

# Zustandsgleichung reales Gase


Reale Gase haben ein Eigenvolumen und ziehen sich gegenseitig an. Beides zusammen erklärt den Phasenübergang gasförmig  $\rightarrow$  flüssig.

## 1. Eigenvolumen

$$V_{\text{ideal}} \rightarrow V - Nb \quad \leftarrow \text{Eigenvolumen}$$

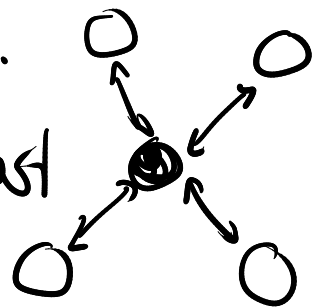
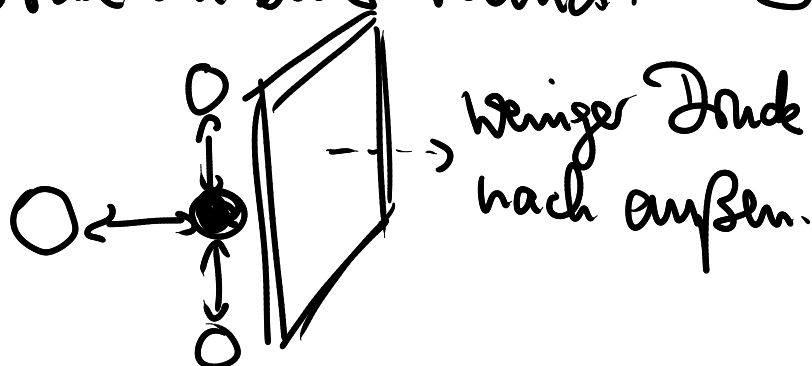
Eigener Raumbedarf der Moleküle

Wegen Mittelung: Hälfte dieses Volumens  
(auf 1+2 verteilt)  
 $b = \frac{1}{2}$


$$V = \frac{4\pi}{3} (2R)^3$$

## 2. Anziehende Wechselwirkung...

... hebt sich im Inneren auf, vermindert aber den Druck an einer Wand:



a) Kraft:  $F \sim \rho = \frac{N}{V}$

b) Zahl der Teilchen, auf die die Kraft wirkt  $\sim \rho = \frac{N}{V}$

$$\Delta p \sim \rho^2 = \frac{N^2}{V^2}$$

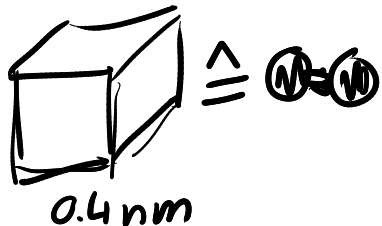
$$p_{\text{ideal}} = p + a \frac{N^2}{V^2}$$

$$(p + a \frac{N^2}{V^2})(V - Nb) = NkT$$

Van der Waals Gleichung

für  $\text{CO}_2$  anno 1873 aufgestellt... aber nicht wirklich genau.

Werte für  $\text{N}_2$ :  $b = 6 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

$$\approx (4 \text{ \AA})^3 = 64 \text{ \AA}^3$$


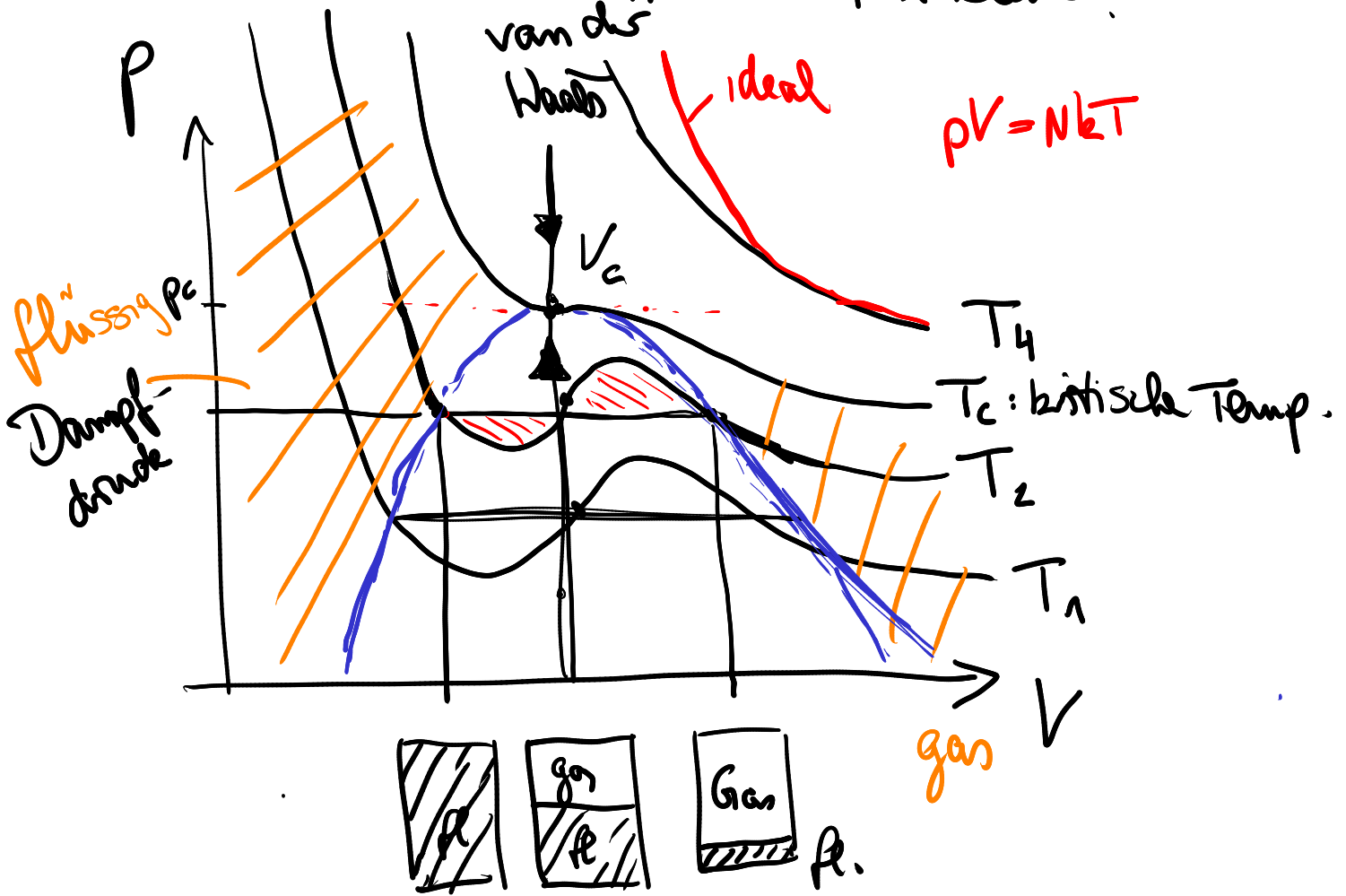
$$a = 4 \cdot 10^{-49} \text{ Jm}^3 = 2.5 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}^3$$

mit Energie pro Partikel

$$E = \frac{-a}{V} = \frac{2.5 \text{ eV} \text{ \AA}^3}{64 \text{ \AA}^3} \approx \text{einige } 10 \text{ meV}$$

Thermische Energie bei RT: 25 meV (bei 20°)

Andere Materialien: • Wasser: ca. 4x höher  
 • Helium: 40x kleiner



- Koexistenz von Gas und Flüssigkeit bei konstantem Druck: Dampfdruck (abh. von Temp).
- Steile p-V-Linie für Flüssigkeit, flache für Gase (Kompressibilität)

- Oberhalb von  $T > T_c$  und  $p > p_c$

$P_c$

flüssig

gas

$T_c$

$T$

\*überkritisches Fluid: kein Unterschied zwischen gasf. & flüssig.

z.B.  $\text{CO}_2$ :  $T_c = 31^\circ\text{C}$  und  $p_c = 73 \text{ bar}$

Wichtig für Entkoffeinierung: Koffein gut in überkritischen Flüssigkeiten gelöst.

## Kondensationskerne

Das Ausfallen von Flüssigkeiten bei Kompression kann sich verzögern, weil Kondensationskerne benötigt werden (Staub; Salz- Rußpartikel)

→ Nebelkammer: leicht ionisierte gasförmige

Grund: Kreation der Oberfläche für kleine.

Wasserköpfchen braucht Energie (→

Oberflächenspannung;  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 73 \text{ mJ/m}^2$ )

## Dampfdruck von Flüssigkeiten

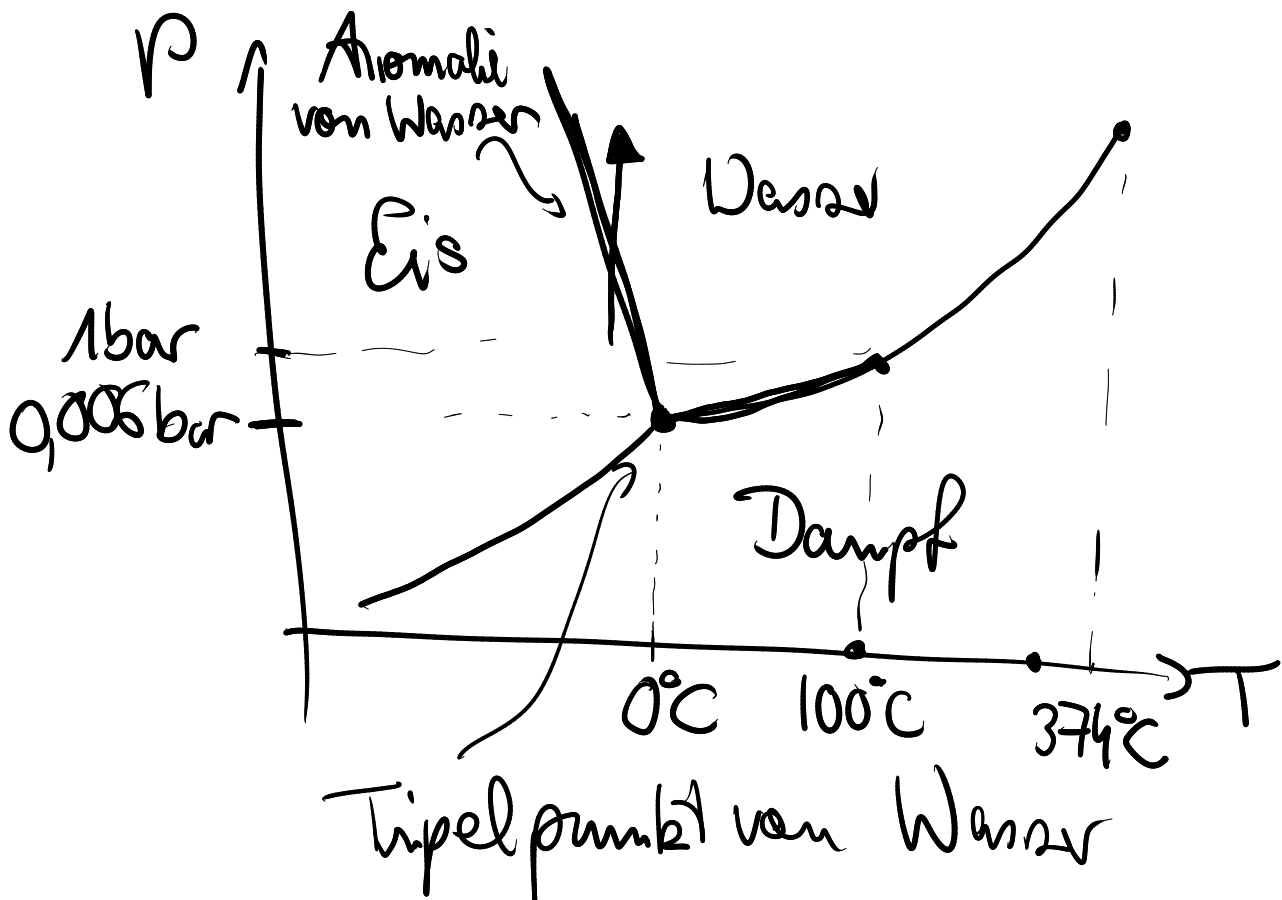
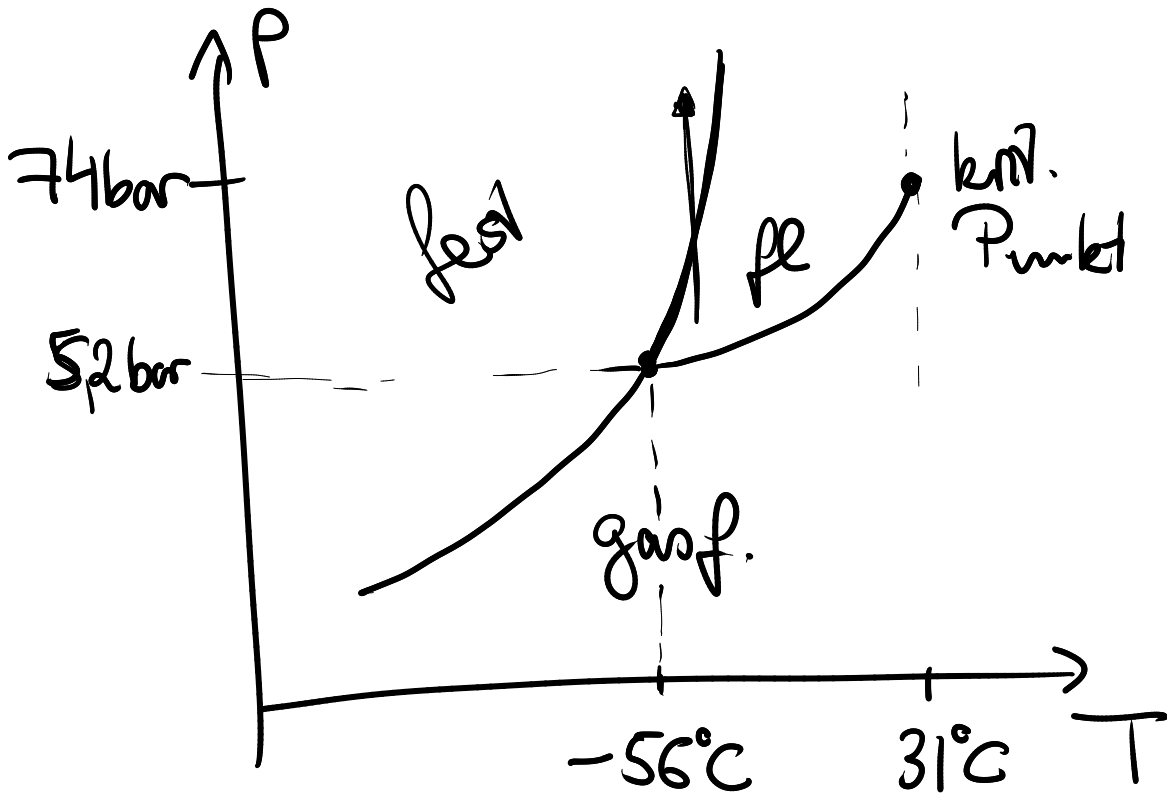
Wichtige Materialeigenschaft, abh. von Temperatur.

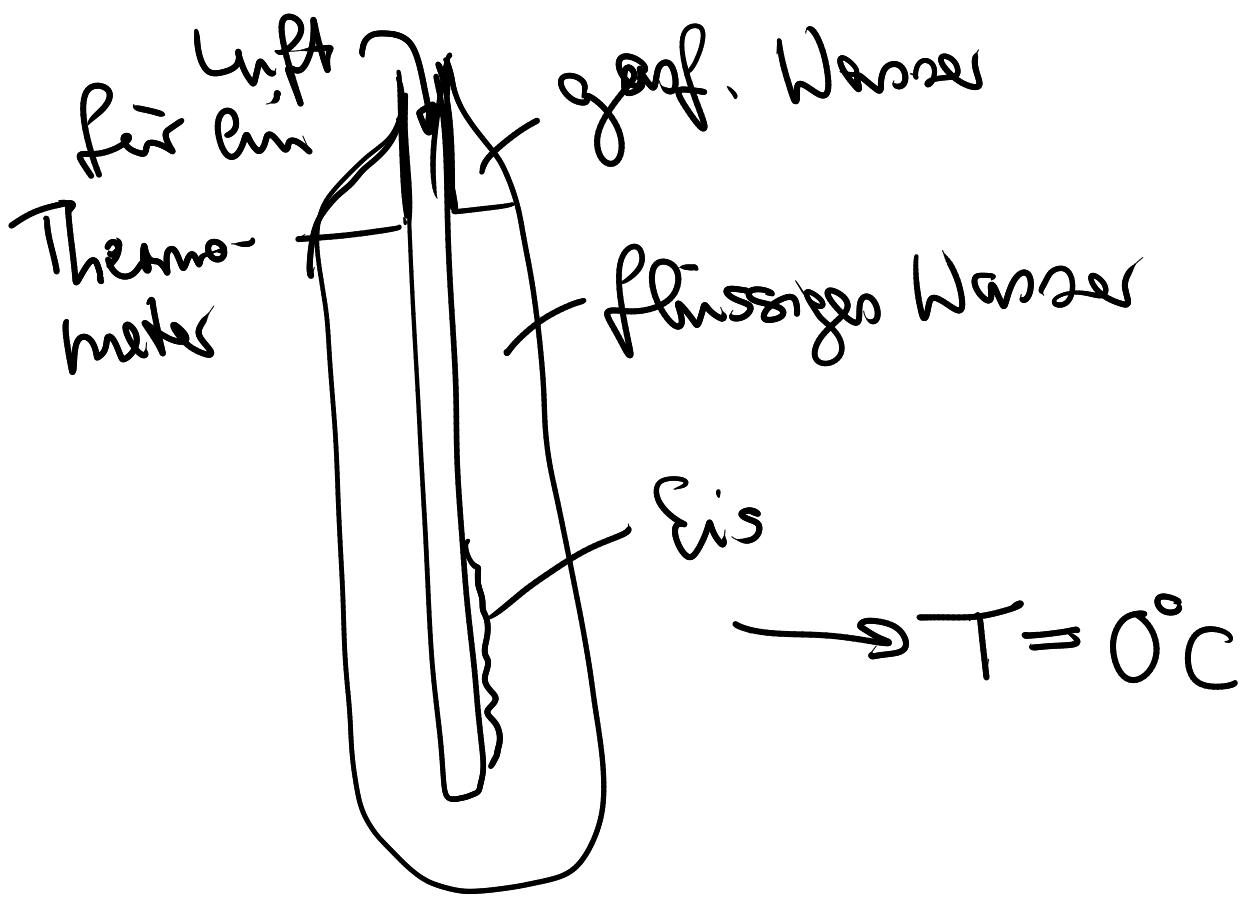
Exp: 1. Gas mit Vakuum abpumpen

2. dann abdichten und Flüssigkeit equilibrieren lassen.

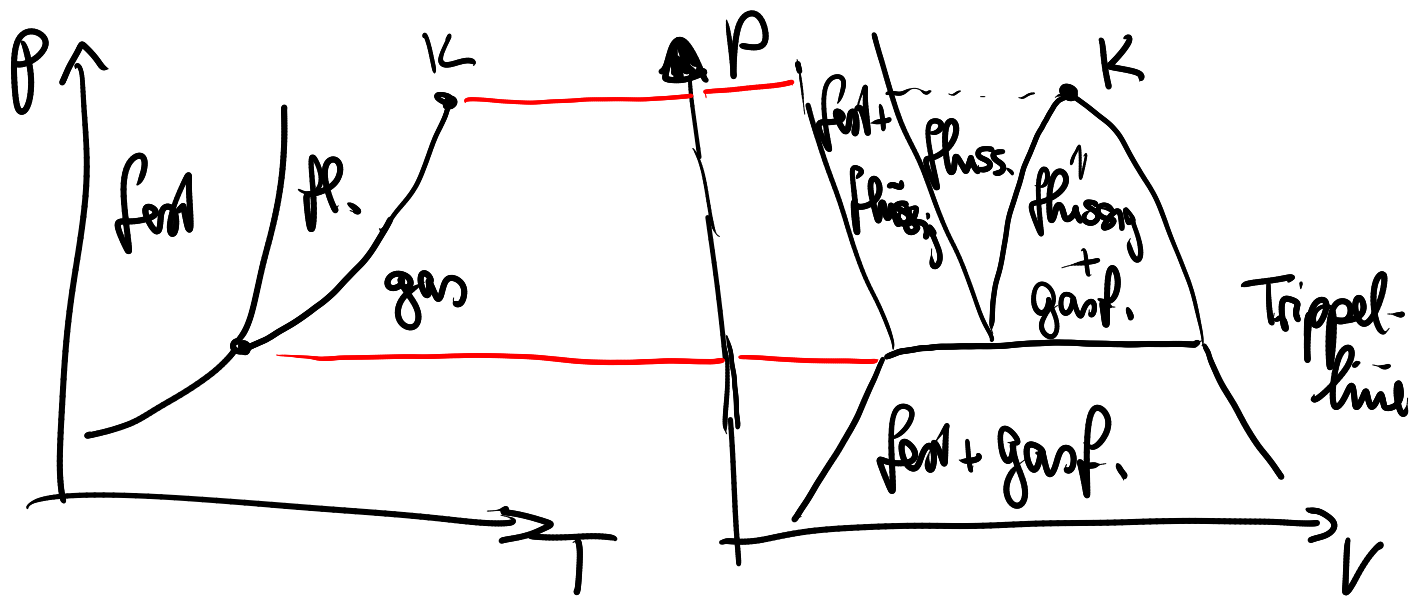
$P_{H_2O} < P_{Alkohol} < P_{Ether}$

## Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub>





- Im  $p$ - $V$ -Diagramm ergeben sich wieder Koexistenzbereiche:



# Mischungen idealer Gase: des Partialdruck

Unterschiedliche Gase interagieren nicht (keine WH, kein Eigenvolumen).

⇒ Kräfte Überlagerung ⇒ Addition der Drücke

Partialdruck der

Gasart  $j$

$$p_j \cdot V = n_j RT$$

$n_j$  Molzahl der Gasart  $j$

Der Gesamtdruck  $p = \sum_j p_j$

Ergo mit  $n = \sum_j n_j \leadsto pV = nRT$

## Phasenverhalten von Mischungen

Verflüssigung von  $N_2/O_2$  Mischungen (Luft)

