

XII. Reale Gase

In Kapitel XI hatten wir zwei wesentliche Annahmen für ideale Gase gemacht:

1. die Moleküle sind Punktmassen
2. es existieren keine zwischenmolekularen Kräfte

Zudem hatten wir bereits festgestellt, dass man ideale Gase dadurch näherungsweise realisieren kann indem man die Gase verdünnt. Umgekehrt folgt daraus aber, dass Gase bei hohen Drucken und bei tiefen Temperaturen keine idealen Gase sind.

Um diese realen Gase zu beschreiben, sind die bisher hergeleiteten Gesetze nicht anwendbar. In diesem Kapitel wollen wir deshalb versuchen, indem wir uns von diesen beiden Idealisierungen trennen und deren Folgen bedenken, diese Gesetze so umzuformulieren, so dass sie für reale Gase Gültigkeit besitzen. Es wird sich zeigen, dass die so konstruierten Gesetze erstaunlich gut die Eigenschaften realer Gase beschreiben.

XII.1 Van der Waals-Gleichung

Grundlage bei der Betrachtung idealer Gase war die Idealgasgleichung.

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

Wie ändert sich diese Gleichung unter Berücksichtigung der Ausdehnung von Molekülen und der zwischenmolekularen Kräfte?

1) Betrachten wir zunächst die Folgen des Eigenvolumens der Moleküle. Die Tatsache, dass wir ein solches Eigenvolumen nicht unwesentliche Effekte hervorruft, haben wir bereits bei Versuch XI. akzeptiert. Hier haben wir bei unserem Modell nur die Volumendifferenz des Gases in ruhendem und 'geschütteltem' Zustand als Rechnungsgrundlage genutzt. Das Eigenvolumen der Moleküle steht für Bewegungen nicht zur Verfügung. Bezeichnen wir das wegen des Eigenvolumens der Moleküle in einem mol Gas nicht für Bewegungen zur Verfügung stehende Volumen mit b , so bleibt als Restvolumen

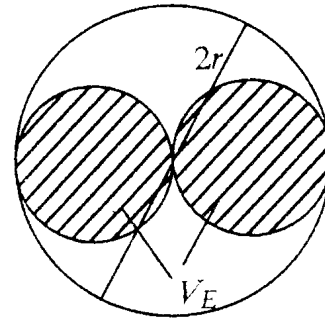
$$V_m' = V_m - b$$

das Volumen b wird Kovolumen genannt.

Dieses Kovolumen entspricht nicht dem Eigenvolumen der Gasmoleküle:

Ein Molekül mit dem Radius r hat ein Volumen von

$$V_i = \frac{4}{3} \pi r^3.$$



Wie die Abbildung XII.1 zeigt, können sich zwei Moleküle eines realen Gases aber nur auf den Abstand $2r$ nähern, bis sie zusammenstoßen. Dem einen Molekülmittelpunkt ist der Raum einer Kugel vom Radius $2r$ gesperrt. Das bedeutet eine Volumenminderung pro Molekül von

Abbildung XII.1: nicht für Bewegung zur Verfügung stehendes Kovolumen eines Moleküls

$$V_i = 4 \cdot 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

Das bedeutet eine Volumendifferenz im Vergleich zum Zusammenstoß zweier Punktmassen von

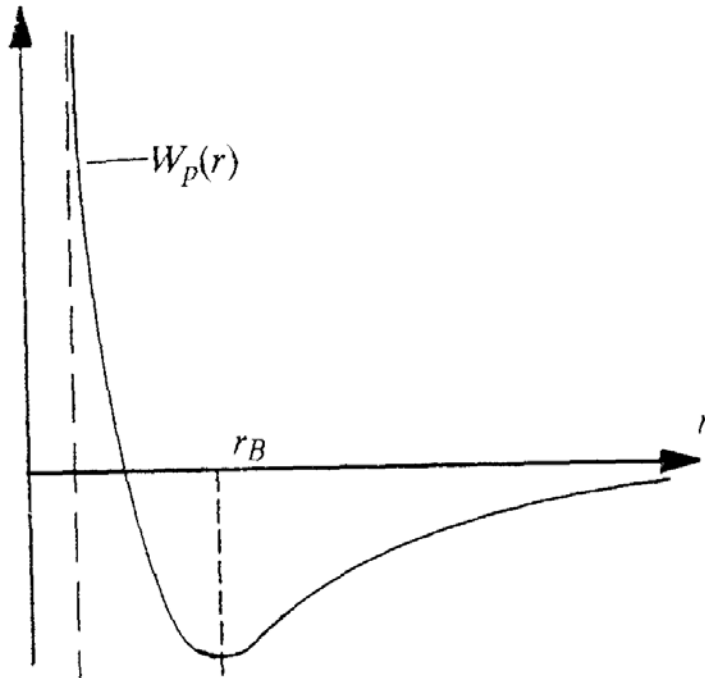
$$\Delta V_i = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

Das Kovolumen b entspricht also dem vierfachen Eigenvolumen V_E der Moleküle. In einem mol muss deshalb insgesamt das Kovolumen

$$b = 4V_E N_A.$$

2) Nun untersuchen wir die Folgen der zwischenmolekularen Kräfte. Obwohl sich die Ladungen des Atomkerns und der Elektronen aufheben, entstehen in der Umgebung von Atomen und Molekülen Kräfte. Diese komplizierten Restkräfte der Coulomb-Anziehung Kern-Elektron sind elektrischer Natur und durch die ungleichmäßige Verteilung positiver und negativer Ladungen in den einzelnen Molekülen bedingt. Es können Dipolkräfte oder Kräfte höherer Ordnung sein. Die auch als *van der Waalsschen Kohäsionskräfte*, bzw. einfach *van der Waals Kräfte*, bezeichneten Kräfte nehmen schnell mit der Entfernung ab.

Das Diagramm, in dem die potentielle Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von der



schließlich gegen null.

Abbildung XII.2: Potentialbild eines Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand r zu einem weiteren Molekül

Entfernung zu einem zweiten Molekül aufgetragen ist, zeigt, dass die potentielle Energie in der direkten Nähe eines zweiten sehr groß ist. Die potentielle Energie ist im Bindungszustand an niedrigsten, der Abstand der Moleküle im Bindungszustand sei r_B . Entfernt sich das Molekül weiter, so wird die Anziehungskraft der Moleküle schnell kleiner und konvergiert

Diese Anziehungskräfte erzeugen einen zusätzlichen Binnendruck p_B . Dieser Binnendruck erhöht den bei der Idealgasgleichung betrachteten Außendruck p , oder anders ausgedrückt, der Druck auf die Wand wird durch den anziehenden Binnendruck reduziert. Damit kann man den Gesamtdruck p' angeben als

$$p_B + p = p'.$$

Der Binnendruck ist proportional zur Dichte n der stoßenden und gestoßenen Teilchen, denn jedes Teilchen steht in Wechselwirkung mit jedem anderen.

Also ist

$$p_B \sim n^2$$

Mit der Definition der Teilchenzahldichte

$$n = \frac{N_A}{V_m}$$

gilt dann

$$p_B \sim \frac{1}{V_m^2}$$

Die Proportionalitätskonstante a hängt vom Bau der Moleküle ab und ist deshalb charakteristisch für einzelne Gase.

Berücksichtigt man diese beiden Korrekturen, so ergibt sich aus der Idealgasgleichung

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

mit dem Restvolumen

$$V_m' = V_m - b$$

und dem Binnendruck

$$p_B \sim \frac{1}{V_m^2}$$

die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R \cdot T$$

a und b sind empirische Konstanten mit den oben erläuterten Interpretationen. Diese Gleichung wird van der Waalssche Zustandsgleichung genannt.

Merke: **van der Waalssche Zustandsgleichung**

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R \cdot T$$

Anhand dieser Gleichung können wir nun z.B. die Isothermen realer Gase bestimmen. Für ideale Gase hatten wir festgestellt, dass bei konstanter Temperatur die Kurven im p/V-Diagramm Hyperbeln sind. Die Gleichung für reale Gase lässt bereits vermuten, dass diese Kurven für reale Gase komplizierter sind. Um sie zu ermitteln multiplizieren wir zunächst die van der Waals Gleichung aus:

$$pV_m + \frac{a}{V_m} - pb - \frac{ab}{V_m^2} = R \cdot T$$

$$\Leftrightarrow pV_m^3 + aV_m - V_m^2pb - ab = R \cdot T \cdot V_m^2$$

$$\Leftrightarrow V_m^3 + \frac{aV_m}{p} - V_m^2 \frac{pb + RT}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

Für eine feste Temperatur T und festen Druck p ergibt sich eine Gleichung dritten Grades für V. Alle Punkte mit derselben Temperatur liegen auf dieser Kurve, sie schneidet die Gerade p = const. in drei Punkten. In Abbildung XII.3 sind die Isothermen verschiedener Temperaturen für CO₂ aufgetragen.

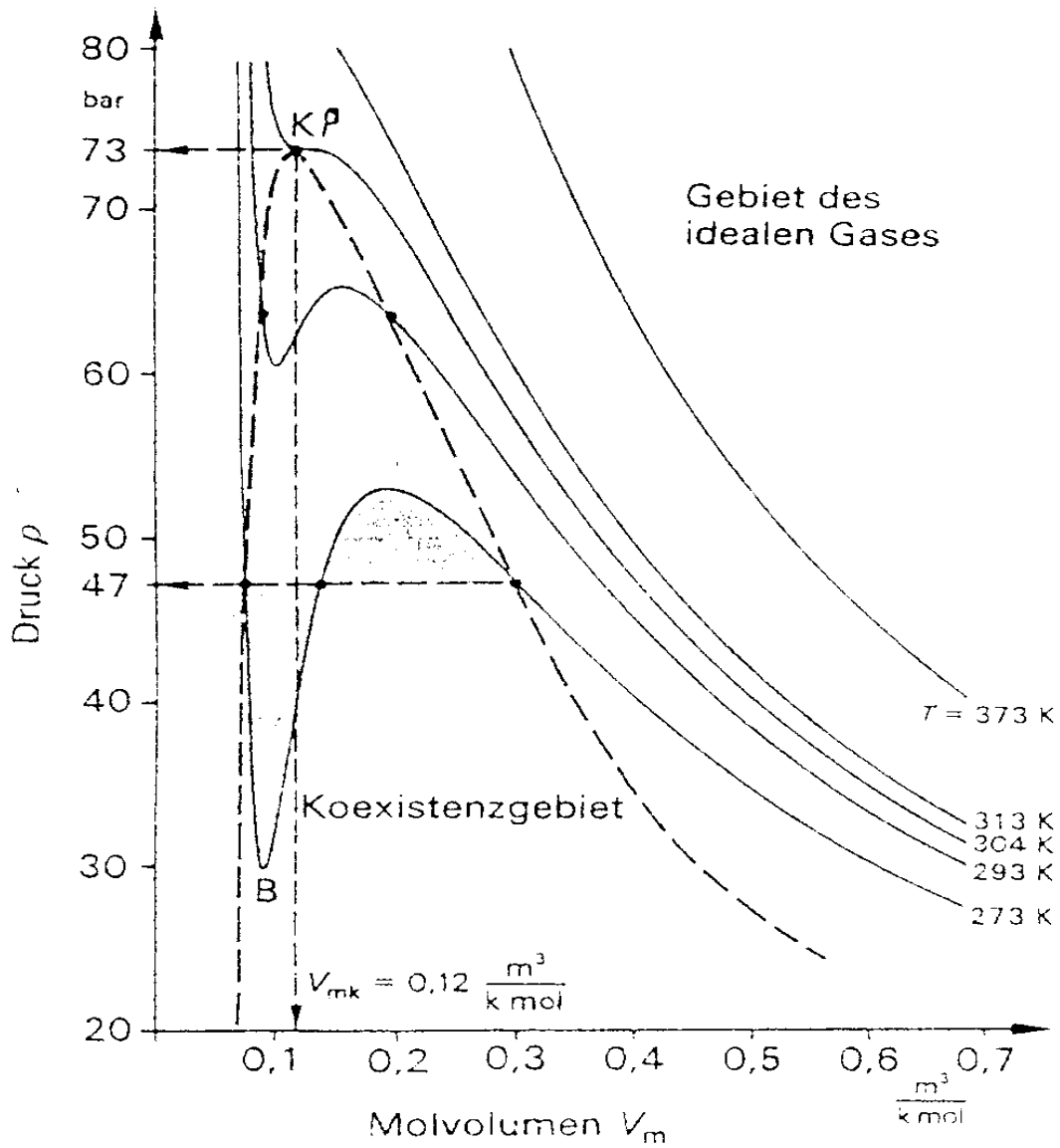


Abbildung XII.3: Isothermen für CO_2

Für hohe Temperaturen T ähneln die Kurven den Hyperbeln des idealen Gases. Das ist einfach zu verstehen, bedenkt man, dass mit steigender Temperatur das reale Gas ein immer größeres Volumen einnimmt und schließlich angenähert ein ideales Gas darstellt.

Betrachten wir diese Isothermen für kleinere T nun systematisch indem wir bei großem Volumen beginnen.

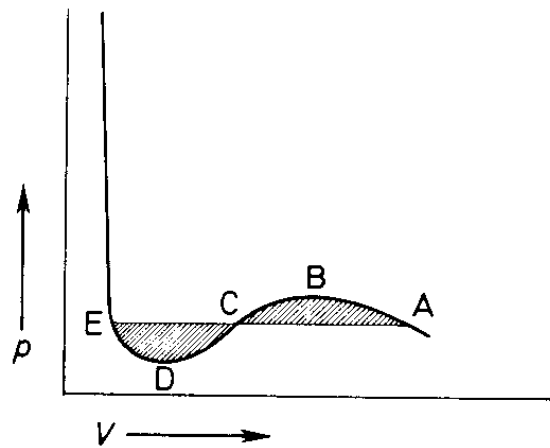
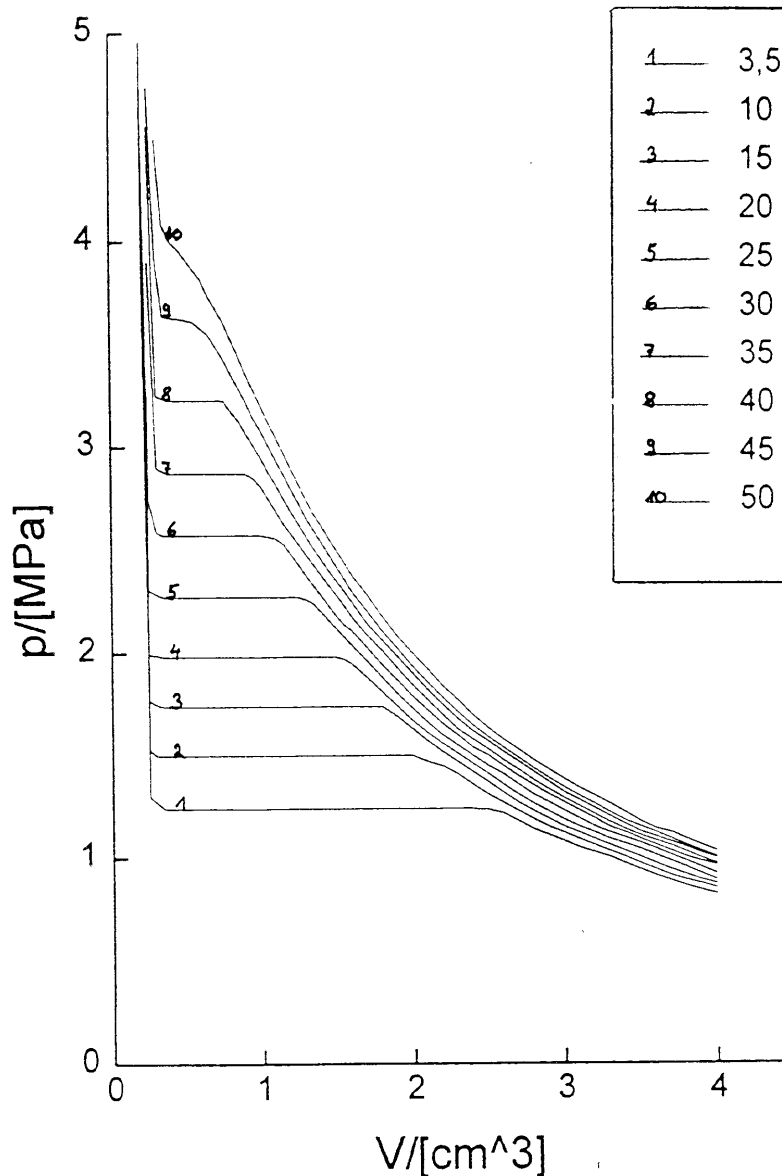


Abbildung XII.4: schematischer Verlauf einer Isotherme



1	3,5 °C
2	10 °C
3	15 °C
4	20 °C
5	25 °C
6	30 °C
7	35 °C
8	40 °C
9	45 °C
10	50 °C

Zunächst steigt mit abnehmendem Volumen der Druck des Gases an, was bei einer Kompression eines Gases ja auch zu erwarten war. Vom Maximum B zum Minimum D der Kurve müsste aber bei abnehmendem Volumen auch der Druck sinken, das entspricht nicht unserer Vorstellung. Bei konstanter Temperatur ist dies nur möglich, wenn die Dichte des Gases sinkt. Das ist tatsächlich der Fall, weil vom Punkt A an

Abbildung XII.5: In einem Versuch gemessene Isothermen für SF₆

das Gas sich teilweise verflüssigt. Während der Verflüssigung bleibt vom Punkt A an der Druck konstant bis Punkt E, an dem das Gas vollständig verflüssigt ist. Die Kurve verläuft also nicht, wie die van der Waalssche Gleichung es angibt, durch ABCDE sondern auf der horizontalen Grade ACD. Diese Korrekturgrade wird Maxwell-Grade genannt. Nachdem sich bei dem zu Punkt E gehörenden Druck das Gas ganz verflüssigt hat, steigt der Druck, den man zur Kompression benötigt, schnell an.

Es zeigt sich, dass weder van der Waals noch Maxwell mit seiner Korrektur der Isotherme die Realität exakt unter jeder Bedingung wiedergeben. In Wirklichkeit ist es durchaus möglich, kurzzeitig trotz sinkendem Drucks das Volumen einer Flüssigkeit zu vergrößern, d.h. einen Verlauf der Kurve ED teilweise zu messen. Dieses Phänomen wird Siedeverzug genannt. Ab einem gewissen Punkt ist das aber nicht mehr möglich, die Flüssigkeit beginnt zu siedern und die Isotherme springt schlagartig auf die Maxwellgrade zurück. Umgekehrt nennt man das Ausbleiben der Kondensation trotz Reduzierung des Volumens über den Punkt A hinaus Kondensationsverzug.

XII.2 Dampfdruckkurve

Die Schleifen im p/V -Diagramm beschreiben den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Aggregatzustand. Die Fläche unterhalb der Maxwell-Graden entspricht der Koexistenz beider Aggregatzustände. Man kann dem Diagramm entnehmen, dass der Phasenübergang von gasförmig zu flüssig einer bestimmten Temperatur einen festen Druck zuordnet. Das Volumen spielt keine Rolle bei diesem Übergang, solange beide Phasen existieren. Deshalb kann man den Druck, bei dem Gas kondensiert in Abhängigkeit von der Temperatur auftragen. Dieses p/T -Diagramm gibt dann an, bei welcher Temperatur und welchem Druck beide Phasen gleichzeitig existieren. Man nennt diese Kurve *Dampfdruckkurve*.

Merke: Die **Dampfdruckkurve** im p/T -Diagramm gibt $p(T)$ an, bei dem die flüssige und die gasförmige Phase koexistieren.

Wir hatten bereits in Kapitel XI den kritischen Punkt besprochen. Bei realen Gasen liegt der kritische Punkt auf der Isothermen, die einen Sattelpunkt hat. Dieser Sattelpunkt gibt an, bei ab welcher kritischen Temperatur das reale Gas trotz Druckerhöhung nicht mehr verflüssigt werden kann. Die Dampfdruckkurve muss in diesem Punkt enden, da oberhalb der kritischen Temperatur keine Koexistenz mehr möglich ist.

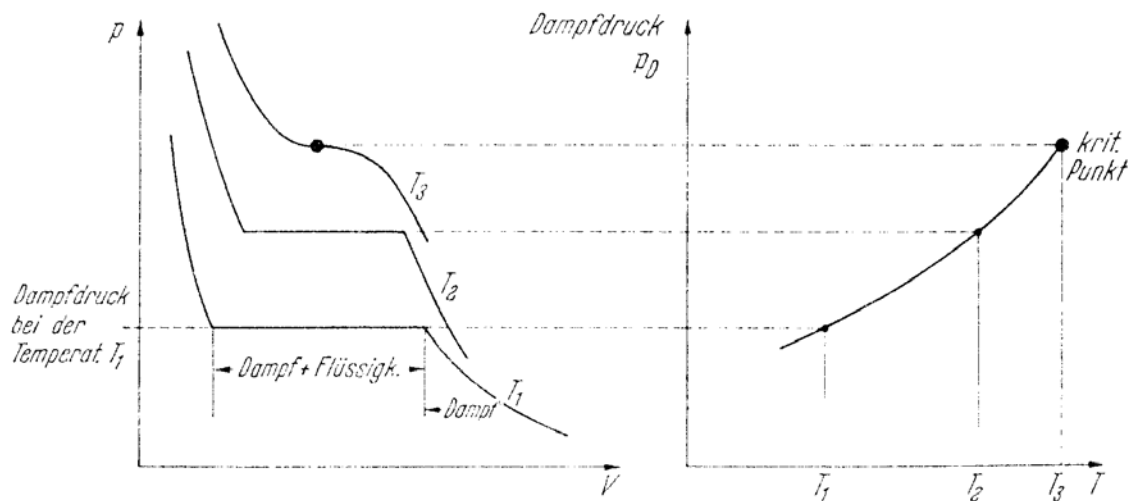


Abbildung XII.6: Übertrag der gemessenen Isothermen zu einer Dampfdruckkurve

Will man eine Dampfdruckkurve messen, so braucht man dazu nur einen geschlossenen Behälter, der teilweise mit Wasser gefüllt ist. Heißt man dieses Wasser nun auf und misst Temperatur und Druck, so erhält man die Dampfdruckkurve.

Wir wollen einen etwas anderen Versuch vorführen:

Versuch XII.1: Aufnahme der Dampfdruckkurve

Wir füllen einen geschlossenen Behälter mit Schwefelhexachlorid und Quecksilber. Der Behälter ist so konstruiert, dass wir das Volumen verringern können; zudem wird der Druck im Innern des Gefäßes gemessen.

Zuerst verringern wir das Volumen des Gases, wie zu erwarten steigt der Druck an. Ab einem bestimmten Druck bildet sich plötzlich eine Flüssigkeitsoberfläche. Verringert man nun das Volumen, so bleibt der Druck konstant, während die Flüssigkeitsoberfläche sich vergrößert. Im p/V - Diagramm befinden wir uns jetzt auf der Maxwellgraden. Der konstante Druck ist der Dampfdruck. Erst wenn das Gas ganz verflüssigt ist, erhöht sich der Druck bei weiterer Volumenverringern.

Die so aufgenommenen Kurve lässt sich durch Volumenverringern und der daraus resultierenden Verdampfung wieder zurückfahren.

In einem zweiten Versuch soll gezeigt werden, dass man den oben skizzierten Verlauf auf der van der Waals-Kurve teilweise auch über die Maxwell-Grade hinaus realisieren kann.

Versuch XII.2: Verzug beim Erstarren

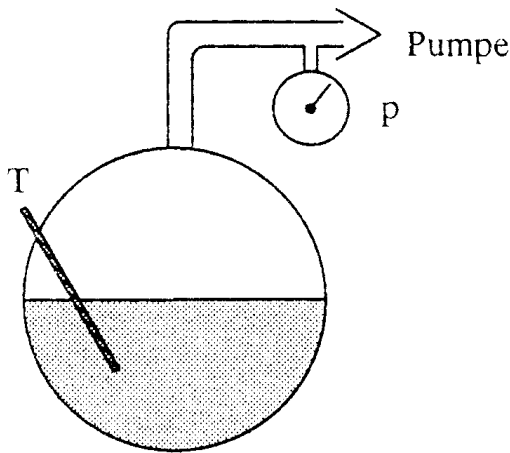


Abbildung XII.7: schematischer Versuchsaufbau zum Nachweis des Verzugs beim Erstarren

Für diese Demonstration wird ein Gefäß mit Wasser teilweise aufgefüllt. Über eine Pumpe kann die darüber befindliche Luft abgesaugt und so der Druck verringert werden. Die durch Verringerung des Drucks sinkende Temperatur des Wassers wird gemessen.

Zunächst können wir beobachten, dass wie erwartet bei Verringerung des Drucks die Temperatur sinkt. Spannend wird der Versuch ab einer Temperatur von knapp 0°C .

Bei dieser Temperatur erwarten wir eigentlich, dass das Wasser anfängt zu gefrieren. Bei unserem Versuch können wir die Temperatur jedoch bis auf -4°C herunterfahren, ohne dass das Wasser erstarrt. Offensichtlich folgen wir in diesem Bereich der van der Waals-Graden statt der korrigierenden Maxwell-Graden. Schüttelt man nun aber am Gefäß, so schlägt der Aggregatzustand schlagartig um und das Wasser erstarrt vollständig. Jetzt sind wir wieder auf die Maxwellgrade zurückgesprungen. Wie vorhergesagt liegt die Temperatur des Eises bei 0°C .

Nach diesen Demonstrationen müssen wir noch die Dampfdruckkurve quantitativ beschreiben: Wir hatten bereits festgestellt, dass Moleküle, wenn sie aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten, Arbeit gegen die Anziehungskräfte leisten müssen. Zum Ersatz dieser Energie muss Wärme zugeführt werden. Die beiden Aggregatzustände fest und flüssig unterscheiden sich als energetisch durch die sogenannte molare Verdampfungswärme Q .

Damit gilt für die Teilchenzahldichten bei einer gegebenen Temperatur T die Boltzmann-

Verteilung
$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{Q}{N_A kT}\right)$$

und mit $\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0}$ gilt
$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{Q}{N_A kT}\right)$$

mit $k = \frac{R}{N_A}$ folgt
$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\Leftrightarrow p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \neg$$

Dann gilt für $\frac{dp}{dT}$
$$\frac{dp}{dT} = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot \frac{Q}{RT^2}$$

mit \neg
$$\Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = p \cdot \frac{Q}{RT^2}$$

umgeformt
$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dp}{p} = \frac{Q}{RT} \frac{dT}{T}}$$

Diese Gleichung gibt die relative Änderung des Drucks mit der Temperaturänderung längs der Dampfdruckkurve an. Wesentlich ist die Proportionalität der Druck- und der Temperaturänderung. Diese Gleichung gilt nur in Näherung zweier Annahmen, die stillschweigend vorausgesetzt wurden:

1. Die Wärmemenge $Q(T)$ ist konstant, also $Q = \text{const.}$
2. Das Volumen der Flüssigkeit ist vernachlässigbar gegenüber dem Gasvolumen. Streng genommen müsste noch die Ausdehnungsarbeit der Flüssigkeit berücksichtigt werden.

Mit $V_g \cdot p = RT$ folgt noch
$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{V_g} \frac{1}{T}$$

Vernachlässigt man das Volumen der Flüssigkeit V_{fl} nicht, so liefert die genaue Berechnung über den Kreisprozess die Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{Q}{V_g - V_{fl}} \right) \frac{1}{T}$$

Diese Gleichung der Dampfdruckkurve wird Gleichung von Clausius-Clapeyron genannt.

Merke: Die **Dampfdruckkurve** wird beschrieben durch die
Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{Q}{V_g - V_{fl}} \right) \frac{1}{T}$$

Diese Gleichung ist auch für den Übergang von fest zu flüssig, also für die Schmelzwärme gültig.

Merke: Die **Schmelzkurve** wird beschrieben durch die
Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{Q}{V_{fl} - V_{fest}} \right) \frac{1}{T}$$

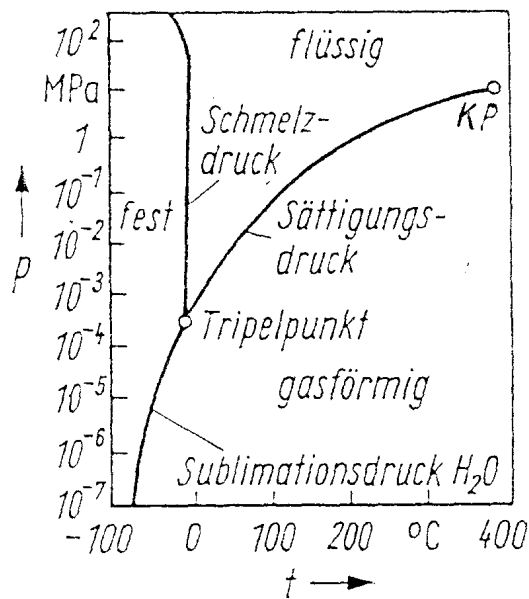


Abbildung XII.8: Die Schmelztemperatur von Eis sinkt mit steigendem Druck

Im Allgemeinen die Änderung des Drucks mit der Temperatur $\frac{dp}{dT} > 0$. Nur Eis und wenige andere Stoffe, Ge, Ga und Bi, zeigen beim Schmelzen eine Dichtezunahme. Bei diesen Stoffen kann man beobachten, dass die Festkörperkristalle in der Flüssigkeit schwimmen. Hier sinkt die Schmelztemperatur mit steigendem Druck.

Zum Abschluss dieses Kapitels betrachten wir noch eine 'historische' Anwendung der Zustandsänderung realer Gase:

Versuch XII.3: Süffi

Süffi ist ein Vogel aus Glas. Er besteht aus einem kugelförmigen Bauch, in dem ein dünner, zu beiden Seiten offener Glaszylinder endet. Am oberen Ende des Glaszylinderhalses sitzt der Kopf, ein kleineres rundes Gefäß, welches direkt mit dem Hals verbunden ist. Vorne am Kopf befindet sich der Schnabel, ein kleines offenes Röhrchen mit Filz überzogen. Der Bauch von Süffi wird soweit mit Wasser gefüllt, dass bei aufrechtem Stand die im Bauch befindliche Halsöffnung im Wasser steht. Bringt man den Vogel in Nähe eines Wassertroges und tippt ihn leicht aus der Gleichgewichtslage an, so neigt er sich immer mehr dem Wasser zu, nimmt schließlich wippend ein paar Schluck und wippt dann wieder höher ohne zu trinken. Bekommt er von dieser Bewegung wieder Durst, beugt er sich mit jedem Wippen weiter runter und trinkt wieder.

Die Erklärung ist folgende:

Durch die Berührung des Schnabels mit gekühltem Wasser zieht sich das Gasvolumen in Süffis Körper zusammen und die Flüssigkeit dehnt sich aus. Der Vogel bekommt Übergewicht und kippt soweit nach vorne, dass das Röhrchen in seinem Bauch nicht mehr im Wasser ist. Das Wasser läuft aus dem Röhrchen, das Gewicht des Kopfes wird kleiner und der Vogel schnellt zurück. Dieses System basiert auf der Temperaturdifferenz zwischen Kopf, der gekühlt wird, und Schwanz, der Zimmertemperatur hat. Deshalb ist diese Bewegung kein *Perpetuum mobile*,

also keine Bewegung die endlos läuft ohne Energie zugeführt zu bekommen. Die Energie wird gewonnen aus der Temperaturdifferenz.

Man erzählt sich, dass frühere Kulturen diese Erklärung noch nicht kannten und deshalb einen Riesensüffi als Gott anbeteten, weil er Maschinen zum Laufen bringen konnte, wenn man ihm ein Wasseropfer darbrachte. Entmythologisiert fristet Süffi heute ein Dasein in Physiksammlungen.

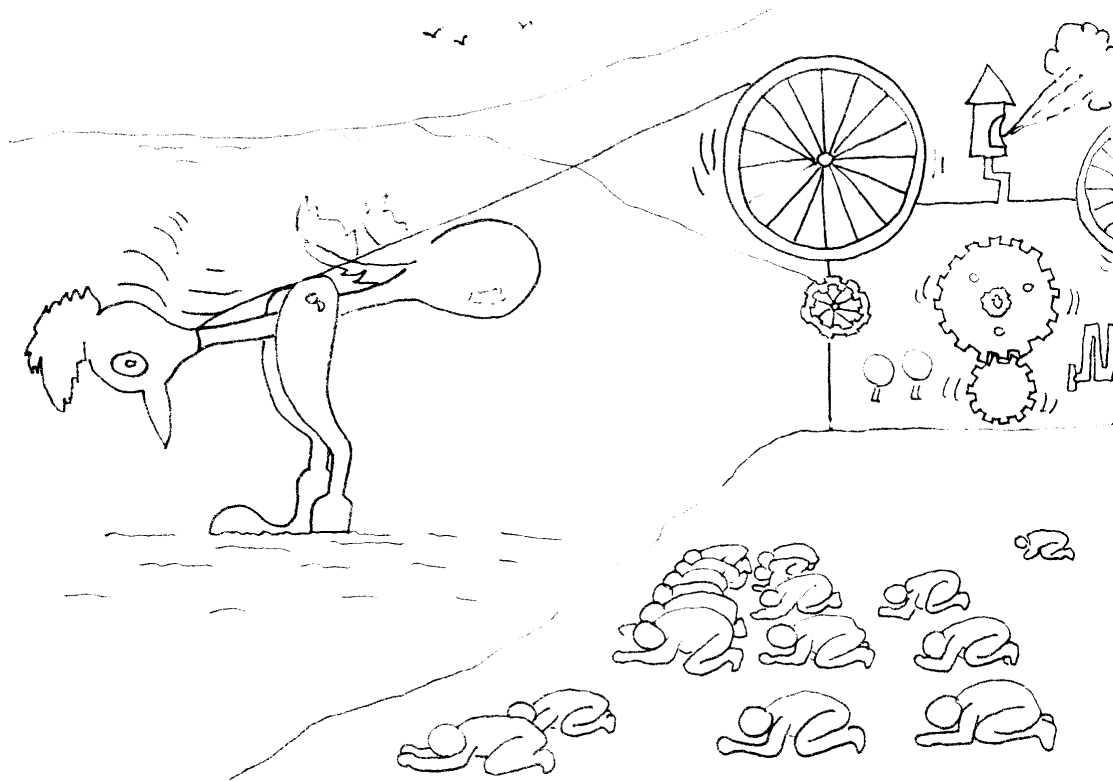


Abbildung XII.9: Tauchvogelanbeter

XII.3 Partialdruck

Zur Einleitung in dieses Kapitel betrachten wir ein Gedankenexperiment:

Ein Gefäß wird mit Wasser gefüllt. Oberhalb des Wassers wird der Druck p gemessen. Dort befinde sich zudem ein anderes Gas, z.B. Luft mit dem Druck p_0 . Misst man nun den Sättigungsdruck p_s , so stellt man fest, dass das Wasser so lange verdampft, bis der Sättigungsdruck von Wasser erreicht ist. Dies bedeutet offensichtlich, dass der Sättigungsdruck von einem Stoff unabhängig davon ist, welche Gase sich noch in dem Volumen befinden. Der Gesamtdruck p oberhalb der Flüssigkeit entspricht dann der Summe des Sättigungsdrucks des Wassers und des Luftdrucks

$$p = p_s + p_0$$

Sind mehrere Flüssigkeiten in einem Gefäß, so stellt sich für jeden Stoff der Sättigungsdruck unabhängig von den anderen ein. Es gilt das Daltonsche Gesetz:

Merke: Der Gesamtdruck oder Sättigungsdruck eines Gasgemischs entspricht der Summe der einzelnen Sättigungsdrücke:

Daltonsches Gesetz $p = p_0 + p_s^1 + p_s^2 + \dots + p_s^i$

Es gilt die Addition der Partialdrücke: Der Gasdruck über einem Flüssigkeitsgemisch ist gleich der Summe der Partialdrücke, wobei der Partialdruck p_s^i der Sättigungsdruck der Flüssigkeit i bei der Abwesenheit der anderen Komponenten ist. Gase können unabhängig von einander diffundieren und haben damit auch unabhängige Partialdrücke.

Versuch XII.4: Partialdruck

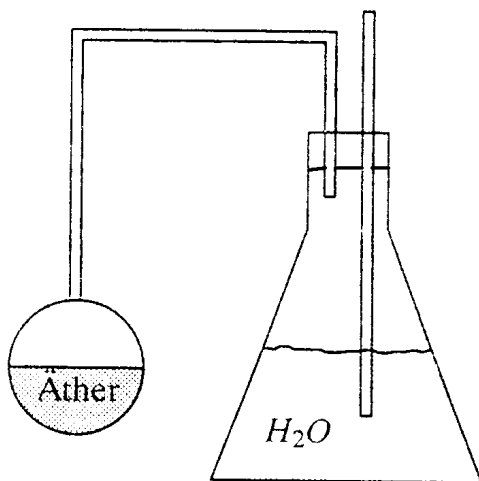


Abbildung XII.10: Nachweis des Daltonschen Gesetzes

Bei diesem Versuch wird ein Gefäß teilweise mit Wasser gefüllt. Durch den Stopfen, der das Gefäß verschließt führt ein Röhren, dessen eines Ende im Wasser steht, nach außen.

Zunächst wird der Dampfdruck des Wassers bei geschlossenem Gefäß gemessen. Danach führt man ein weiteres Röhren durch den Stopfen ein. Durch dieses Röhren wird Ätherdampf aus einem zweiten Gefäß, das mit Äther gefüllt wurde, zu dem Wasserdampf geführt. Man kann beobachten, dass diese Verbindung zusätzlichen Druck in das Gefäß führt, denn das Wasser wird komprimiert und spritzt aus dem offenen Glasröhren.