

3. Die Zustandsgleichung der Gase

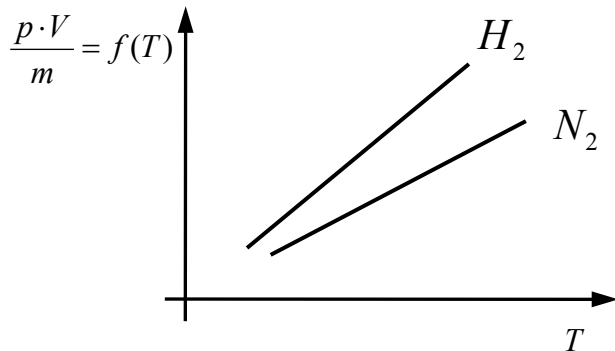
Die Zustandsgleichung ist eine thermodynamische Gleichung $F(p, T, V) = 0$, d.h. eine mathematische Beziehung mit zwei Freiheitsgraden zwischen den im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen einfachen Zustandsgrößen Druck (p), Temperatur (T) und Volumen (V).

3.1 Die Zustandsgleichung idealer Gase

Wir betrachten eine isotherme Zustandsänderung ($T = \text{const.}$, Boyle-Mariotte'sche Gesetz):

Experiment: $p \cdot V = \text{const.}(T)$ Bei Halbierung des Volumens verdoppelt sich der Druck, usw.

$$p \cdot V = \text{const.}(T) = C \Big|_{T=\text{const.}} \quad C = m \cdot f(T) \quad \rightarrow \quad \frac{p \cdot V}{m} = f(T)$$



$$\frac{p \cdot V}{m} = f(T) = R^* \cdot T \sim T$$

$$\boxed{p \cdot V = m \cdot R^* \cdot T}$$

R^* : gasartabhängige „spezielle“ Gaskonstante

Der Druck auf die Gefäßwand ist das Resultat der elastischen Stöße der Gasteilchen mit der Wand.

Ein einfallendes Gasteilchen erfährt eine Impulsänderung $\Delta p_T = 2m_T \cdot v$.

Die Impulsänderungen der einfallenden Teilchen ΔN_T pro Zeit- Flächeneinheit ergibt eine Kraft pro Fläche, so dass man den Druck p_{Gas} auf die Gefäßwand erhält.

$$\frac{\Delta N_T \Delta p_T}{\Delta t \cdot \Delta A} = p_{Gas} \quad \rightarrow \quad \text{Es ist besser, die Teilchenzahl } N \text{ statt die Gasmasse } m \text{ zu verwenden!}$$

$$\frac{m}{M} = \frac{N \cdot m_T}{M} \sim N \quad m_T = \frac{M}{N_A}$$

$$\frac{m}{M} = \frac{N \cdot m_T}{M} = \frac{N}{M} \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{N}{N_A} \sim N$$

m : Gasmasse

m_T : Masse eines Gasteilchens

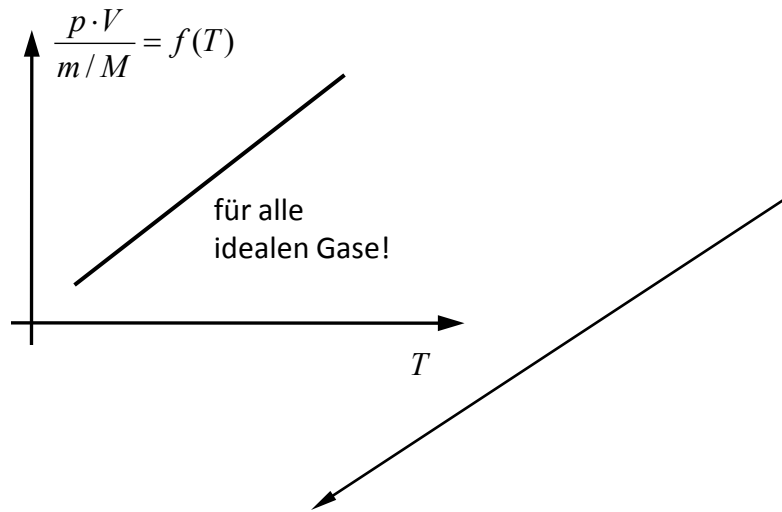
M : Molmasse

N : Anzahl der Teilchen

N_A : Avogadro-Konstante

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol

$N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ Teilchen/kmol



Zustandsgleichung idealer Gase

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = n \cdot R \cdot T$$

R : allgemeine Gaskonstante

n : Molzahl

$$R = N_A \cdot k_B = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} = 8,314 \cdot 10^3 \frac{J}{kmol \cdot K}$$

Wir benötigen nur eine stoffspezifische Konstante,
→ die Molmasse M !

$$p \cdot V = \frac{N \cdot m_T}{M} \cdot R \cdot T = \frac{N}{M} \cdot \frac{M}{N_A} \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = N \cdot k_B \cdot T \quad \left| \cdot \frac{1}{V} \right.$$

$$p = \frac{N}{V} \cdot k_B \cdot T = n_T \cdot k_B \cdot T$$

k_B : Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$

n_T : Teilchenkonzentration

Bei einem Druck $p = 1,013 \text{ bar}$ und der Temperatur $T = 273,15 \text{ K}$ nimmt 1 mol eines idealen Gases das Volumen $V = 22,4 \text{ l}$ ein.

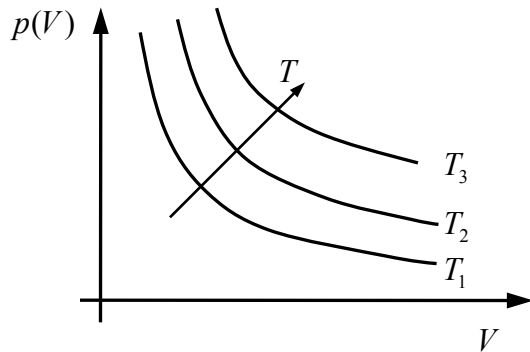
Einfache Zustandsänderungen des idealen Gases im p-V-Diagramm

Isotherme

$$T = \text{const.}$$
$$dT = 0$$

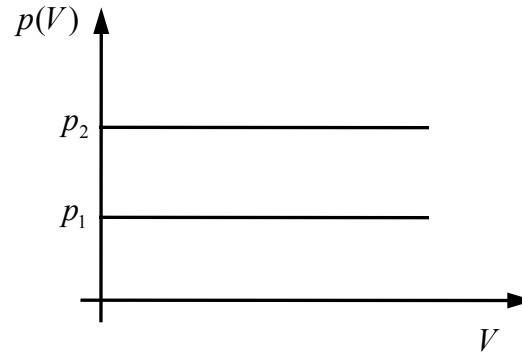
$$p \cdot V = \text{const.} \quad p(V) = \frac{\text{const.}}{V}$$

Hyperbeln



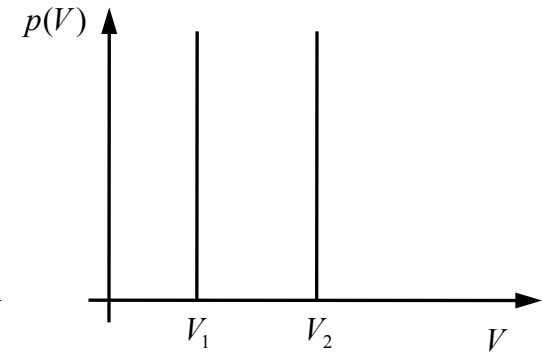
Isobare

$$p = \text{const.}$$
$$dp = 0$$

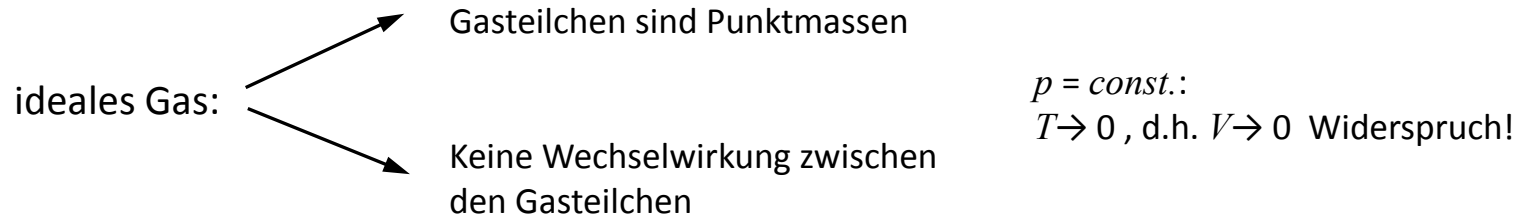


Isochore

$$V = \text{const.}$$
$$dV = 0$$



3.2 Die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung realer Gase



Korrekturen an der Zustandsgleichung des idealen Gases!

- (1)** Das verfügbare Gasvolumen wird durch des Ko-Volumen (Eigenvolumen) der Gasteilchen reduziert.

$$V \rightarrow (V - b \cdot m) \quad \Delta V \sim N \quad N \sim m$$

b : gasspezifische Konstante

- (2)** Mit Zunahme der Teilchenkonzentration n_T wird der mittlere Teilchenabstand kleiner. Es werden im Mittel Anziehungskräfte zwischen den Teilchen wirksam, die die gleiche Wirkung haben wie der hervorgerufene Druck durch die Gefäßwand.

$$p \rightarrow \left(p + a \cdot \frac{m^2}{V^2} \right) \quad n_T \sim \rho = \frac{m}{V}$$

a : gasspezifische Konstante

Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung realer Gase

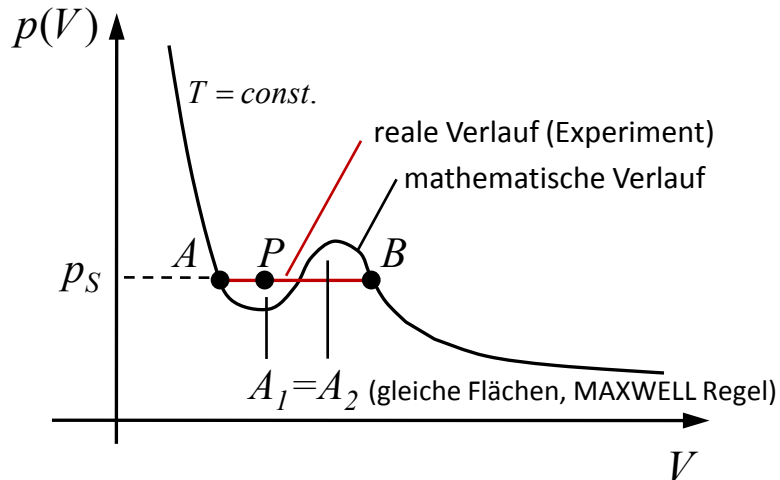
$$\left[p + a \cdot \left(\frac{m}{V} \right)^2 \right] \cdot [V - b \cdot m] = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Wir benötigen drei stoffspezifische Konstanten, die Molmasse M , sowie die Konstanten a und b !

Die Multiplikation der Klammerausdrücke und geeignete Umstellung ergibt:

$$V^3 - V^2 \cdot \left(b \cdot m + \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} \right) + V \cdot \frac{a \cdot m^2}{p} - \frac{a \cdot b \cdot m^3}{p} = 0$$

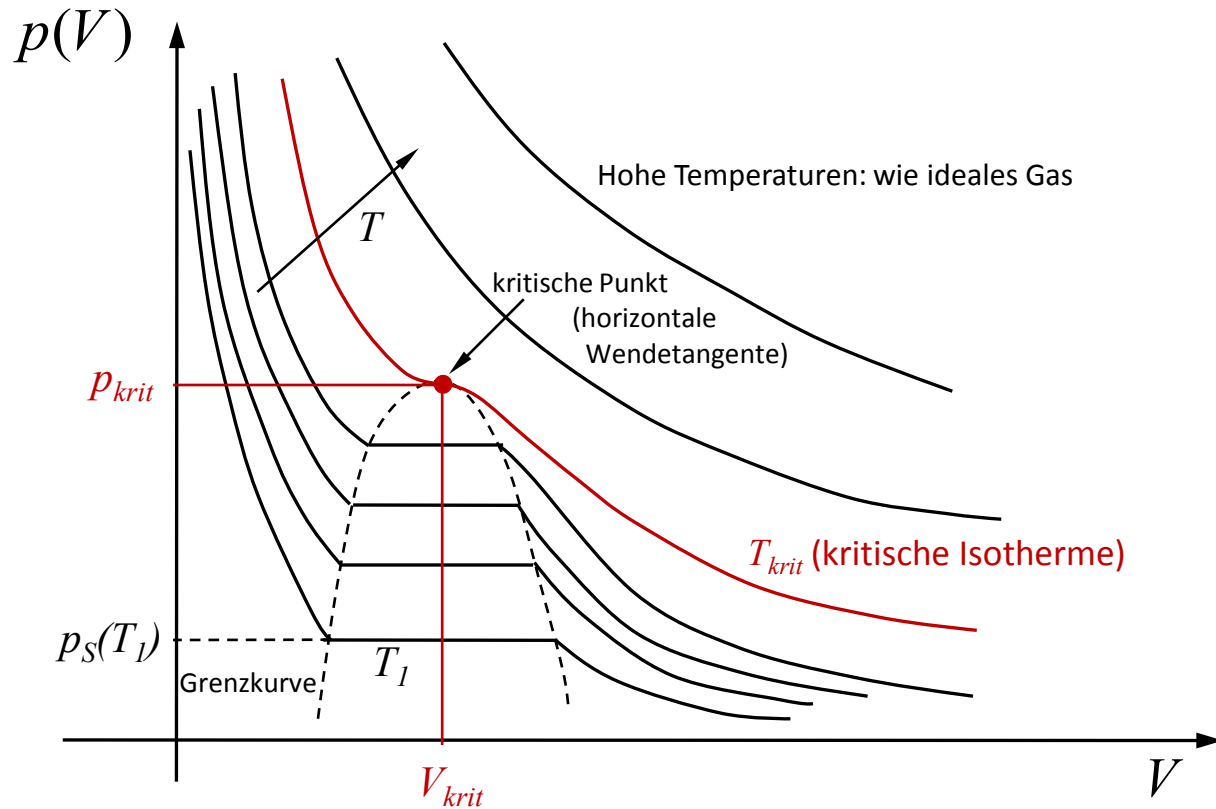
Für $T = \text{const.}$ erhalten wir im p - V -Diagramm eine Gleichung 3. Grades für V .
Allg. Lösung: 3 reelle Lösungen, 1 reelle und 2 konjugiert komplexe Lösungen.



Auf der Geraden AB nimmt bei konstantem Druck das Gasvolumen ab bzw. zu, d.h. die Teilchenkonzentration des Gases bleibt konstant! Bei Volumenverringerung muss daher die Teilchenzahl im Gas abnehmen, d.h. das Gas wird verflüssigt.

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{PB}} = \frac{\text{Masse des noch vorhandenen Gases}}{\text{Masse der Flüssigkeit}}$$

Isothermen des realen Gases im p - V -Diagramm



Innerhalb der Grenzkurve existieren sowohl die gasförmige als auch die flüssige Phase. Dabei stellt sich ein konstanter Sättigungsdampfdruck $p_S(T)$ ein. Bei einer Temperatur oberhalb der kritischen Isotherme ($T > T_{krit}$) ist keine Gasverflüssigung unter Ausbildung zweier stabiler Phasen (gasförmige und flüssige Phase) möglich! Links von der Grenzkurve und der kritischen Isotherme existiert nur die flüssige Phase, rechts von der Grenzkurve und kritischen Isotherme entsprechend nur die Dampf- bzw. Gasphase.

Die gasspezifischen Größen des realen Gases lassen sich aus den kritischen Werten ermitteln.

$$\left[p + a \cdot \left(\frac{m}{V} \right)^2 \right] \cdot [V - b \cdot m] = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{V}{m} = v \quad \frac{R}{M} = R^*$$

spezifische Volumen spezifische Gaskonstante

$$(p + a/v) \cdot (v - b) = R^* \cdot T$$

Für die kritische Isotherme ergibt sich:

$$\begin{aligned} (1) \quad p &= \frac{R^* \cdot T}{(v - b)} - a/v^2 \\ (2) \quad \frac{dp}{dv} &= 0 = -\frac{R^* \cdot T}{(v - b)^2} + 2 \cdot a/v^3 \\ (3) \quad \frac{d^2 p}{dv^2} &= 0 = +\frac{2 \cdot R^* \cdot T}{(v - b)^3} - 6 \cdot a/v^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{krit} &= 3 \cdot b \cdot m \\ T_{krit} &= \frac{8}{27} \cdot \frac{a \cdot M}{b \cdot R} \\ p_{krit} &= \frac{a}{27 \cdot b^2} \end{aligned}$$

Beispiel: Schwefelhexafluorid (SF₆): $T_{krit}=318,7 \text{ K}$, $p_{krit}=37,6 \text{ bar}$, $V_{krit}=200 \text{ cm}^3/\text{mol}$