

Gasgleichung

Übungen

1. Ideales Gas

- Wie groß ist das molare Volumen V_m von Stickstoff bei den heute üblichen Standardbedingungen (SATP) $T_0 = 298.15 \text{ K}$, $p_0 = 1.000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1.000 bar) bzw. bei den in früherer Zeit üblichen Normalbedingungen (STP) $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1.013 bar, 1.000 atm)?
- Wieviele Moleküle Stickstoff befinden sich bei 20°C und 25 bar in einer 10 L-Stahlflasche?

2. Virial-Ansatz

Beim sogenannten Virial-Ansatz für reale Gase wird die Gasgleichung durch eine Reihenentwicklung an ein reales Gas angepasst:

$$\frac{pV}{n} = RT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

Die Virial-Koeffizienten $B, C, D \dots$ sind druckunabhängig und müssen experimentell bestimmt werden. Bricht man die Entwicklung nach dem zweiten Glied ab, erhält man

$$\frac{pV}{n} = RT + Bp.$$

Zeigen Sie, dass für $B = b - \frac{a}{RT}$ der Virialansatz in die van-der-Waalssche Gleichung übergeht.

Tipp: stellen Sie beide Gleichungen auf den Kompressibilitätsfaktor Z um und vergleichen Sie dann die Gleichungen.

3. Druck als Zustandsfunktion

Zeigen sie mit Hilfe des sogenannten Schwarzschen Satzes, dass der Druck eine Zustandsfunktion ist, und zwar im Falle eines idealen Gases als auch eines Gases, welches der van-der-Waalsschen Zustandsgleichung gehorcht.

4. Totales Differential

Überprüfen Sie, ob der folgende Ausdruck ein totales Differential ist:

$$dQ = \frac{RT}{p} dp - R dT$$

5. Van-der-Waalssche Zustandsgleichung I

Der kritische Druck und die kritische Temperatur von Stickstoff betragen

$$p_k = 3.3944 \cdot 10^6 \text{ Pa und } T_k = 126.15 \text{ K.}$$

Wie lautet die van-der-Waalssche Zustandsgleichung für Stickstoff? Wie groß ist das kritische Molvolumen von N_2 , $V_{m,k}$? Geben Sie die van-der-Waals-Konstante a sowohl in $\text{Pa}(\text{m}^3/\text{mol})^2$ als auch in $\text{atm}(\text{L}/\text{mol})^2$ an!

6. Van-der-Waalsche Zustandsgleichung II

Ein Gas gehorcht näherungsweise der van-der-Waals-Gleichung ($a = 0.50 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$). Bei 273 K und 3 MPa beträgt sein Volumen $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$.

- Berechnen Sie die van-der-Waals-Konstante b .
- Welche Bedeutung besitzen die van-der-Waals-Konstanten a und b ?
- Wie hängt das Kovolumen mit dem Radius r eines „kugelförmigen“ Moleküls (z. B. Methan) zusammen?

7. Van-der-Waalsche Zustandsgleichung III

10 mol Methan nehmen bei 0 °C ein Volumen von 1.756 L ein.

- Berechnen Sie den Druck von Methan mit Hilfe der idealen Gasgleichung.
- Berechnen Sie den Druck mit Hilfe der Van-der-Waalschen Zustandsgleichung. Die kritische Temperatur und der kritische Druck von Methan betragen $T_k = 190.7 \text{ K}$ bzw. $p_k = 4.63 \text{ MPa}$.
- Ein Manometer zeigt Ihnen einen Wert von 10.13 MPa an. Erläutern Sie in diesem Zusammenhang den Unterschied zwischen den von Ihnen vorhergesagten Werten.
- Schätzen Sie aus dem Kovolumen b den Radius des Methanmoleküls ab.

Tipp: Der Zusammenhang zwischen kritischen Größen und den Van-der-Waals-Konstanten a und b ergibt sich aus der Tatsache, dass am kritischen Punkt die Isotherme im p - V -Diagramm einen Sattelpunkt besitzt, für den gilt: $\frac{\partial p}{\partial V_m} = 0$; $\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = 0$. Nach Lösen der Gleichungen erhält man $p_k = \frac{a}{27b^2}$ und $T_k = \frac{8a}{27Rb}$.

8. Ideales vs. reales Gas

10 mol Ethan nehmen bei 27 °C ein Volumen von 4.86 L ein.

- Berechnen Sie den Druck des Gases nach dem idealen Gasgesetz und
- nach der van-der-Waals-Gleichung ($a = 5.507 \text{ L}^2 \text{ bar/mol}^2$, $b = 0.0651 \text{ L/mol}$).
- Berechnen Sie die prozentuale Abweichung und beurteilen Sie, ob anziehende oder abstoßende Kräfte vorherrschen.

9. Differentialquotient

Es wird angenommen, dass für ein bestimmtes Gas zwar $(\partial U / \partial V)_T = 0$ ansonsten aber die Zustandsgleichung $p(V - b) = RT$ gilt, wobei b die van-der-Waals-Konstante ist. Berechnen Sie den partiellen Differentialquotienten $(\partial H / \partial V)_T$.

10. Chemiebetrieb

In einem Chemiebetrieb wird bei 60 °C und einem Behälterdruck von 5 MPa durch falsches Öffnen der Ventile ein 200 L-Behälter mit Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) mit einem 1300 L-Behälter Ammoniak (NH_3) verbunden. Die spontan ablaufende Reaktion führt zur stöchiometrisch vollständigen Umsetzung in Siliziumnitrid Si_3N_4 (f) und Ammoniumchlorid NH_4Cl (f).

Welcher Druck stellt sich ein, wenn das Volumen der Feststoffe berücksichtigt und Ammoniak nach der Reaktion als reales Gas im niedrigen Druckbereich betrachtet wird?

Verwenden Sie folgende Daten:

- NH_3 : $a = 0.442 \text{ N m}^4/\text{mol}^2$, $b = 37.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$;
- Si_3N_4 : $\varrho = 3.2 \text{ g/cm}^3$;
- NH_4Cl : $\varrho = 1.54 \text{ g/cm}^3$

Lösungen

1. Ideales Gas

a)

$$V_{m,\text{SATP}} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J/(K mol)} \cdot 298.15 \text{ K}}{1.000 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 24.79 \text{ L/mol}$$

$$V_{m,\text{STP}} = \frac{8.314 \text{ J/(K mol)} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 22.42 \text{ L/mol}$$

b)

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{25 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.010 \text{ m}^3}{1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 293 \text{ K}} = 6.18 \cdot 10^{24}$$

2. Virial-Ansatz

Wir gehen die Lösung von zwei Seiten an. Zunächst stellen wir die verkürzte Virialgleichung in etwas anderer Form dar:

$$pV_m = RT + Bp \quad \Leftrightarrow \quad \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (1)$$

Nun versuchen wir, die van-der-Waals-Gleichung in eine vergleichbare Form zu bringen:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{1}{V_m^2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} \quad (2)$$

Der erste Bruch auf der rechten Seite in Gleichung (2) lässt sich durch Polynomdivision als unendliche Summe darstellen:

$$\frac{V_m}{V_m - b} = 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \frac{b^3}{V_m^3} + \dots \quad (3)$$

Diese Summe brechen wir nun nach dem zweiten Glied ab und fügen Sie wieder in Gleichung (2) ein.

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{RTV_m} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \cdot \frac{1}{V_m} \quad (4)$$

Ein Vergleich von Gleichung (4) mit Gleichung (1) zeigt nun, dass die Gleichungen übereinstimmen, wenn $B = b - a/(RT)$ ist.

3. Druck als Zustandsfunktion

Der Satz von Schwarz besagt, dass für eine Zustandsfunktion die Reihenfolge des Ableitens keine Rolle spielt. Mit anderen Worten: der Zustand ist unabhängig davon, wie er erreicht wird:

$$\frac{\partial p^2}{\partial T \partial V} = \frac{\partial p^2}{\partial V \partial T}$$

Für ein ideales Gas ergibt sich also:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{nR}{V} & \frac{\partial p}{\partial V} &= -\frac{nRT}{V^2} \\ \frac{\partial p^2}{\partial V \partial T} &= -\frac{nR}{V^2} & \frac{\partial p^2}{\partial T \partial V} &= -\frac{nR}{V^2} \end{aligned}$$

Für ein van-der-Waals-Gas erhalten wir:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ \frac{\partial p}{\partial T} &= \frac{R}{V_m - b} & \frac{\partial p}{\partial V_m} &= -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \\ \frac{\partial p^2}{\partial V_m \partial T} &= -\frac{R}{(V_m - b)^2} & \frac{\partial p^2}{\partial T \partial V_m} &= -\frac{R}{(V_m - b)^2} \end{aligned}$$

4. Totales Differential

Wenn dQ ein totales Differential ist, dann muss der Schwarzsche Satz erfüllt sein, es muss also gelten:

$$\frac{\partial Q^2}{\partial T \partial p} = \frac{\partial Q^2}{\partial p \partial T}$$

Ein Vergleich der beiden Gleichungen

$$dQ = \frac{RT}{p} dp - R dT \quad \text{und} \quad dQ = \frac{\partial Q}{\partial p} dp + \frac{\partial Q}{\partial T} dT$$

liefert uns

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = \frac{RT}{p} \Rightarrow \frac{\partial Q^2}{\partial T \partial p} = \frac{R}{p}$$

und

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = -R \Rightarrow \frac{\partial Q^2}{\partial p \partial T} = 0.$$

Also ist dQ kein totales Differential.

5. Van-der-Waalssche Zustandsgleichung I

Es gilt $p_k = a/(27b^2)$ und $T_k = 8a/(27Rb)$ (siehe Übung 7.). Durch Teilen der kritischen Temperatur durch den kritischen Druck kann man also b bestimmen:

$$\frac{T_k}{p_k} = \frac{8b}{R} \Leftrightarrow b = \frac{RT_k}{8p_k} = 3.8625 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Mit jeder der beiden kritischen Größen lässt sich dann a berechnen:

$$a = p_k \cdot 27b^2 = 0.13673 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2 = 1.3494 \text{ atm L}^2/\text{mol}^2$$

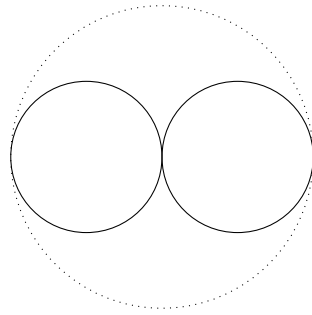


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Kovolumens zweier kugelförmiger Atome

6. Van-der-Waalssche Zustandsgleichung II

- a) Umgestellt auf b lässt sich b durch einfaches Einsetzen berechnen:

$$b = V_m - \frac{RT}{p - a/V_m^2} = -1.77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

- b) Die van-der-Waals-Konstante b wird oft als das *Kovolumen* oder *Ausschlussvolumen* betrachtet, also als das Volumen, dass sich die Teilchen gegenseitig wegnehmen, was etwas größer als das Eigenvolumen der Teilchen ist.

Den Quotienten a/V_m^2 nennt man in der Regel den *Binnendruck* des Gases. Durch die gegenseitigen anziehenden/abstoßenden Wechselwirkung ist der Druck eines realen Gases in der Regel geringer als er für ein ideales Gases wäre, was durch den Binnendruck in der van-der-Waals-Gleichung berücksichtigt wird.

- c) Das Ko-Volumen kann man sich durch folgende Überlegung klarmachen: das Volumen, das zwei Kugeln gegenseitig nicht zur Verfügung haben entspricht einer Kugel mit doppeltem Radius (siehe Abbildung 1) also dem achtfachen des Volumens eines Atoms. Bezogen auf eines der Atome entspricht das dem vierfachen des Eigenvolumens. Rechnet man das auf ein Mol hoch, ergibt sich $b = 4 \cdot V_{m,\text{Eigen}}$.

7. Van-der-Waalssche Zustandsgleichung III

- a)

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{10 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 273 \text{ K}}{1.756 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 12.9 \text{ MPa}$$

b) kritische Größen liefern

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 190.7 \text{ K}}{8 \cdot 4.63 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 42.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k} = \frac{27 \cdot (8.3145 \text{ J/(K mol)})^2 \cdot (190.7 \text{ K})^2}{64 \cdot 4.63 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 0.229 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{10 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 273 \text{ K}}{1.756 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \text{ mol} \cdot 42.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} - \frac{0.229 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2 \cdot (10 \text{ mol})^2}{(1.756 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^2} \\ &= 9.67 \text{ MPa} \end{aligned}$$

c) Die ideale Gasgleichung, die Eigenvolumen und Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen vernachlässigt, kann nur einen Näherungswert liefern. Die van-der-Waalssche Gleichung nähert zwar mithilfe empirischer Konstanten etwas besser, ist aber immer noch eine Näherungsgleichung.

$$\begin{aligned} b &= 4 \cdot V_{m,\text{eigen}} = 4 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \\ r &= \sqrt[3]{\frac{3b}{16N_A\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 42.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}}{16 \cdot 6.0221 \cdot 10^{23}/\text{mol} \cdot \pi}} = 1.62 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.62 \text{ \AA} \end{aligned}$$

8. Ideales vs. reales Gas

a)

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{10 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 300 \text{ K}}{4.86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5.13 \text{ MPa}$$

b)

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{10 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J/(K mol)} \cdot 300 \text{ K}}{4.86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \text{ mol} \cdot 0.0651 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}} - \frac{0.5507 \text{ m}^6\text{Pa}/\text{mol}^2 \cdot (10 \text{ mol})^2}{(4.86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^2} \\ &= 3.59 \text{ MPa} \end{aligned}$$

c) Es herrschen anziehende Kräfte vor, da $p_{\text{vdW}} < p_{\text{id}}$: $\Delta p/p_{\text{id}} = (5.13 - 3.59)/5.13 = 30 \%$.

9. Differentialquotient

Für ein ideales Gas wäre $(\partial H / \partial V)_T = 0$. Mit der vereinfachten Zustandsgleichung für reale Gase, bei der das Kovolumen berücksichtigt wird, erwarten wir einen Wert ungleich Null.

Zunächst setzen wir $H = U + pV$ in den gesuchten Differentialquotienten ein:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{V \partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{p \partial V}{\partial V}\right)_T \quad (5)$$

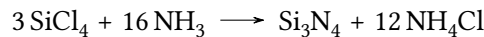
In Gleichung (5) setzt man nun die Zustandsgleichung ein:

$$\begin{aligned} \left(\frac{V \partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{p \partial V}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V-b} \right) \cdot V + p \\ &= -\frac{RT}{(V-b)^2} \cdot V + p = -p \cdot \frac{V}{V-b} + p = p \cdot \left(1 - \frac{V}{V-b} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Wenn $b = 0$ ist, gibt das Ergebnis ganz korrekt 0 für ein ideales Gas. Für ein reales Gas, das der angegebenen Zustandsgleichung gehorcht, ergibt sich für $(\partial H / \partial V)_T$ wie erwartet ein positives Ergebnis.

10. Chemiebetrieb

Die Reaktion findet gemäß der Reaktionsgleichung



statt. Zunächst müssen die vorhandenen Stoffmengen der Edukte und die entstandenen Mengen der Produkte bestimmt werden.

$$n_{\text{SiCl}_4} = \frac{pV}{RT} = 361.2 \text{ mol} \quad n_{\text{NH}_3} = \frac{pV}{RT} = 2347.6 \text{ mol}$$

Da die Umsetzung im Verhältnis 3 : 16 stattfindet, werden $\frac{16}{3} \cdot 361.2 \text{ mol} = 1926.4 \text{ mol}$ Ammoniak verbraucht, 421.2 mol verbleiben. Es entstehen $\frac{1}{3} \cdot 361.2 \text{ mol} = 120.4 \text{ mol}$ Si_3N_4 und $4 \cdot 361.2 \text{ mol} = 1444.8 \text{ mol}$ Ammoniumchlorid.

Nun berechnen wir die Volumina der Feststoffe:

$$V = \rho \cdot m = \rho \cdot M \cdot n \quad V_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 54.1 \text{ L} \quad V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 119 \text{ L}$$

Damit verbleibt als Gesamtvolumen 1.3269 m^3 . Über die van-der-Waalssche Gleichung lässt sich nun der Druck, den das verbleibende Ammoniak verursacht, berechnen.

$$p = \frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2} = 9.34 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 9.34 \text{ bar}$$