

B.2 Zustandsgleichungen von Gasen

B.2.1 Thermische Zustandsgleichung eines homogenen Einstoffsystems (Einkomponentenphase)

Erfahrungsgemäß gilt für jede Zustandsgröße Y eines *homogenen, isotropen*¹, *thermodynamisch stabilen Einkomponentensystems* bei Vernachlässigung von makroskopischen Feldern und Oberflächeneffekten:

$$(1a) \quad Y = Y(n, T, p)$$

wobei n = Stoffmenge, p = Druck, T = absolute Temperatur

Man unterscheidet extensive und intensive Zustandsgrößen:

a) extensive (stoffmengenabhängige) Zustandsgröße Y (z.B. Volumen, innere Energie, Wärmekapazität, ...)

$$Y = n \cdot y(T, p)$$

Die extensive Zustandsgröße ist also bei geb. T, p zu n proportional. Speziell:

$$(1b) \quad \boxed{V = n \cdot v(T, p)} \quad \text{Thermische Zustandsgleichung}$$

v = molares Volumen ("Molvolumen")

b) intensive (stoffmengenunabhängige, lokal definierte) Zustandsgröße

$Y = y$ (z.B. Temperatur, Druck, Dichte ρ , molares Volumen, ...)

$$(1c) \quad y = y(T, p)$$

z.B. (s. Gl.(1b))

$$(1d) \quad \boxed{v = v(T, p)} \quad v = \frac{V}{n}$$

oder $\rho = \rho(T, p)$ usw. Merke:

Y und y sind bei geg. n, T, p im Allgemeinen von der Art des Stoffes abhängig!
Ist Y Extensivgröße, so ist $y = Y/n$ die entsprechende *molare* Größe².

B.2.2 "Ideales" Gas

Gas: gekennzeichnet durch sehr schwache Wechselwirkung (Kräfte) zwischen den Teilchen.

Grenzfall: die Wechselwirkungen sind *vernachlässigbar klein*: **ideales Gas**.

Wegen der Vernachlässigbarkeit der Wechselwirkung bewegen sich die Teilchen im Gleichgewichtszustand des idealen Gas praktisch unabhängig voneinander³.

¹ Im Folgenden setzen wir allgemein Isotropie voraus.

² Bei einem aus N Komponenten (Stoffsorten) zusammengesetzten, homogenen und thermodynamisch stabilen System ist eine *Extensivvariable* im Allgemeinen eine Funktion von $N+2$, eine *Intensivvariable* hingegen eine Funktion von $N+1$ *unabhängigen* Veränderlichen. Gln.(1a) und (1c) bringen dies beispielhaft für den Fall $N = 1$ zum Ausdruck.

³ Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen des idealen Gases kann nicht streng gleich Null gesetzt werden, da dann dem Gas die (nur durch gegenseitige Stöße realisierbare) Möglichkeit abhanden käme, aus einem Nichtgleichgewicht heraus in den Gleichgewichtszustand einzulaufen. Die Vernachlässigbarkeit der Wechselwirkungen ist also erst mit Erreichen des Gleichgewichtes gegeben.

Man kann das ideale Gas entsprechend als ein *reales Gas sehr geringer Dichte* verstehen, bei dem (als Folge eines großen mittleren Teilchenabstands) sowohl die anziehenden Kräfte (primär gegeben durch die so genannte *Van-der-Waals-Kraft*) als auch die abstoßenden Kräfte (primär zurückzuführen auf das *Eigenvolumen* der Teilchen) vernachlässigt werden können. Für das ideale Gas ergibt sich als Spezialisierung von Gl.(1b):

$$V = n \frac{RT}{p}$$

oder

(2a)

$$pV = nRT$$

Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases:

Ideale Gasgleichung,
unabhängig von Art des Stoffes!!

Daraus als Spezialisierung von Gl.(1d)

(2b)

$$v = \frac{RT}{p}$$

R = allgemeine Gaskonstante:

$$R = 8,31(45) \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Definition der Stoffmenge⁴ n (vergl. A.2): Mit der Teilchenzahl N gilt

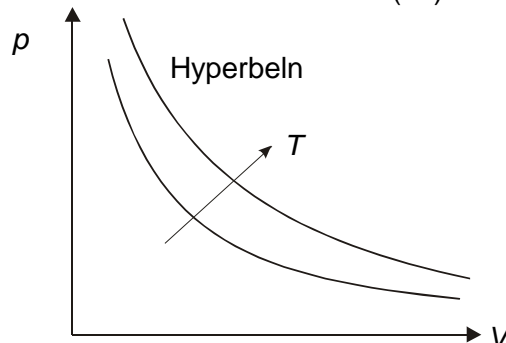
$$n = N / N_L$$

Dabei ist N_L die **Loschmidt-** oder **Avogadrokonstante**⁵:

$$N_L = 6,02(21) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Die beiden vorstehenden Beziehung *definieren* das **Mol** als diejenige Stoffmenge, die $6,02(21) \cdot 10^{23}$ Teilchen enthält.

Wenn man in der thermischen Zustandsgleichung eines Stoffes bei konstantem T und n den Druck p als Funktion von V darstellt, erhält man eine p, V -**Isotherme** des Stoffes. Beim idealen Gas ist dies nach Gl.(2a) ein Hyperbel-Ast:



⁴ Bezeichnen Sie die Stoffmenge nicht als *Molzahl*. Eine Zahl ist immer dimensionslos, die Stoffmenge ist es (kraft Definition durch das SI-System) nicht.

⁵ Bezeichnen Sie diese Konstante nicht als *Loschmidt-* oder *Avogadrozahl*. Eine Zahl ist immer dimensionslos, diese Größe ist es nicht.

Gln.(2a,b) *definieren* die absolute Temperatur T . Der Zusammenhang mit der Celsiusstemperatur ϑ lautet:

$$T/\text{K} = 273,15 + \vartheta/^\circ\text{C}$$

andere Formen von Gln.(2a,b) - Definitionen:

(2c)
$$pV = nN_L \cdot \frac{R}{N_L} \cdot T = NkT$$

Dies ist die ideale Gasgleichung in "Teilchenform", wobei

$$k = \frac{R}{N_L} = 1,38(07) \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1} \quad \text{Boltzmann-Konstante}$$

Mit der **Stoffmengenkonzentration** = "Molarität" (vergl. A.2)

$$c = \frac{n}{V} = v^{-1}$$

statt Gl.(2b) auch:

(2d)
$$p = RTc$$

Bei Verwendung der **Teilchenkonzentration** (vergl. A.2):

$$c_N = \frac{N}{V} = \frac{N_L n}{V} = N_L c$$

stattdessen aus Gl.(2c):

(2e)
$$p = kTc_N$$

Die ideale Gasgleichung ermöglicht Bestimmung der Stoffmenge n und damit der **molaren Masse** M , gegeben durch

$$M = \frac{m}{n}$$

Hierbei kann m vergleichsweise einfach durch Wägung bestimmt werden!

Standardbedingungen:

$$p^\ominus = 1 \text{ bar} \quad T^\ominus = 298,15 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$$

Damit nach Gl.(2a)

$$\frac{V^\ominus}{n} = v^\ominus = \frac{RT^\ominus}{p^\ominus} = 24,8 \text{ l mol}^{-1}$$

B.2.3 Gasgemisch als ideales Gas

Verschiedene Komponenten (Stoffsarten) i : p_i = Druck, der durch Stöße der Teilchen von Komponente i verursacht wird = Partialdruck von i . Wegen der Unabhängigkeit der Teilchen ist der Druck, den die Teilchen von i in der Gas Mischung erzeugen, derselbe wie im Einkomponentenfall (s. folgenden Abschnitt). Daher gilt nach Gl.(2a):

$$(3a) \quad p_i = \frac{1}{V} n_i RT$$

Für den (Gesamt-)Druck p und die (Gesamt-)Stoffmenge n gilt:

$$(3b) \quad p = \sum_i p_i \quad n = \sum_i n_i$$

Damit folgt aus Gl.(3a) in der Summe wie für das Einkomponentengas:

$$(4a) \quad p = \frac{1}{V} n RT \quad \text{oder} \quad pV = nRT$$

Wenn man Gl.(3a) durch Gl.(4a) teilt, ergibt sich:

$$(4b) \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

Man definiert den Stoffmengenanteil x_i des Stoffes i allgemein (also für beliebige Systeme und nicht nur für ein Gas) durch das Verhältnis von n_i zur Gesamtstoffmenge n :

$$(4c) \quad x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{Stoffmengenanteil von } i \text{ (veraltet: "Molenbruch")}$$

Mit Gl.(3b) kann man leicht bestätigen, dass die Summe aller Stoffmengenanteile (wie es sich für Anteile generell gehört) gleich 1 ist:

$$(4d) \quad \sum_i x_i = \frac{\sum_i n_i}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

Im Fall des idealen Gases ergibt sich aus Gl.(4b) mit Gl.(4c) die Beziehung

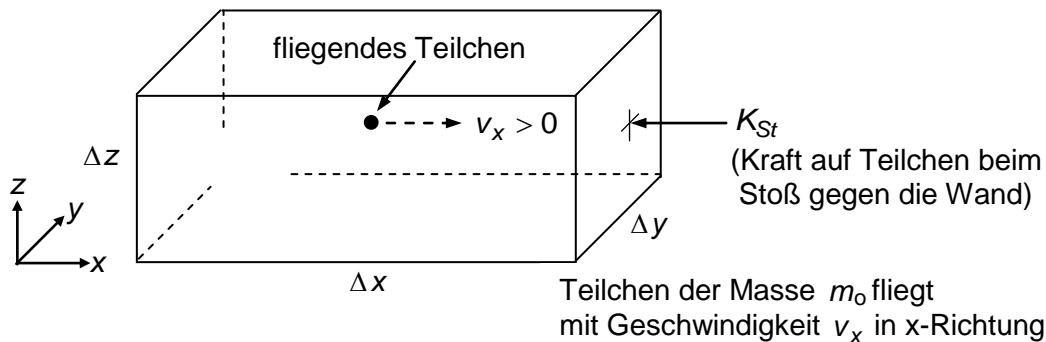
$$(4e) \quad p_i = x_i p$$

Das heißt: Partialdruck = Gesamtdruck mal Stoffmengenanteil.

Beispiele für die Anwendung der idealen Gasgleichung finden Sie in

Anhang 2, Beispiele B1 und B2

B.2.4 Kinetische Theorie des idealen Gases: Zusammenhang zwischen T , p und Teilchengeschwindigkeit (Einkomponentensystem)



Newton (Impulsbilanz)⁶:

$$(5a) \quad -K_{St} = m_0 \frac{dv_x}{dt} \quad K_{St}, v_x \text{ usw.: } x\text{-Komponenten von Kraft, Geschwindigkeit usw., in Pfeilrichtung positiv gerechnet.}$$

Man kann Stoß auf die Wand als elastisch annehmen. Damit aus Gl.(5a):

$$(5b) \quad \int_{\text{Stoß}} K_{St} dt = - \int_{v_x}^{-v_x} m_0 dv_x = -m_0 v_x \Big|_{v_x}^{-v_x} = 2m_0 v_x = 2m_0 |v_x|$$

Während Δt erfolgen im Mittel ν_0 Stöße des Teilchens auf die rechte Wand:

$$(6) \quad \nu_0 = \frac{\Delta t}{2 \underbrace{(\Delta x / |v_x|)}_{\text{Zeit zum Durchfliegen von } \Delta x}}$$

Für die zeitgemittelte Kraft K_0 , die das Teilchen bei gegebenem $|v_x|$ in positiver x -Richtung auf rechte Wand ausübt, gilt wegen Gln.(5b) und (6) (Kraft = Gegenkraft):

$$(7a) \quad K_0 = \frac{1}{\Delta t} \nu_0 \int K_{st} dt = \frac{1}{2(\Delta x / |v_x|)} 2m_0 |v_x| = \frac{1}{\Delta x} m_0 |v_x|^2 = \frac{1}{\Delta x} m_0 v_x^2$$

Zeitgemittelte Kraft $\langle K_0 \rangle$, die ein Teilchen bei variablen v_x auf die Wand ausübt:

$$(7b) \quad \langle K_0 \rangle = \frac{1}{\Delta x} m_0 \langle v_x^2 \rangle$$

Anmerkungen:

- $\langle x \rangle$ = Mittelwert von x bei unendlich großer Versuchszahl
= "Erwartungswert von x "
- $\langle v_x^2 \rangle$ = "mittleres Geschwindigkeitsquadrat"
- $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$ = "mittlere quadratische Geschwindigkeit"

⁶ Beachten Sie, dass das Symbol v wechselweise für das molare Volumen, die Geschwindigkeit oder auch die Reaktionsgeschwindigkeit stehen kann. Bei Beachtung des *Zusammenhangs* sollten sich keine größeren Probleme ergeben.

Druck auf Wand bei N Teilchen:

$$(8a) \quad p = \frac{N \langle K_o \rangle}{\Delta y \Delta z} \stackrel{\text{Gl. (7b)}}{=} \frac{1}{\Delta x \Delta y \Delta z} N m_o \langle v_x^2 \rangle$$

oder mit $\Delta x \Delta y \Delta z = V$:

$$(8b) \quad pV = N m_o \langle v_x^2 \rangle \quad p \sim \langle v_x^2 \rangle, \text{ einmal } v_x \text{ aus } \int K_{st} dt, \\ \text{einmal aus } v_o$$

Vergleich mit Gl.(2c)

$$(9a) \quad \boxed{\frac{1}{2} m_o \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT}$$

Also: Die kinetische Energie pro Translationsfreiheitsgrad eines Teilchens ist proportional zu T . Anders ausgedrückt: Die absolute Temperatur ist ein direktes Maß für die kinetische Energie pro Translationsfreiheitsgrad.

Man kann Gl.(8b) mit $Nm_o = m$ und $m/V = \rho$ (Dichte) weiter verkürzen zu

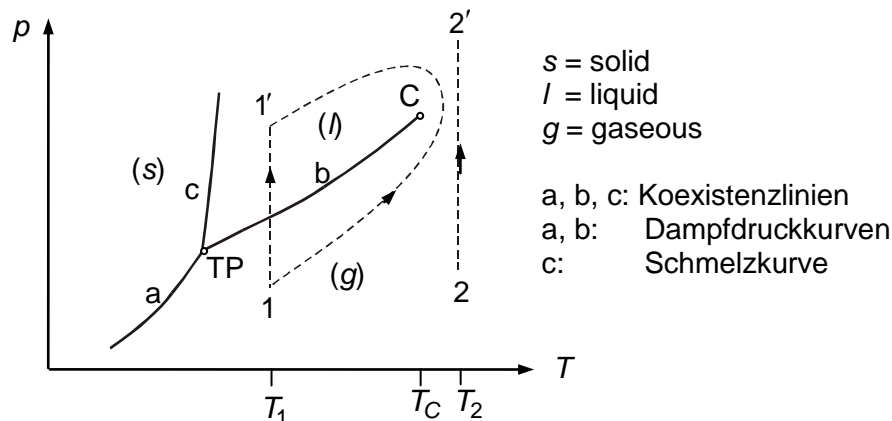
$$(9b) \quad \boxed{p = \rho \cdot \langle v_x^2 \rangle}$$

B.2.5 Van-der-Waals-Gleichung: Modellgleichung für ein "reales" Gas

(Einkomponentensystem)

B.2.5.1 Phasenübergang flüssig-gasförmig

Phasendiagramm (p, T -Diagramm)⁷ des Einstoffsystems, schematisch



TP: Tripelpunkt (z. B. H_2O : $T_{TP} = 273,16K$ ($0,01^\circ C$), $p_{TP} = 6,1$ mbar)

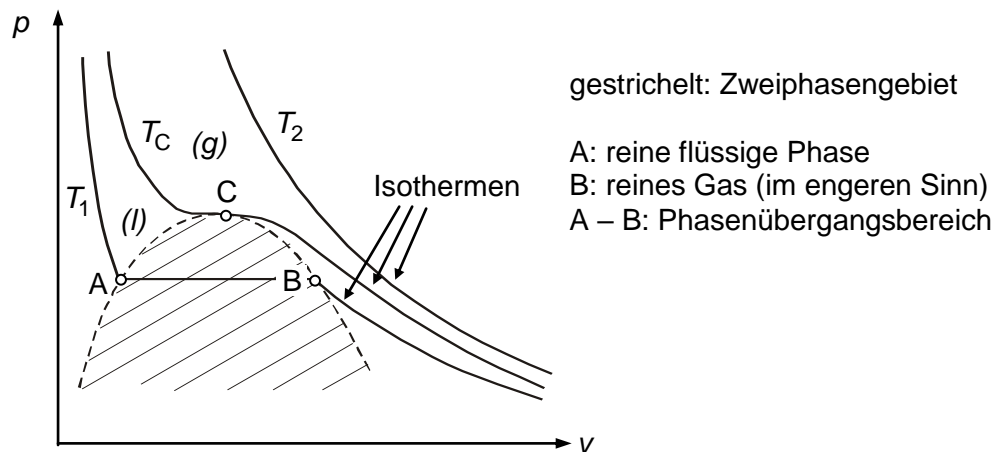
C: Kritischer Punkt, Endpunkt von b. (H_2O : $T_C = 647K$ ($374^\circ C$), $p_C = 215$ bar)

1 \rightarrow 1': Senkrecht: Isotherme mit Phasenübergang (unterkritische Temperatur)
Bei Umweg um kritischen Punkt: Dieselbe Zustandsänderung ohne
Phasenübergang!

2 \rightarrow 2': Senkrecht: Isotherme ohne Phasenübergang (überkritische Temperatur)

⁷ Unter einem a, b -Diagramm (a, b beliebige Größen) versteht man in der physikalischen Chemie meist ein (a gegen b)-Diagramm, anders als in der Mathematik, wo ein x, y -Diagramm immer ein (y gegen x)-Diagramm ist. Im Zweifelsfall kann man ein a, b -Diagramm genauer als (a vs. b)-Diagramm bezeichnen (vs. = versus = gegen).

Dasselbe im p, v -Diagramm (bei Beschränkung auf die Phasen l und g):



Bei gegebener Temperatur, d. h. für jede Isotherme, gilt $p = p(v)$. Der kritische Punkt C stellt einen Isothermen-Wendepunkt mit Steigung Null dar und genügt daher den Bedingungen

$$(10) \quad \frac{dp}{dv} = 0 \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

B.2.5.2 Von der idealen Gasgleichung zur Van-der-Waals-Gleichung

Ausgangspunkt: ideale Gasgleichung in der Form

$$(11a) \quad p_{id} v_{id} = RT$$

Berücksichtigung des Eigenvolumens der Teilchen (Näherung):

$$(11b) \quad v_{id} = v - b$$

"freies molares Volumen" im Sinn der idealen Gasgleichung

"molares Ausschlussvolumen", berücksichtigt Eigenvolumen der Teilchen

Berücksichtigung der Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Teilchen (Näherung):

Jedes aus positiv geladenem Proton (als Kernbestandteil) und negativ geladenem Elektron (als Bestandteil der Elektronenhülle) aufgebaute Teilchen stellt aufgrund der Bewegung der Elektronen um den positiv geladenen Kern (bzw. die Kerne) einen *fluktuierenden Dipol* dar. Dieser Dipol induziert in einem (gleichermaßen aus positiven und negativen Bestandteilen aufgebauten) Nachbarpartikel eine Ladungsverschiebung (d. h. ein Dipolmoment) derart, dass sich die beiden Teilchen anziehen. Diese Anziehung wird *Van-der-Waals-Anziehung* genannt. Man sagt kurz, sie beruhe auf der *Anziehung* zwischen *fluktuierendem Dipol*, Teilchen 1, und *induziertem Dipol*, Teilchen 2, wobei die Rollen von Teilchen 1 und 2 natürlich vertauschbar sind. Die Anziehung zwischen den Teilchen bewirkt eine *Reduktion des Druckes* gegenüber dem Druck eines idealen Gases gleicher Temperatur und gleichen molaren Volumens.

Man kann die Druckabnahme als proportional zur *Konzentration* der Teilchen und weiter als proportional zu einem Wechselwirkungsfaktor ansetzen, der die Wechselwirkung eines Teilchens mit seinen Nachbarn beschreibt. Die Intensität der Wechselwirkung ist abhängig von der Häufigkeit nachbarlicher Begegnungen, so dass der Wechselwirkungsfaktor seinerseits näherungsweise als proportional zur *Konzentration* der Teilchen angesetzt werden kann. Damit ist die Druckabnahme gegenüber dem Druck des idealen Gases insgesamt proportional zum *Quadrat der Konzentration*⁸. Mit der Proportionalitätskonstanten a ergibt sich daher:

$$p = p_{\text{id}} - ac^2$$

Mit $c = v^{-1}$ wird daraus

$$(11c) \quad p = p_{\text{id}} - \frac{a}{v^2}$$

Zustandsgleichung:

Setzt man Gl.(11b) und Gl.(11c) in Gl.(11a) ein, erhält man die Van-der-Waals-Gleichung⁹:

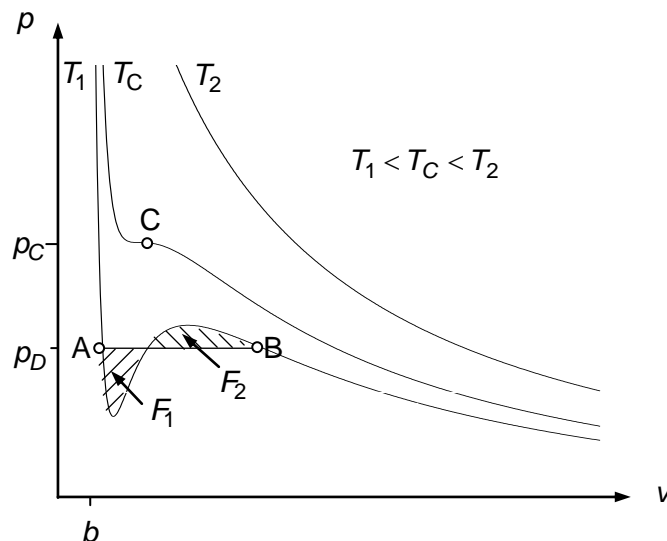
$$(12a) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Van-der-Waals-Zustandsgleichung
(vor allem qualitativ sehr nützlich)

Aufgelöst nach p ergibt sich:

$$(12b) \quad p = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2}$$

Isothermen des Van-der-Waals-Gases nach Gl.(12b):



Die Darstellung zeigt, dass die Isothermen bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_C einen S-förmigen Verlauf besitzen (s. T_1)..

⁸ Die quadratische Abhängigkeit ist streng gegeben, wenn die nachbarlichen Begegnungen auf Begegnungen zwischen zwei Teilchen beschränkt bleiben (keine Dreierstöße usw.). De facto ist das nur bei sehr kleinen Konzentrationen der Fall (vergl. Konzentrationsabhängigkeit bei der Reaktion 2. Ordnung).

⁹ Der Term a/v^2 wird in der Literatur häufig als *innerer Druck* bezeichnet. Vermeiden Sie diese sinnlose Bezeichnungsweise.

Man kann auf der Basis (hier noch nicht verfügbarer) thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten zeigen, dass die Zustände im Bereich von Minimum und Maximum der Isotherme keine stabilen Gleichgewichtszustände des Systems sind¹⁰. Stattdessen findet (in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, s. vorhergehenden Abschnitt B.2.5.1) beim Umwandlungsdruck oder Gleichgewichts-Dampfdruck $p_D = p_D(T)$ ein *Phasenübergang* zwischen einem Zustand geringer Dichte (Punkt B, großes v , *gasförmige Phase*) und einem Zustand hoher Dichte (Punkt A, kleines v , *flüssige Phase*) statt. Das Plateau konstanten Umwandlungsdruckes, das den Koexistenzbereich beider Phasen darstellt, ist durch die Bedingung festgelegt, dass die beiden durch Plateaulinie und Van-der-Waals-Isotherme begrenzten Flächen F_1 und F_2 gleich groß sein müssen¹¹.

Der Phasenübergang gasförmig \rightarrow flüssig (Kondensation des Gases) beruht auf der Anziehung der Teilchen, die durch den Parameter a charakterisiert wird. Der Kondensation wirkt die mit der Temperatur zunehmende thermische Bewegung der Teilchen entgegen (vergl. Gl.(9)). Daher nimmt das Kondensationsbestreben mit steigendem Wert von a zu und mit steigender Temperatur ab. Die Kondensationsneigung nimmt auch ab, wenn b zunimmt, weil mit Zunahme des Eigenvolumen der mittlere Abstand zwischen den Teilchen(-mittelpunkten) zunimmt. Das schwächt die resultierenden Anziehungskräfte zwischen den Teilchen.

B.2.5.3 Kritische Werte

Die kritischen Werte T_C , p_C und v_C erhält man aus der Van-der-Waals-Gleichung (12b) und den beiden notwendigen Bedingungen der Gl.(10)¹²:

$$dp/dv = 0 \text{ und } d^2p/dv^2 = 0$$

Diese beiden Bedingungen liefern bei Differentiation von Gl.(12b):

$$(13a) \quad \frac{dp}{dv} = -\frac{RT_C}{(v_C - b)^2} + 2\frac{a}{v_C^3} = 0$$

$$(13b) \quad \frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT_C}{(v_C - b)^3} - 6\frac{a}{v_C^4} = 0$$

Durch Elimination von T_C findet man

$$(14a) \quad \boxed{v_C = 3b}$$

und damit weiter aus Gl.(13a) oder (13b)

$$(14b) \quad \boxed{T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}}$$

¹⁰ Diese Zustände sind "metastabil" (d.h. nur vorübergehend beständig) oder auch "instabil" (nicht einmal kurzzeitig beständig). Sie haben (bei gegebenen Werten von T und p) höheres chemisches Potential als die thermodynamisch stabilen Zustände. Siehe Kapitel B.10.

¹¹ Die Flächengleichheit ergibt sich aus der Bedingung gleichen chemischen Potentials in beiden Phasen. Siehe Kapitel B.10.

¹² Damit liegt die für 3 gesuchte Größen notwendige Anzahl von 3 Bestimmungsgleichungen vor.

Man beachte, dass die Kondensation eines Gases bei gegebener Temperatur umso eher erfolgt, je größer T_C ist. Es deckt sich mit den Überlegungen zur Kondensation eines Gases am Ende des vorhergehenden Abschnitts, dass die kritische Temperatur mit wachsendem a zu- und mit wachsendem b abnimmt. Schließlich folgt mit Gln.(14a,b) aus Gl.(12b):

$$(14c) \quad p_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

Üblicherweise werden die Van-der-Waals-Parameter a und b aus den kritischen Werten von Temperatur und Druck mit Hilfe der Gln.(14b,c) berechnet. Z. B. ergibt sich für Wasser aus den eingangs angegebenen Werten von T_C und p_C :

$$(14d) \quad a = 0,56 \text{ m}^3 \text{ J mol}^{-2} \quad b = 0,031 \text{ l mol}^{-1}$$

B.2.6 Zusammenfassung

- Unter der thermischen Zustandsgleichung eines Systems versteht man den Zusammenhang zwischen Volumen, Temperatur und Stoffmenge(n).
- Die einfachste thermische Zustandsgleichung ist die ideale Gasgleichung. Sie besagt, dass das Produkt aus Druck und Volumen dem Produkt aus absoluter Temperatur und (Gesamt-)Stoffmenge proportional ist, Gln.(2a), (4a). Die Proportionalitätskonstante ist die allgemeine Gaskonstante $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In der idealen Gasgleichung sind alle Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (Anziehungs- und Abstoßungskräfte) als vernachlässigbar klein angenommen, sie ist daher von der Natur des Stoffes unabhängig.
- Unter Standardbedingungen ($T^\ominus = 298 \text{ K}$, $p^\ominus = 1 \text{ bar}$) beträgt das molare Volumen eines idealen Gases $24,8 \text{ l mol}^{-1}$.
- Der Quotient aus Teilchenzahl und Stoffmenge ist die Loschmidt-Konstante (Avogadro-Konstante) $N_L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Eine auf die Teilchenzahl bezogene Größe wird in die entsprechende stoffmengenbezogene Größe umgerechnet, indem sie mit N_L multipliziert wird (z.B. $R = N_L k$, $M = N_L m_0$).
- Gemäß kinetischer Gastheorie ist der Druck des idealen Gases durch das Produkt aus Dichte und mittlerem Geschwindigkeitsquadrat gegeben, Gln.(8b), (9b). Der Vergleich mit der idealen Gasgleichung zeigt, dass die kinetische Energie pro Translationsfreiheitsgrad $(1/2) kT$ beträgt.
- Die Van-der-Waals-Gleichung ist eine thermische Zustandsgleichung für ein reales Einkomponentengas. Sie berücksichtigt auf einfache Weise die auf Eigenvolumen (Abstoßungskräften) und Van-der-Waals-Kräften (Anziehungskräften) beruhenden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. In einem "Van-der-Waals-Gas" kann es unterhalb der kritischen Temperatur zu einer Phasenumwandlung gasförmig/flüssig kommen.