der flüssigen Phase und der Dampf- oder Gasphase.

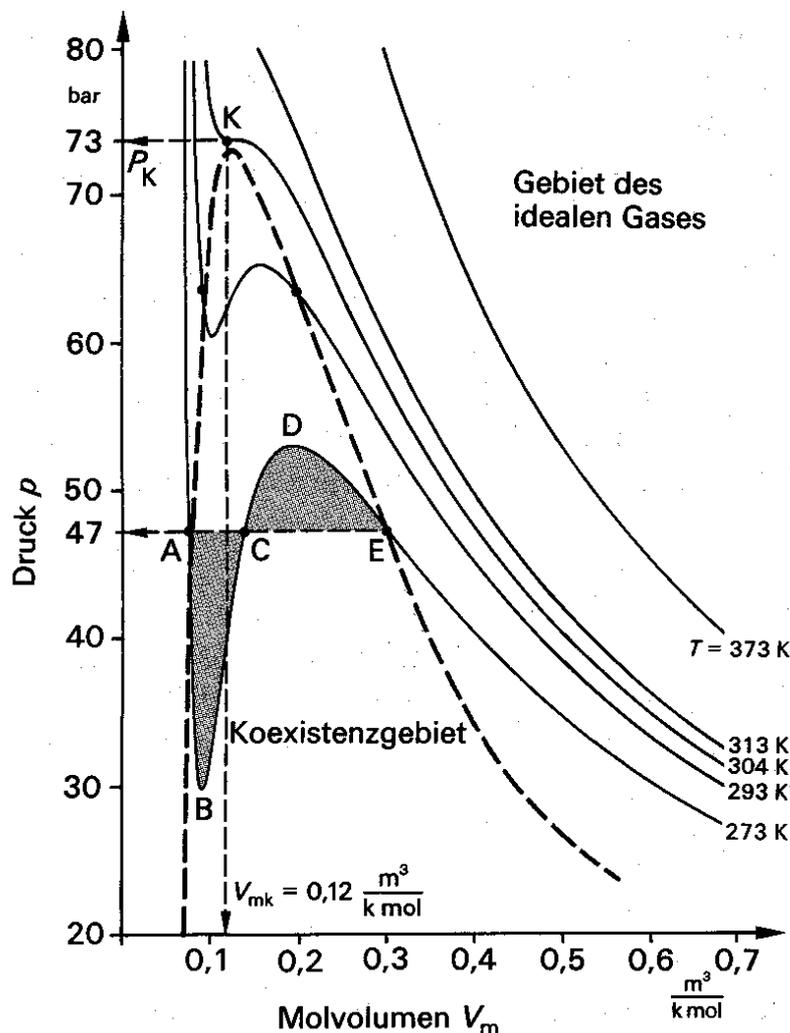


Abb. 1: VAN DER WAALSSche Isothermen für Kohlendioxid (CO_2)

(entnommen Hering, E.; Martin, R. & Stohrer, M.: Physik für Ingenieure; 8. Auflage; Bild 3-40 (2002); Berlin: Springer-Verlag)

Führt man die Volumenänderung bei der kritischen Temperatur T_{krit} durch, so reduziert sich der 'Volumenbereich', in dem Flüssigkeit und Gas koexistieren, auf einen einzigen Punkt, den Wendepunkt der Isothermen genannt 'kritischer Punkt'. Der kritische Punkt

ist ein eindeutig bestimmter Zustand des Gases, der durch die kritische Temperatur T_{krit} den kritischen Druck p_{krit} , sowie das kritische Volumen V_{krit} bzw. die kritische Dichte ρ_{krit} charakterisiert ist.

Umgekehrt können auch Moleküle aus der Dampfphase wieder in die Flüssigkeit zurückkehren, wenn sie in die Nähe der Flüssigkeitsoberfläche kommen. Man nennt diesen Vorgang Kondensation. Die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit in die flüssige Phase überwechseln, ist proportional zur Teilchenzahldichte in der Dampfphase; je größer die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit in der Dampfphase ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß einige von ihnen in die Flüssigkeit zurückkehren.

Nach einiger Zeit stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Anzahl der Teilchen, die verdampfen bzw. kondensieren gleich sind. Damit wird die Teilchenzahldichte in der Dampfphase zeitlich konstant. Es stellt sich bei einer vorgegebenen Temperatur ein charakteristischer Dampfdruck ein, den man Sättigungsdampfdruck nennt. Der Sättigungsdampfdruck hängt allein von der Temperatur des Flüssigkeits-Dampf-Systems ab; er nimmt mit wachsender Temperatur zu. Notwendig für das Vorliegen eines Gleichgewichtszustands zwischen Flüssigkeit und Dampf ist, dass immer Flüssigkeit vorhanden ist. Die Menge der Flüssigkeit ist dabei unerheblich.

Durch die betrachtete Temperatur T und den zugehörigen Sättigungsdampfdruck $p_{\text{sätt}}$ werden solche Zustände beschrieben, in denen Flüssigkeit und Dampf koexistieren und die im p,T -Diagramm durch die Dampfdruckkurve beschrieben werden.

1.5. Dampfdruckkurve

Trägt man im p,T -Diagramm den Sättigungsdampfdruck gegen die Temperatur auf, so erhält man die Dampfdruckkurve für die betrachtete Substanz. Die Dampfdruckkurve unterteilt die p,T -Ebene in zwei Bereiche: Unterhalb und rechts von der Dampfdruckkurve liegen diejenigen Zustände, in denen die Substanz als Gas vorliegt. In den Zuständen oberhalb der Dampfdruckkurve liegt die Substanz in der flüssigen Phase vor. Auf der Dampfdruckkurve finden wir diejenigen Zustände, in denen Flüssigkeit und Gas koexistieren.

Die Dampfdruckkurve endet am kritischen Punkt. Die Dichten von Flüssigkeit $\rho_{\text{flüss}}$ und Gas ρ_{gas} sind gleich – also ununterscheidbar – geworden

2. Versuchsaufbau

In Abb. 2 ist der Versuchsaufbau zur experimentellen Aufnahme der Isothermen, einschließlich der kritischen Isothermen, zur Bestimmung des kritischen Punktes der Substanz Schwefelhexafluorid SF_6 dargestellt. Die kritische Temperatur von Schwefelhexafluorid beträgt $\vartheta_{\text{krit}} = 45,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sie liegt also in einem experimentell einfach zugänglichen Bereich. Die Temperaturregelung erfolgt durch das Wasserbad W über einen geeigneten Thermostaten (Betriebsanleitung beachten!).

In der Kapillare K ist die Substanz SF_6 eingeschlossen; das Messvolumen ist unten durch eine Quecksilbersäule begrenzt. Eine geeichte Skala ermöglicht die Bestimmung des Volumens der eingeschlossenen Substanz (Gas/Dampf). Mit einer Pumpe kann das Gas komprimiert werden, der sich einstellende Druck wird am Manometer M abgelesen!

!!VORSICHT: Die Anzeige darf nicht im roten Bereich liegen!!

Im Punkt B beginnt die Kondensation von Schwefelhexafluorid, was als eine 'Vernebelung' wahrgenommen werden kann. Bei einer weiteren Komprimierung bildet sich die flüssige Phase als eine Flüssigkeitsschicht über dem Quecksilber aus. Erst wenn im Punkt C der Dampf vollständig verflüssigt ist, steigt der Druck der flüssigen Phase der Substanz sehr stark mit abnehmendem Volumen an!

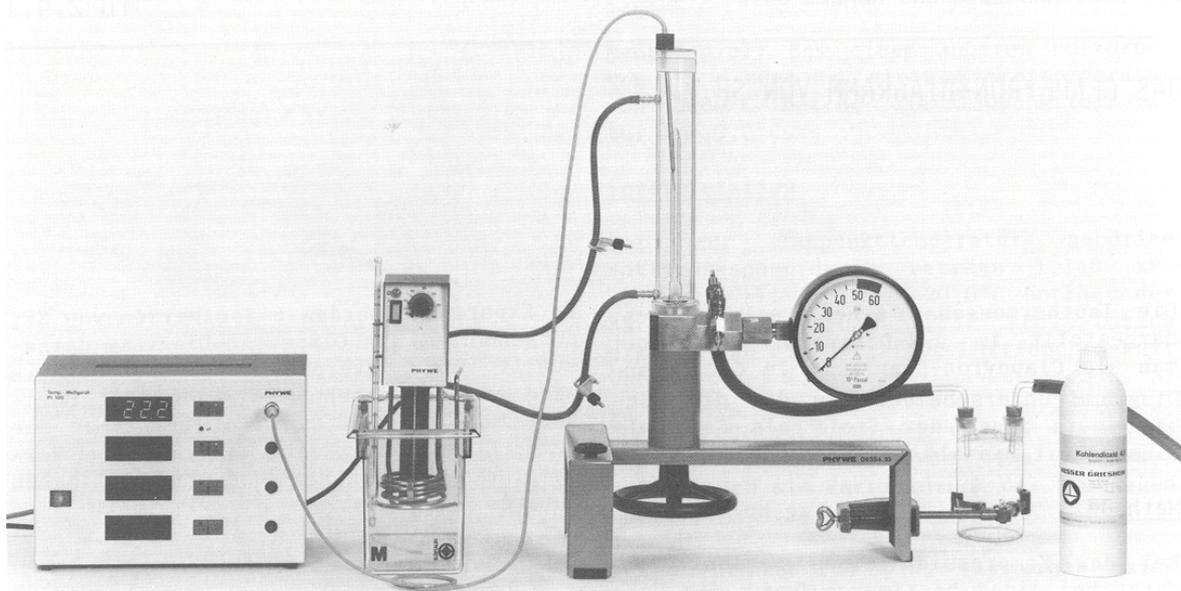


Abb. 2: Versuchsaufbau: PHYWE Schriftenreihe 'Thermodynamik 2', 2. Auflage, S. 48 (1994); PHYWE SYSTEME GMBH; D 37070 Göttingen

Im Bereich der linken Grenzkurve g' muß deshalb sehr vorsichtig gearbeitet werden. **Der Druck darf auf keinen Fall über $p = 50 \text{ bar}$ (roter Bereich auf der Manometerskala!) erhöht werden!**

Wiederholt man den Versuch bei verschiedenen konstanten Temperaturen, so erhält man die Isothermen der Abb. 1. Die horizontalen Teilstücke der Isothermen werden von den Grenzkurven g' und g'' begrenzt. Kurve g' trennt die reine Flüssigkeit vom Verflüssigungsgebiet, während die Kurve g'' das Verflüssigungsgebiet von der gasförmigen Phase trennt. Beide Grenzkurven treffen sich im kritischen Punkt, oberhalb der Temperatur des kritischen Punktes ist keine Verflüssigung möglich.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Sicherheitshinweise

Der Druckbereich in der roten Zone ist Tabuzone!

Stets auf den 'Wasserstand' in der Temperierflüssigkeit achten; der Temperaturfühler muss eintauchen, aber Überschwemmungen sollen vermieden werden.

3.2. Einfüllen der Messsubstanz

Falls erforderlich, Gerät zum kritischen Punkt etwa 10 Minuten lang evakuieren, um Fremdgase zu entfernen, dann mit Schwefelhexafluorid füllen. Der Einfülldruck sollte etwa $p = 5 \cdot 10^5$ Pa betrage; beachten Sie dazu die Hinweise in der Bedienungsanleitung.

Das Einfüllen wurde Ihnen von Labormeister Bernd Jung abgenommen. Sie können sofort mit der Messung beginnen.

3.3 Messprogramm

3.3.1 Aufnahme von fünf Isothermen

Fünf Isothermen – nach Absprache mit den Betreuern des Praktikums – ausmessen

[z.B.: $\vartheta = 15^\circ\text{C}$, 25°C , 35°C , 45°C und 55°C

oder $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 30°C , 40°C , 50°C , 60°C].

In Hinblick auf die grafische Darstellung passende Schrittweiten für die Volumina wählen. Volumina

im Intervall $4,0\text{ cm}^3 \geq V \geq 1,2\text{ cm}^3$ in Schritten von etwa $\Delta V = 0,2\text{ cm}^3$

im Intervall $1,2\text{ cm}^3 \geq V \geq 0,2\text{ cm}^3$ in Schritten von etwa $\Delta V = 0,1\text{ cm}^3$

variieren; der sich einstellende zugehörige Druck wird am Manometer abgelesen. Bestimmen Sie mit besonderer Sorgfalt die Endpunkte der MAXWELLSchen Geraden, also diejenigen Punkte, bei denen die Verflüssigung gerade beginnt bzw. die gesamte Substanz gerade vollständig verflüssigt ist.

Im Gebiet der gemischten Phasen sollte der Druck für eine Isotherme konstant bleiben; denn für das Koexistenzgebiet gilt neben $T = \text{const.}$ für eine Isotherme auch $p = \text{const.}$ Jede Isotherme ist sowohl bei Kompression (abnehmendes Volumen) und bei Expansion (zunehmendes Volumen) aufzunehmen; tragen Sie die jeweiligen Messpunkte mit unterschiedlichen Symbolen in Ihr Diagramm ein.

3.3.2 Bereich der kritischen Temperatur

Messen Sie im Bereich $43^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 48^\circ\text{C}$ der kritischen Temperatur T_{krit} vier weitere Isothermen in Intervallen von $\Delta T = 1\text{K}$ aus.

Beschränken Sie sich auf Volumina im Intervall $0,7\text{ cm}^3 \geq V \geq 0,2\text{ cm}^3$ bei Schrittweiten von $\Delta V = 0,05\text{ cm}^3$.

Tragen Sie Ihre Messdaten gesondert für den 'kritischen' Bereich auf; wählen Sie dazu einen vergrößerten Maßstab und bestimmen Sie aus dem Diagramm die kritischen Daten p_{krit} und V_{krit} .

Beachten Sie, daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befinden muss, warten Sie jeweils das Gleichgewicht ab, führen Sie die einzelnen Messungen nicht zu schnell durch!

4. Auswertung

4.1. Isothermen von Schwefelhexafluorid

Tragen Sie die Messpunkte in ein p,V -Diagramm ein; kennzeichnen Sie die Messpunkte für Kompression bzw. Expansion unterschiedlich.

Die horizontalen Bereiche der Isothermen sollten gut herausgearbeitet werden.

Wenn Sie die Meßpunkte durch Kurven verbinden, dann sollten diese den typischen Verlauf einer VAN DER WAALSSchen Isotherme wiedergeben. Zeichnen Sie zunächst im Gebiet der gemischten Phasen eine horizontale Gerade ein und extrapolieren Sie die beiden angrenzenden Äste der Kurve zu dieser Geraden hin.

Schätzen Sie Ablesefehler ab und zeichnen Sie für ausgewählte Messpunkte Fehlerbalken in das p,V -Diagramm ein

4.2. Verflüssigung und kritischer Punkt

Zeichnen Sie in das p,V -Diagramm die Grenzkurven g' (Beginn der Verflüssigung) und g'' (Ende der Verflüssigung) ein und versuchen Sie unter Kenntnis des bereits bestimmten kritischen Druckes p_{krit} , den kritischen Punkt zu bestimmen. Lesen Sie das zugehörige kritische Volumen V_{krit} ab; schätzen Sie wieder den zugehörigen Fehler ab.

Tragen Sie in das Diagramm die Gebiete der reinen und gemischten Phasen ein.

4.3 Dampfdruckkurve $p_D(T)$

Zeichnen Sie die Dampfdruckkurve $p_D(T)$ für das Temperaturintervall $15^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 60^\circ\text{C}$.

Entnehmen Sie aus dem p,V -Diagramm – etwa in der Mitte des horizontalen Bereiches – für jede Isotherme den Sättigungsdampfdruck p_D .

Tragen Sie auf einfach logarithmischem Papier den Logarithmus des Wertes des Sättigungsdampfdrucks p_D in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur $\frac{1}{T}$ auf. Welche Information enthält die Steigung dieser Kurve?

Extrapolieren Sie die Dampfdruckkurve bis zum kritischen Punkt, Bestimmen Sie den kritischen Druck p_{krit} ; schätzen Sie den Fehler ab.

4.4. Bestimmung der Stoffmenge n im eingeschlossenen Volumen

Für große Volumina und geringe Drucke verhält sich ein reales Gas annähernd ideal.

Man trage für einige Volumina im Intervall $4,0 \text{ cm}^3 \geq V \geq 2,5 \text{ cm}^3$ die Abhängigkeit des Produkts $(p \cdot V)$ gegen $\frac{1}{V}$ auf und extrapoliere die Geraden auf das Produkt $(p \cdot V)$ für den Grenzfall $(\frac{1}{V}) \rightarrow 0$

Es muss bei großen Volumina die Zustandsgleichung idealer Gase gelten; also

$$\lim_{\frac{1}{V} \rightarrow 0} (p \cdot V) = nR_m T$$

Daraus lässt sich die Stoffmenge n des eingeschlossenen Gases bestimmen.

Man berechne die Stoffmenge n aus den Messdaten für zwei Isothermen.

4.5. Berechnung des kritischen Molvolumens

Aus dem gemessenen kritischen Volumen V_{krit} und der Stoffmenge n ist das kritische Molvolumen $V_{\text{mol,krit}}$ zu berechnen.

4.6. Ermitteln der Konstanten a und b der VAN DER WAALSSchen Gleichung

Bestimmen Sie aus Ihren Ergebnissen die beiden Konstanten a und b der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung für die Substanz SF_6 . Vergleichen Sie mit den Literaturwerten.

Berechnen Sie den kritischen Koeffizienten von SF_6 .

4.7. Berechnung von Isothermen für Schwefelhexafluorid

Man setzt die Stoffmenge und die Konstanten a und b in die VAN DER WAALSSche Gleichung ein; löst die Gleichung nach p auf und berechnet die Werte für die $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ -Isotherme in der Phase reinen Dampfes (d.h. außerhalb des Sättigungsgebietes).

Berechnen Sie außerdem diese Isotherme aus der Zustandsgleichung idealer Gase im gleichen Bereich des Molvolumens. Zeichnen Sie alle Kurven zum Vergleich in die gleiche graphische Darstellung ein.

5. Aufgaben und Auswertung

Warum endet die Dampfdruckkurve am kritischen Punkt?

Warum bleibt im Verflüssigungsgebiet der Dampfdruck konstant, wenn man das Volumen variiert?

Berechnen Sie eine Isotherme von Kohlendioxid (CO_2) für die Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$ und die Temperatur $\vartheta_n = 0^\circ\text{C}$. Wählen Sie zweckmäßigerweise als Einheiten für das Volumen 'cm³' und für den Druck 'bar'. Tragen Sie die berechneten tabellierten Werte in geeignetem Maßstab in ein p, V -Diagramm ein (Millimeterpapier benutzen). Zeichnen Sie in das Diagramm das horizontale Kurvenstück – die MAXWELLSche Gerade – der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas ein; berücksichtigen Sie dabei, dass die

Flächen der Kurvenstücke oberhalb und unterhalb der MAXWELLSchen Geraden gleich sind.

Berechnen Sie analog eine Isotherme eines idealen Gases für die Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$ und die Temperatur $\vartheta_n = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. Zeichnen Sie diese Isotherme zum Vergleich in das Diagramm der CO_2 -Isothermen ein.

Für CO_2 wurde experimentell bestimmt: $p_{\text{krit}} = 75,0 \text{ bar}$ und $T_{\text{krit}} = 304,2 \text{ K}$. Daraus bestimmen sich die Konstanten

$$a(\text{CO}_2) = 3,63 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$$

$$b(\text{CO}_2) = 42,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

6. Frage

- Wie verhält sich das Eigenvolumen der Moleküle des Gases zum Kovolumen b ? Ziehen Sie ein Lehrbuch der Physikalischen Chemie zu Hilfe.

Materialien zum Versuch CI_V10: Reale Gase und Verflüssigung

Reale Gase und VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung

Empirische Bestimmung der Konstanten a und b aus den kritischen Größen

Ein reales Gas wird in guter Näherung durch die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung beschrieben

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

Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung wird i. Allg. für die Teilchenmenge $n = 1$ mol angegeben; ihre Formulierung lautet dann

$$[1] \quad \left(p + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - b) = R_m T$$

mit dem Molvolumen $V_{\text{mol}} = \frac{V}{n}$

VAN DER WAALS hat die Zustandsgleichung idealer Gase für reale Gase modifiziert. Er bringt als physikalisch deutbare Korrekturen in die Zustandsgleichung ein:

- Die Teilchen des Gases haben eine endliche Ausdehnung, also ein Eigenvolumen; sie beanspruchen ein Volumen, das zur freien Bewegung der Teilchen nicht mehr zur Verfügung steht. Die Theorie liefert: Dieses Kovolumen b entspricht etwa dem vierfachen Wert des Eigenvolumens der Moleküle des Gases. Vom Volumen V ist das Kovolumen b zu subtrahieren.
- Es existieren zwischen den Teilchen schwache Wechselwirkungskräfte (VAN DER WAALSSche Kräfte): Zum äußeren Druck p ist der Binnendruck zu addieren. Jedes Teilchen des Systems übt auf alle anderen Teilchen eine Kraft auf. Die Anzahl der wechselwirkenden Teilchenpaare ist also proportional zum Quadrat der Dichte des Gases; die Dichte ist umgekehrt proportional zum Volumen; damit ist der Binnendruck darstellbar als $\frac{a}{V_{\text{mol}}^2}$

Die beiden Konstanten a und b in der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung können empirisch aus den kritischen Daten bestimmt werden. Der kritische Punkt ist gekennzeichnet durch die messbaren Zustandsgrößen kritische Temperatur T_{kr} , kritischer Druck p_{kr} und kritisches Volumen V_{kr} . Die kritische Isotherme (Temperatur T_{kr}) gibt die Grenze für die Verflüssigbarkeit eines realen Gases an. Im p, V -Diagramm besitzt die kritischen Isotherme eine horizontale Wendetangente. Die mathematische Bedingung für eine horizontale Wendetangente (die 1. und die 2. Ableitung müssen verschwinden!) erlaubt die Berechnung der VAN DER WAALSSchen Konstanten a und b aus den kritischen Größen T_{kr} , p_{kr} und V_{kr} .

Mathematische Vorgehensweise:

Umformen der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung auf eine Funktion

$p(T, V_{\text{mol}}, a, b)$ liefert

$$[1'] \quad p = \frac{R_m T}{(V_{\text{mol}} - b)} - \frac{a}{V_{\text{mol}}^2}$$

Nutzen der Bedingung 'horizontale Wendetangente' für die kritische Isotherme. Für eine Wendetangente lautet die mathematische Forderung: Die erste und die zweite Ableitung der Funktion $p(T, V_{\text{mol}}, a, b)$ müssen für die kritische Isotherme bei der Temperatur T_{kr} beide gleich Null sein. Dies liefert zwei Bestimmungsgleichungen, aus denen, zusammen mit der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung [Gleichung 1'], die kritischen Größen $p_{\text{kr}}, T_{\text{kr}}, V_{\text{mol,kr}}$ in Abhängigkeit von den beiden Konstanten a und b bestimmt werden können. Umgekehrt können die beiden Konstanten a und b durch die direkt messbaren kritischen Größen $p_{\text{kr}}, T_{\text{kr}}$ dargestellt werden. Die Bedingungen für eine horizontale Wendetangente lauten

$$[2] \quad \left. \frac{dp}{dV_{\text{mol}}} \right|_{T=T_{\text{kr}}} = 0$$

$$[3] \quad \left. \frac{d^2p}{dV_{\text{mol}}^2} \right|_{T=T_{\text{kr}}} = 0$$

Die Ableitungen ergeben für den kritischen Punkt $(p_{\text{kr}}, T_{\text{kr}}, V_{\text{mol,kr}})$ die beiden Bedingungengleichungen

$$[2'] \quad \left. \frac{dp}{dV_{\text{mol}}} \right|_{T=T_{\text{kr}}} = \frac{-R_m T_{\text{kr}}}{(V_{\text{mol,kr}} - b)^2} - \frac{(-2)a}{(V_{\text{mol,kr}})^3} = 0$$

$$[3'] \quad \left. \frac{d^2p}{dV_{\text{mol}}^2} \right|_{T=T_{\text{kr}}} = \frac{(-2)(-R_m T_{\text{kr}})}{(V_{\text{mol,kr}} - b)^3} - \frac{(-2)(-3)a}{(V_{\text{mol,kr}})^4} = 0$$

Umstellung von [Gleichung 2'] ergibt

$$[2''] \quad \frac{R_m T_{\text{kr}}}{(V_{\text{mol,kr}} - b)^2} = \frac{2a}{(V_{\text{mol,kr}})^3}$$

Umstellung von [Gleichung 3'] ergibt

$$[3''] \quad \frac{2}{(V_{\text{mol,kr}} - b)} \cdot \frac{R_m T_{\text{kr}}}{(V_{\text{mol,kr}} - b)^2} = \frac{6a}{(V_{\text{mol,kr}})^4}$$

Ein Vergleich zeigt, dass man [Gleichung 2''] 'geschickt' in [Gleichung 3''] einsetzen kann. Man erhält dann

$$[4] \quad \frac{2}{(V_{\text{mol,kr}} - b)} \cdot \frac{2a}{(V_{\text{mol,kr}})^3} = \frac{6a}{(V_{\text{mol,kr}})^4}$$

Kürzen und Umstellen liefert

$$4V_{\text{mol,kr}} = 6(V_{\text{mol,kr}} - b)$$

$$2V_{\text{mol,kr}} = 6b$$

$$[4'] \quad V_{\text{mol,kr}} = 3b$$

Einsetzen von [Gleichung 4'] in [Gleichung 2''] liefert

$$[5] \quad \frac{R_m T_{\text{kr}}}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3}$$

Umstellen und Kürzen liefert

$$\frac{R_m T_{\text{kr}}}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

$$[5'] \quad T_{\text{kr}} = \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{R_m}$$

Schließlich erhält man p_{kr} durch Einsetzen von [Gleichung 4'] und [Gleichung 5'] in [Gleichung 1'] für den kritischen Punkt

$$p_{\text{kr}} = \frac{R_m}{(3b - b)} \cdot \frac{8a}{27bR_m} - \frac{a}{(3b)^2}$$

$$p_{\text{kr}} = \frac{1}{(2b)} \cdot \frac{8a}{27b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{(4a - 3a)}{27b^2}$$

$$[6] \quad p_{\text{kr}} = \frac{a}{27b^2}$$

Damit sind kritischer Druck p_{kr} , kritische Temperatur T_{kr} und kritisches Molvolumen $V_{\text{mol,kr}}$ respektive kritische Dichte ρ_{kr} durch die beiden Konstanten a und b der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung darstellbar.

Umgekehrt kann man die beiden Konstanten a und b der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung aus den experimentell bestimmten Daten von kritischer Temperatur T_{kr} und kritischem Druck p_{kr} bestimmen.

Die Kombination von [Gleichung 5'] für die kritische Temperatur und [Gleichung 6] für den kritischen Druck liefert

$$\frac{T_{\text{kr}}}{p_{\text{kr}}} = \frac{8a}{27bR_m} \cdot \frac{27b^2}{a}$$

$$[7] \quad b = \frac{T_{\text{kr}}}{p_{\text{kr}}} \cdot \frac{R_m}{8}$$

Einsetzen von [Gleichung 7] in [Gleichung 5'] für die kritische Temperatur liefert

$$T_{\text{kr}} = \frac{8a}{27R_m} \cdot \frac{8p_{\text{kr}}}{T_{\text{kr}}R_m}$$

Aufgelöst nach a ergibt sich

$$[8] \quad a = \frac{27R_m^2}{64} \cdot \frac{T_{kr}^2}{p_{kr}}$$

Beispiel:

Bestimmen Sie aus den aus den experimentell bestimmten Daten von kritischer Temperatur T_{kr} und kritischem Druck p_{kr} für Kohlendioxid die beiden Konstanten a und b der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung.

Für CO_2 findet man experimentell

$$\text{kritischer Druck} \quad p_{kr} = 75,0 \text{ bar}$$

$$\text{kritische Temperatur} \quad T_{kr} = 304,2 \text{ K}$$

Weiterhin braucht man zur Berechnung

$$\text{die molare Gaskonstante} \quad R_m = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{und die Druckeinheiten} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad \text{mit} \quad 1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned} b(\text{CO}_2) &= \frac{T_{kr}}{p_{kr}} \cdot \frac{R_m}{8} = \frac{304,2 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{75,0 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}} = 42,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 42,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

und

$$a(\text{CO}_2) = \frac{27R_m^2}{64} \cdot \frac{T_{kr}^2}{p_{kr}} = \dots$$

Darin ist nach [Gleichung 5'] die bereits berechnete Konstante b enthalten. Ein schnellerer Weg zum Ergebnis ergibt sich aus der Umstellung von [Gleichung 5']

$$\begin{aligned} a(\text{CO}_2) &= \frac{27}{8} \cdot b \cdot T_{kr} \cdot R_m = \frac{27}{8} \cdot 42,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 304,2 \text{ K} \cdot 8,31 \text{ Nm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^4 \text{ N mol}^{-2} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{m}^2} = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ &= 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \cdot 10^{-5} \text{ bar} = 3,6 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{12} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \cdot 10^{-5} \text{ bar} \\ &= 3,6 \cdot 10^6 \text{ cm}^6 \text{ bar mol}^{-2} \end{aligned}$$

Zusammenstellung einiger VAN DER WAALSSchen Konstanten

Substanz		a $10^{-3} \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}$	b $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ammoniak	NH ₃	421,2	37,07
Kohlendioxid	CO ₂	362,8	42,67
Helium	He	3,446	23,70
Wasserstoff	H ₂	24,68	26,31
Neon	Ne	21,28	17,09
Stickstoff	N ₂	140,4	39,13
Sauerstoff	O ₂	137,4	31,83
Schwefeldioxid	SO ₂	678,1	56,36
Wasser	H ₂ O	551,9	30,49

aus: Carl Nordling, Jonny Östermann: Physics Handbook for Science and Engineering. Lund (Schweden): Studentlitteratur, 5th edition, 1997.

Weitere Einheiten, die in der Literatur üblich sind

$$\begin{aligned}
 [a] &= 10^{-3} \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2} = 10^{-3} \cdot 10^{-5} \cdot 10^{+5} \cdot \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2} \\
 &= 10^{-8} \cdot \text{bar} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [b] &= 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 10^{-6} (10^2 \text{ cm})^3 \text{ mol}^{-1} = 10^{-6} \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\
 &= 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Definition und Bestimmung der BOYLE-Temperatur T_B

Als BOYLE-Temperatur T_B bezeichnet man diejenige Temperatur, oberhalb der ein reales Gas sich wie ein ideales Gas verhält; mathematisch gesprochen geht oberhalb der BOYLE-Temperatur T_B die Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS über in die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase.

Die VAN DER WAALSSchen Gleichung lautet

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

ausmultiplizieren liefert

$$pV - pnb + n^2 a \frac{1}{V} - n^3 ab \frac{1}{V^2} = nR_m T$$

Näherung: die Zustandsgleichung idealer Gase gilt für hohe Temperaturen und für geringe Dichten, also große Volumina; deshalb wird oberhalb der BOYLE-Temperatur der Term mit $\frac{1}{V^2}$ vernachlässigt.

Forderung: Für hohe Temperaturen gilt nach der Zustandsgleichung idealer Gase

$$\frac{1}{V} = \frac{p}{nR_m T}$$

Einsetzen dieser Näherung und dieser Forderung in die obige Beziehung liefert

$$pV = nR_m T + pnb - \frac{nap}{R_m T} = nR_m T + np\left(b - \frac{a}{R_m T}\right)$$

Diese Beziehung geht dann in die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase über, wenn für die Temperatur $T = T_B$ der zweite Ausdruck auf der rechten Seite gleich Null wird. Der Klammerausdruck verschwindet für

$$b - \frac{a}{R_m T_B} = 0 \quad \text{und damit} \quad T_B = \frac{a}{R_m b}$$

Nach [Gleichung 5'] ist die kritische Temperatur darstellbar als

$$T_{kr} = \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{R_m} \quad \text{also ist} \quad \frac{a}{b \cdot R_m} = \frac{27}{8} T_{kr}$$

Die BOYLE-Temperatur wird damit

$$T_B = \frac{1}{R_m} \frac{27}{8} R_m T_{kr} = 3,375 \cdot T_{kr}$$

Beispiel: Die BOYLE-Temperatur von Kohlendioxid ist

$$T_B(\text{CO}_2) = 3,375 \cdot T_{kr}(\text{CO}_2) = 3,375 \cdot 304 \text{ K} = 1026 \text{ K}$$

Der kritische Koeffizient K_{kr} realer Gase

Die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gasen lautet für die Stoffmenge $n = 1$ mol

$$\frac{R_m T}{p V_{\text{mol}}} = 1$$

Oben wurden Beziehungen zwischen den kritischen Daten und den Konstanten der VAN DER WAALSSchen Gleichung hergeleitet

$$V_{\text{mol,kr}} = 3b \quad \text{[Gleichung 4']}$$

$$T_{\text{kr}} = \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{R_m} \quad \text{[Gleichung 5']}$$

$$p_{\text{kr}} = \frac{a}{27b^2} \quad \text{[Gleichung 6]}$$

Setzt man für Temperatur, Druck und Molvolumen für die kritischen Daten in die Zustandsgleichung ein, dann erhält man

$$K_{\text{kr}} = \frac{R_m T_{\text{kr}}}{p_{\text{kr}} V_{\text{mol,kr}}} = \frac{R_m \cdot \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{R_m}}{\frac{a}{27b^2} \cdot 3b} = \frac{8}{3}$$

Man nennt $K_{\text{kr}} = \frac{R_m T_{\text{kr}}}{p_{\text{kr}} V_{\text{mol,kr}}}$ den 'kritischen Koeffizienten' eines Gases.

Aus den experimentellen Daten findet man: Der kritische Koeffizient K_{kr} ist bei allen Gasen größer als der hergeleitete Wert $K_{\text{kr}} = \frac{8}{3} = 2,67$

Daran erkennt man die begrenzte Gültigkeit der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung.

Kritische Koeffizienten K_{kr} einiger Gase

VAN DER WAALS Gas		2,667
Helium (He)		3,13
Wasserstoff (H ₂)		3,03
Stickstoff (N ₂)		3,42
Argon (Ar)		3,43
Kohlendioxid (CO ₂)		3,486
Schwefeldioxid (SO ₂)		3,60
Diethyläther ((C ₂ H ₅) ₂ O)		3,775
Benzol (C ₆ H ₆)		3,755
Wasser (H ₂ O)		4,46
Essigsäure (CH ₃ COOH)		4,99
Hexan (C ₆ H ₁₄)		3,83