

V.1 Van-der Waals-Gleichung

V.1.1 Gegenstand des Versuches

Die Van-der-Waals-Gleichung beschreibt Gase als Weiterentwicklung der idealen Gasgleichung. Die Gleichung lautet

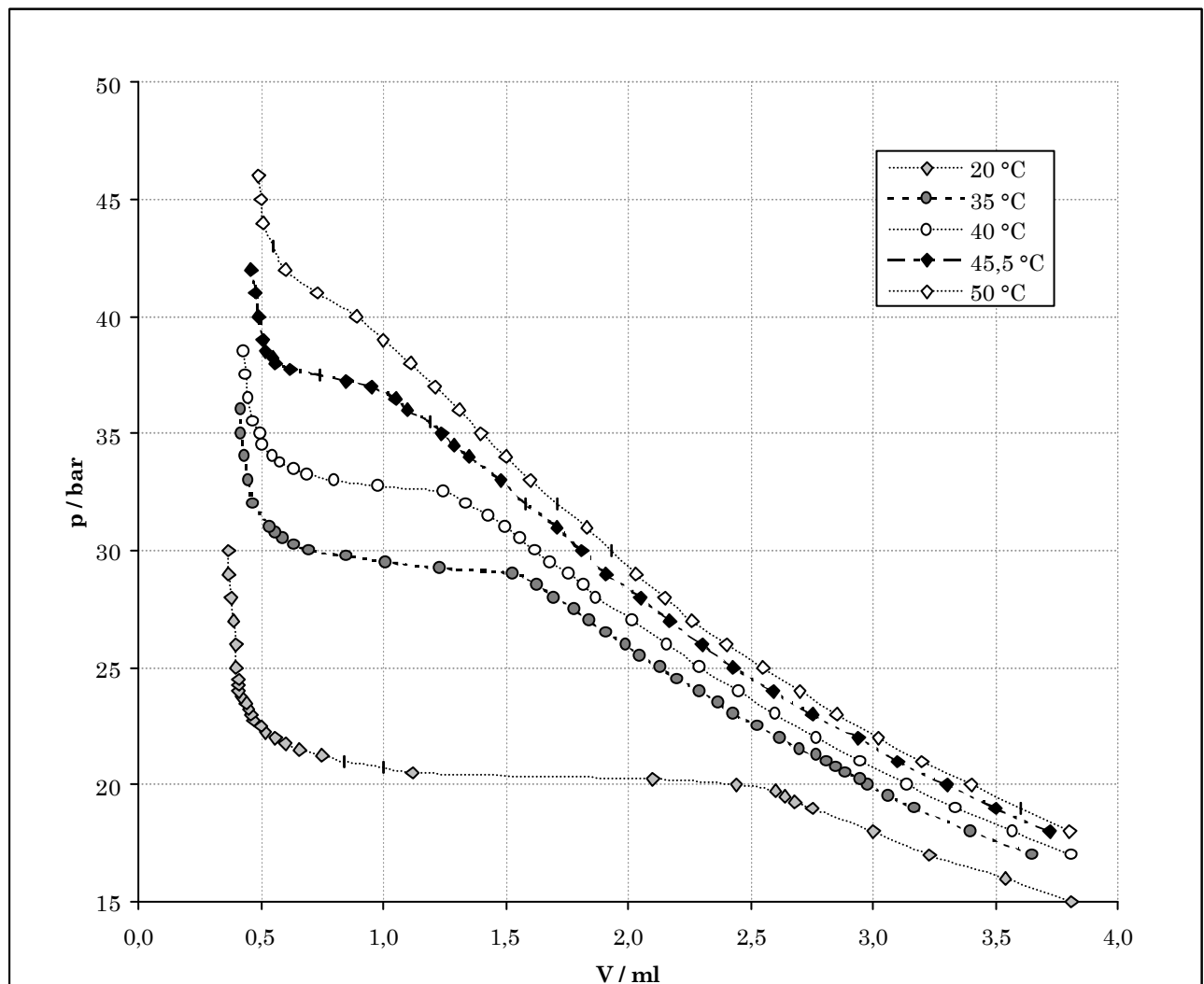
$$(p + (a/v^2) (v - b) = RT$$

für Druck p , molares Volumen v und Temperatur T . R ist die allgemeine Gaskonstante, a und b sind stoffabhängige Konstanten.

Im Experiment wird ein reales Gas untersucht, indem bei verschiedenen Temperaturen Isothermen im p,V -Diagramm aufgenommen werden. Die daraus gewonnenen Werte für p , V , T am kritischen Punkt werden für die Bestimmung der Konstanten a und b herangezogen.

Außerdem wird zur Demonstration das Verhalten des Gases am kritischen Punkt und beim „Umfahren“ des kritischen Punktes beobachtet.

V.1.2 Aufzeichnung der Isothermen



Vorgehen

Die Isothermen wurden durch schrittweise Erhöhung des Druckes bei verschiedenen Temperaturen (Thermostat) und durch Messung des jeweiligen Gasvolumens aufgenommen. Als Gas wurde Schwefelhexafluorid verwendet.

Meßwerte									
20 °C		35 °C		40 °C		45,5 °C		50 °C	
p / bar	V / ml	p / bar	V / ml	p / bar	V / ml	p / bar	V / ml	p / bar	V / ml
15,00	3,81	17,00	3,65	17,00	3,81	18,00	3,72	18	3,80
16,00	3,54	18,00	3,40	18,00	3,57	19,00	3,50	19	3,60
17,00	3,23	19,00	3,17	19,00	3,34	20,00	3,30	20	3,40
18,00	3,00	19,50	3,06	20,00	3,14	21,00	3,10	21	3,20
19,00	2,75	20,00	2,98	21,00	2,95	22,00	2,94	22	3,02
19,25	2,68	20,25	2,95	22,00	2,77	23,00	2,75	23	2,85
19,50	2,64	20,50	2,89	23,00	2,60	24,00	2,59	24	2,70
19,75	2,60	20,75	2,85	24,00	2,45	25,00	2,43	25	2,55
20,00	2,44	21,00	2,81	25,00	2,29	26,00	2,30	26	2,40
20,25	2,10	21,25	2,77	26,00	2,16	27,00	2,17	27	2,26
20,50	1,12	21,50	2,70	27,00	2,02	28,00	2,05	28	2,15
20,75	1,00	22,00	2,62	28,00	1,87	29,00	1,91	29	2,03
21,00	0,84	22,50	2,53	28,50	1,82	30,00	1,81	30	1,93
21,25	0,75	23,00	2,43	29,00	1,76	31,00	1,71	31	1,83
21,50	0,66	23,50	2,37	29,50	1,68	32,00	1,58	32	1,71
21,75	0,60	24,00	2,29	30,00	1,62	33,00	1,48	33	1,60
22,00	0,56	24,50	2,20	30,50	1,56	34,00	1,35	34	1,50
22,25	0,52	25,00	2,13	31,00	1,50	34,50	1,29	35	1,40
22,50	0,50	25,50	2,05	31,50	1,43	35,00	1,24	36	1,31
22,75	0,47	26,00	1,99	32,00	1,34	35,50	1,19	37	1,21
23,00	0,46	26,50	1,91	32,50	1,25	36,00	1,10	38	1,11
23,25	0,45	27,00	1,84	32,75	0,98	36,50	1,05	39	1,00
23,50	0,44	27,50	1,78	33,00	0,80	37,00	0,95	40	0,89
23,75	0,42	28,00	1,70	33,25	0,69	37,25	0,85	41	0,73
24,00	0,41	28,50	1,63	33,50	0,64	37,50	0,74	42	0,60
24,25	0,41	29,00	1,53	33,75	0,58	37,75	0,62	43	0,55
24,50	0,41	29,25	1,23	34,00	0,55	38,00	0,56	44	0,51
25,00	0,40	29,50	1,01	34,50	0,51	38,25	0,55	45	0,50
26,00	0,40	29,75	0,85	35,00	0,50	38,50	0,52	46	0,49
27,00	0,39	30,00	0,70	35,50	0,47	39,00	0,51		
28,00	0,38	30,25	0,64	36,50	0,45	40,00	0,49		
29,00	0,37	30,50	0,59	37,50	0,44	41,00	0,48		
30,00	0,37	30,75	0,56	38,50	0,43	42,00	0,46		
		31,00	0,54						
		32,00	0,47						
		33,00	0,45						
		34,00	0,44						
		35,00	0,42						
		36,00	0,42						

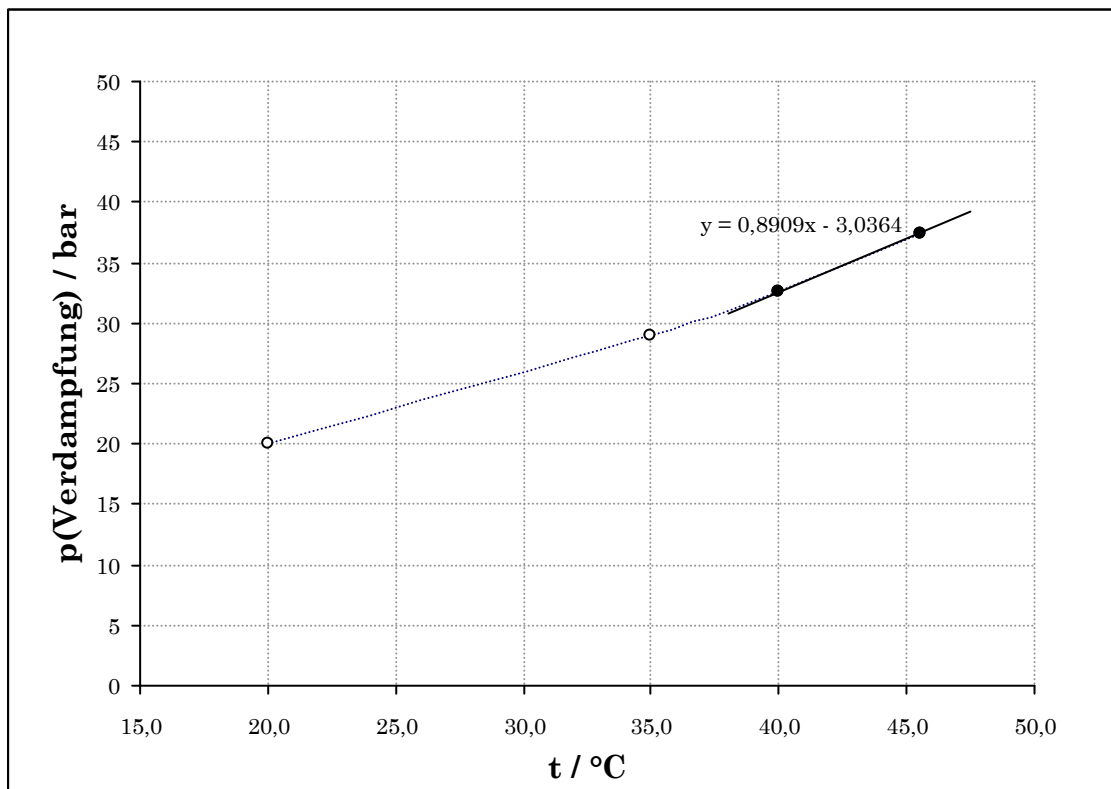
Dabei ist 45,5 °C die kritische Temperatur. Die Kurve mit den schwarzen Meßpunkten ist die kritische Isotherme und ihr Wendepunkt ist der kritische Punkt C. Man liest also ab:

$$T(C) = 318,65 \text{ K};$$

$$p(C) = 37,5 \text{ bar};$$

$$V(C) = 0,74 \text{ ml}.$$

Man kann außerdem aus jeder Isotherme den Dampfdruck (Druck, bei dem die Isotherme in die Horizontale übergeht) und einige weitere Daten für spätere Berechnungen entnehmen (gemeinsame Wertetabelle siehe im Teil V.1.3) und den Dampfdruck gegen die Temperatur auftragen:



Im folgenden wird der Index (C) jeweils weggelassen.

Mit Hilfe der Gleichungen für die Van-der-Waals-Konstanten (am krit. Punkt)

$$T = 8 a / 27 R b; p = a / 27 b^2$$

und durch Auflösen nach a, b erhält man:

$$a = 27/64 (T^2 R^2 / p) \Rightarrow a = 0,7897 \text{ J m}^3 / \text{mol}^2$$

$$b = 1/8 (T R / p) \Rightarrow b = 8,83\text{E-}5 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Indirekt erhält man also aus $v = 3b$ und $n = V / v$:

$$v = 2,649\text{E-}4 \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$n = V / 3b = 2,79 \text{ mmol}$$

V.1.3 Weitere Auswertung der gewonnenen Kurven

Aus der Steigung dp/dT der oben gezeigten Dampfdruckkurve am kritischen Punkt (also am rechten Ende)

$$dp/dT = 0,8909 \text{ bar / K}$$

und der Gleichung

$$dp/dT (C) = R/2b$$

erhält man als Vergleichswert

$$b' = R / 2 dp/dT \Rightarrow \mathbf{b' = 4,66E-5 \text{ m}^3/\text{mol}}$$

Für n erhält man als Kontrollwert mit der idealen Gasgleichung

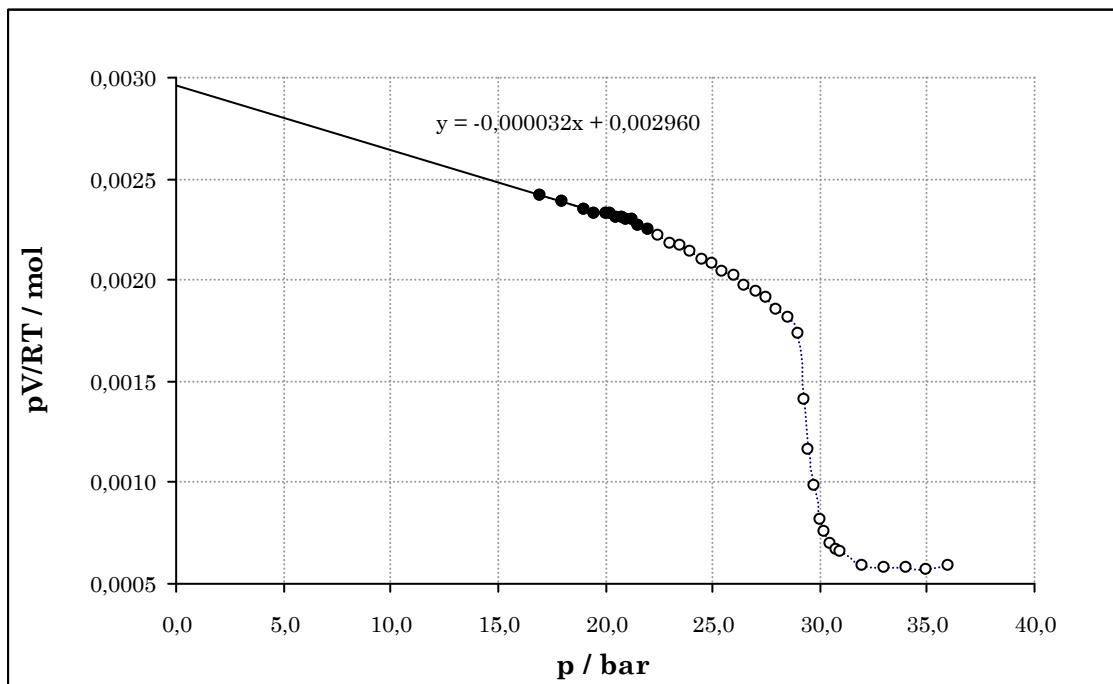
$$p V = n R T$$

also $n = p V / R T$ (wobei auf $p=0$ extrapoliert werden muss).

Damit ergibt sich, wenn die Wertepaare p, V aus der 35°C-Isotherme zur Auftragung verwendet werden, das untenstehende Diagramm und, als Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der n -Achse

$$\mathbf{n' = 2,96 \text{ mmol}}$$

(Anmerkung: Am nichtlinearen Teil der Kurve erkennt man, dass (pV/RT) bei höherem Druck nicht konstant bleibt, die ideale Gasgleichung also in diesem Bereich nicht erfüllt ist.)



Der auf diese Weise gewonnene Wert für n entspricht dem oben aus a und b berechneten Wert. Für den „Kontrollwert“ für b ist dies nur größenordnungsmäßig der Fall. Der aus der Dampfdruckkurve resultierende Wert ist jedoch sicher mit größeren Unsicherheiten behaftet als die direkte Auswertung aus den kritischen Daten.

Gemäß der Gleichung

$$\Delta h(V) = (a / v_l v_g) + p(V) (v_g - v_l)$$

wobei V = Verdampfung; g / l = gasförmige / flüssige Phase

können außerdem, mit dem bestimmten a-Wert und den Volumina, aus den Isothermen als linker (V_g) und rechter (V_l) Endpunkt des horizontalen Bereichs (siehe Wertetabelle oben), jeweils geteilt durch die Stoffmenge n, Werte für Δh bei den verschiedenen Temperaturen gewonnen werden.

t / °C	p(V) / bar	V(l) / ml	V(g) / ml	v(l) / m ³ /mol	v(g) / m ³ /mol	$\Delta h(V)$ / kJ/mol
20	20,0	0,56	2,60	0,0002007	0,0009319	4,55
35	29,0	0,54	1,53	0,0001935	0,0005484	3,67
40	32,6	0,55	1,25	0,0001971	0,0004480	3,06
45,5	37,5					

Als Vergleichswert dient hier

$$\Delta h' = (a/b) = 8,94 \text{ kJ/mol}$$

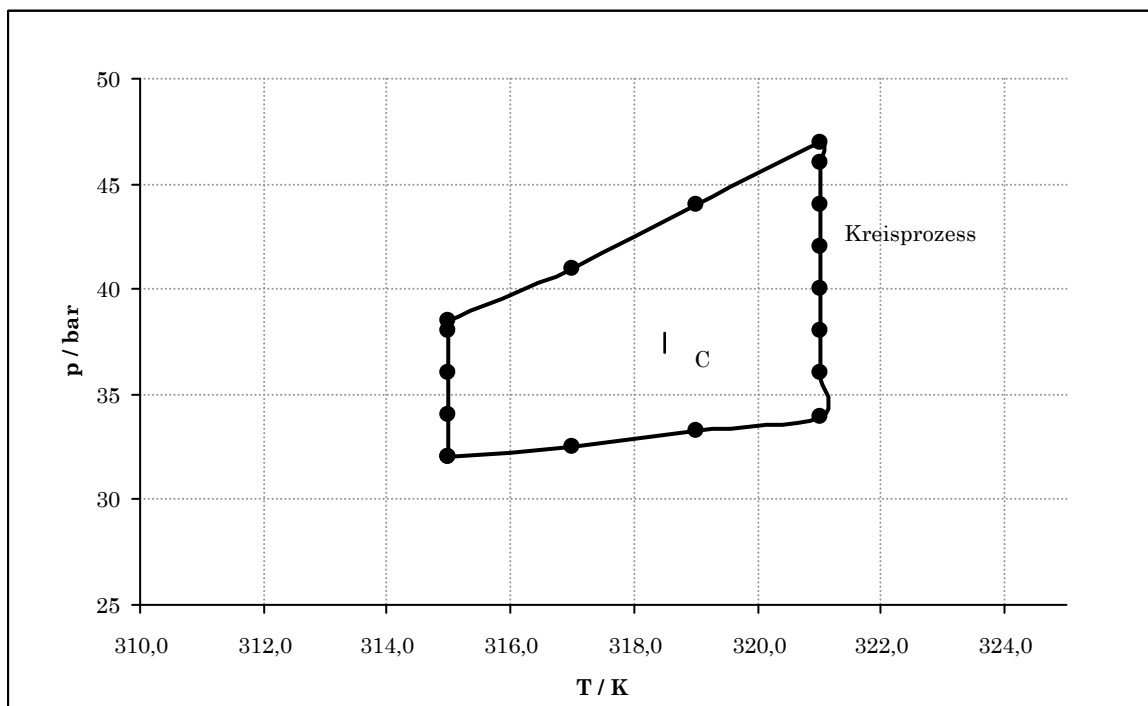
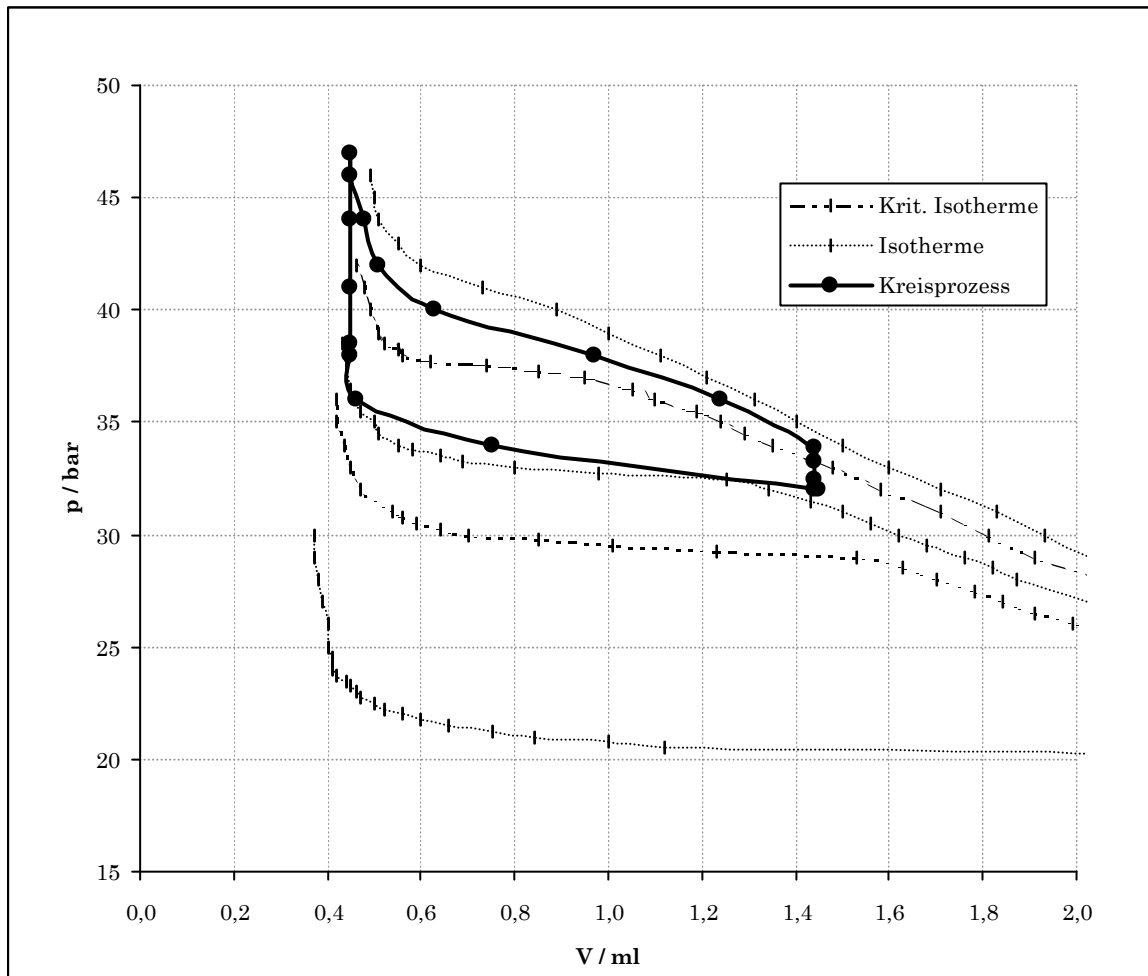
Die große Abweichung resultiert vielleicht daraus, dass die Annahme der Gleichung, ($T \ll T(C)$), in diesem Fall noch nicht erfüllt ist ($T(C) - T < 25 \text{ K}$).

V.1.4 Durchlaufen eines Kreisprozesses unter Umfahrung von C

Um zu demonstrieren, dass ein Gas vom gasförmigen in den flüssigen Zustand überführt werden kann, ohne dass ein sichtbarer Übergang stattfindet, wird ein Kreisprozess unter Umfahrung des kritischen Punktes durchgeführt. Man lässt folgende Werte durchlaufen (grau hinterlegt: Größe, die schrittweise verändert wird; grau gedruckt: Größe, die konstant gehalten werden soll):

Durchlaufene Messpunkte im Kreisprozess				
T / °C	T / K	p / bar	V / ml	
42	315	32,00	1,44	Start
44	317	32,50	1,44	
46	319	33,25	1,44	
48	321	33,90	1,44	
48	321	36,00	1,24	
48	321	38,00	0,97	
48	321	40,00	0,63	
48	321	42,00	0,51	
48	321	44,00	0,48	
48	321	46,00	0,45	
48	321	47,00	0,45	
46	319	44,00	0,45	
44	317	41,00	0,45	
42	315	38,50	0,45	
42	315	38,00	0,45	
42	315	36,00	0,46	Meniskus
42	315	34,00	0,75	
42	315	32,00	1,45	= Start

Der Kreisprozess stellt sich im p, V bzw. p, T -Diagramm folgendermaßen dar (Isothermen nur zur besseren Verdeutlichung der Lage eingezeichnet):



Ein Phasenübergang wurde tatsächlich nicht beobachtet- außer bei der Rückkehr in den gasförmigen Zustand am Ende des Prozesses, wo ein Meniskus auftritt.