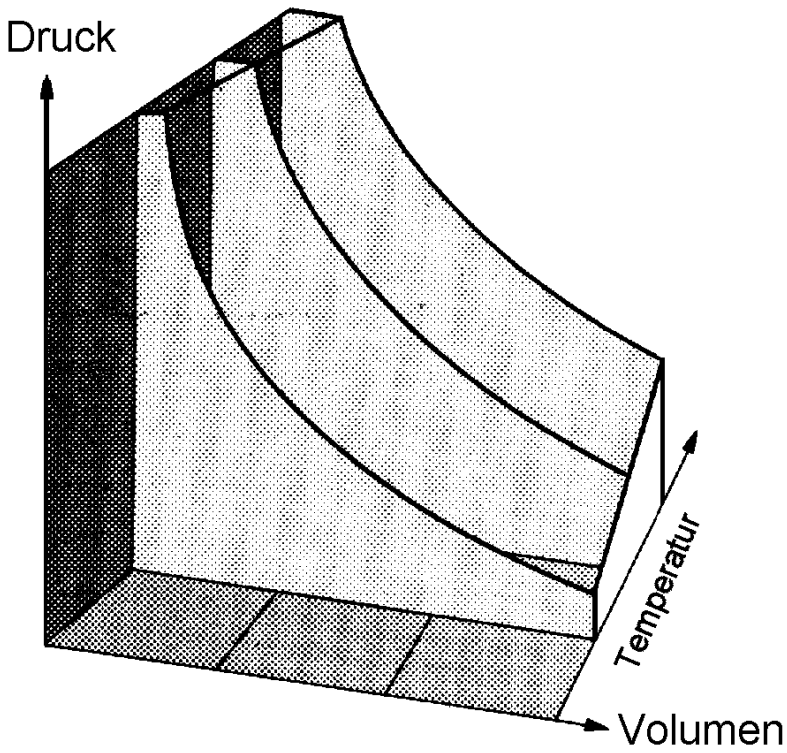




# 1.1 Ideales Gasgesetz (p,V)

## Robert Boyle

\* 25. Januar 1627 auf Schloss Lismore, Irland,  
+ 30. Dezember 1691 in London



**1662:** Bei konstanter Temperatur (isotherm) sind Druck  $p$  und Volumen  $V$  umgekehrt proportional zueinander:  $V \sim 1/p$  oder

$$p \cdot V = \text{const}$$

**1676:** unabhängig auch von **Edme Mariotte** gefunden

# 1.1 Ideales Gasgesetz (p,T)



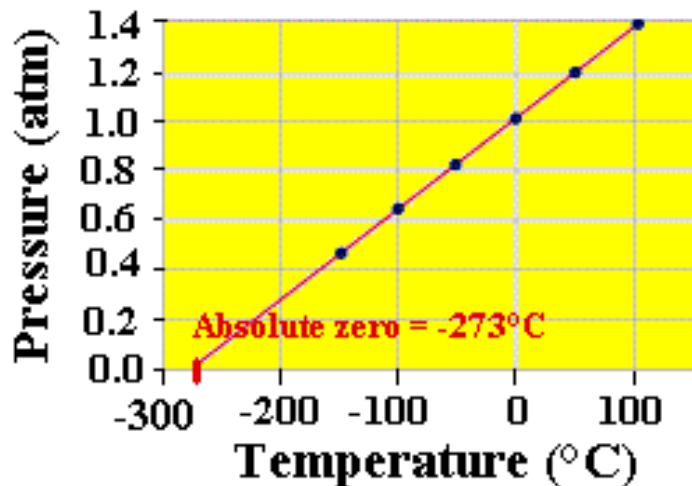
**Joseph Louis Gay-Lussac**

\* 6. Dezember 1778 in Saint-Léonard-de-Noblat

+ 9. Mai oder 10. Mai 1850 in Paris

1802: der Druck ist eine lineare Funktion von der Temperatur,  $p \sim t/^{\circ}\text{C} + 273$

$p \sim T$  (T in Kelvin)

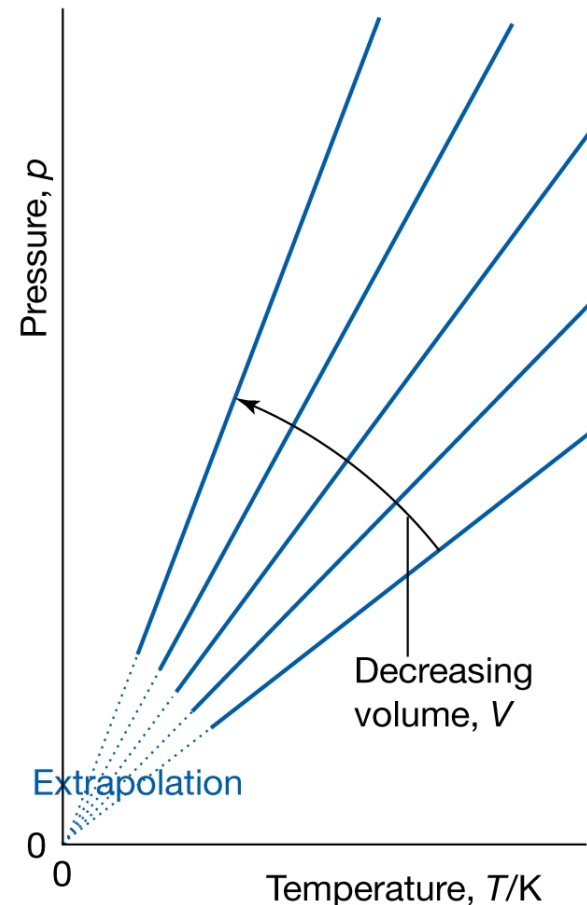


**Guillaume Amontons**

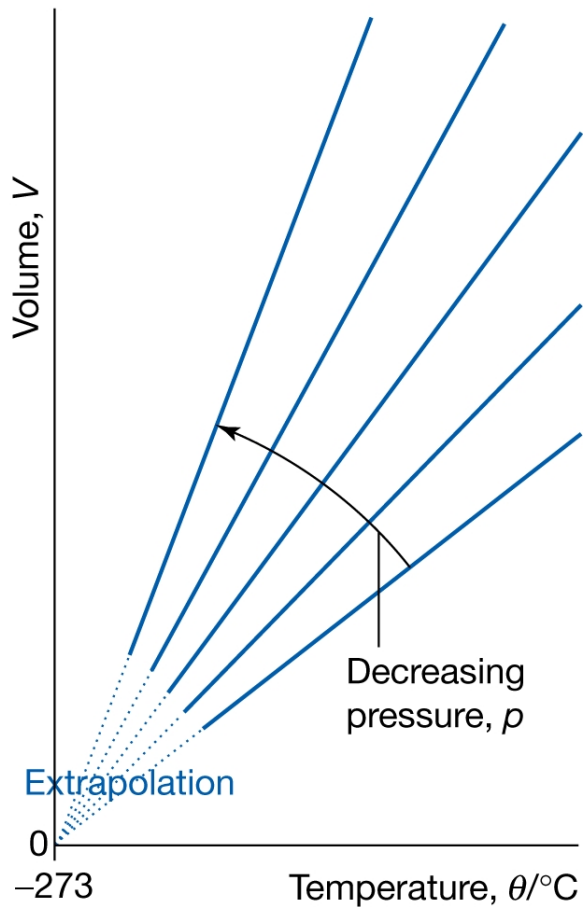
\* 31. August 1663 in Paris

+ 11. Oktober 1705 in Paris

**1701:** der Druck ist eine lineare Funktion von der Temperatur



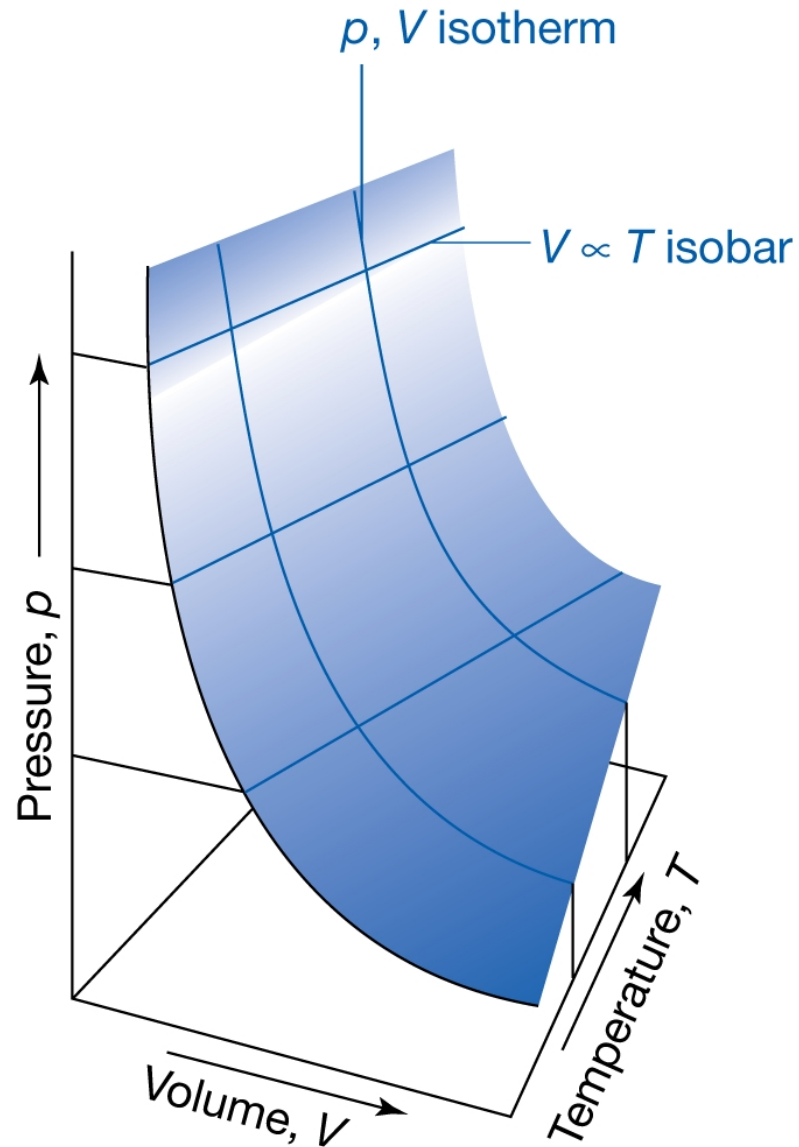
# 1.1 Ideales Gasgesetz (V,T)



Jacques Alexandre César Charles  
\* 12. November 1746 in Beaugency  
+ 7. April 1823 in Paris

Das Volumen ist bei konstantem Druck  
und konstanter Stoffmenge proportional  
zur Temperatur  $T$ :  $V \sim T$

# 1.1 Ideales Gasgesetz ( $p, V, T$ )



# 1.1 Ideales Gasgesetz (n,V)



**Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro**

\* 9. August 1778 in Turin

+ 9. Juli 1856 in Turin



**1811:** Hypothese, dass gleiche Volumina von Gasen unter gleichen Bedingungen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten.

$V \sim n$  (bei konstantem  $p$  und  $T$ ).

# 1.1 Ideales Gasgesetz (p,V,T,n)

Die experimentellen Befunde  $V \sim 1/p$ ,  $V \sim T$  und  $V \sim n$  kann man zu  $V \sim nT/p$  zusammenfassen. Die Proportionalitätskonstante wird Gaskonstante  $R$  genannt. Wir erhalten das Ideale Gasgesetz:

$$p V = n R T$$

mit  $R = 8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Molare Größen erhält man, wenn die extensiven Größen durch die Stoffmenge  $n$  dividiert werden:

$$V_m = V/n$$

$$V_m = RT/p$$

# 1.1 Ideales Gasgesetz - Standardisierung

## Für Druck und Temperatur

Als *Standardwerte* (Abkürzung STP) wurden früher allgemein 0°C und 1 atm = 101325 Pa gewählt. Unter STP-Bedingungen hat das Molvolumen eines perfekten Gases den Wert 22,414 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>. Inzwischen wurde vorgeschlagen, als Standardbedingungen die Werte 298,15 K und 100000 Pa = 1 bar festzulegen.

Diese Bedingungen werden **SATP** (Standard Ambient Temperature and Pressure) genannt. Das perfekte Gas hat unter diesen Bedingungen ein Molvolumen von 24,789 dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>.

## Für die Stoffmenge

Ein Mol einer Substanz besitzt genau soviele Teilchen wie in 12 g des Kohlenstoffisotops <sup>12</sup>C enthalten sind. Die Anzahl N von "Einheitsteilchen" einer beliebigen Substanzmenge n ist dann

$$N = N_A \cdot n$$

Die Konstante  $N_A$  ist die Loschmidtsche Zahl oder auch **Avogadrokonstante**:

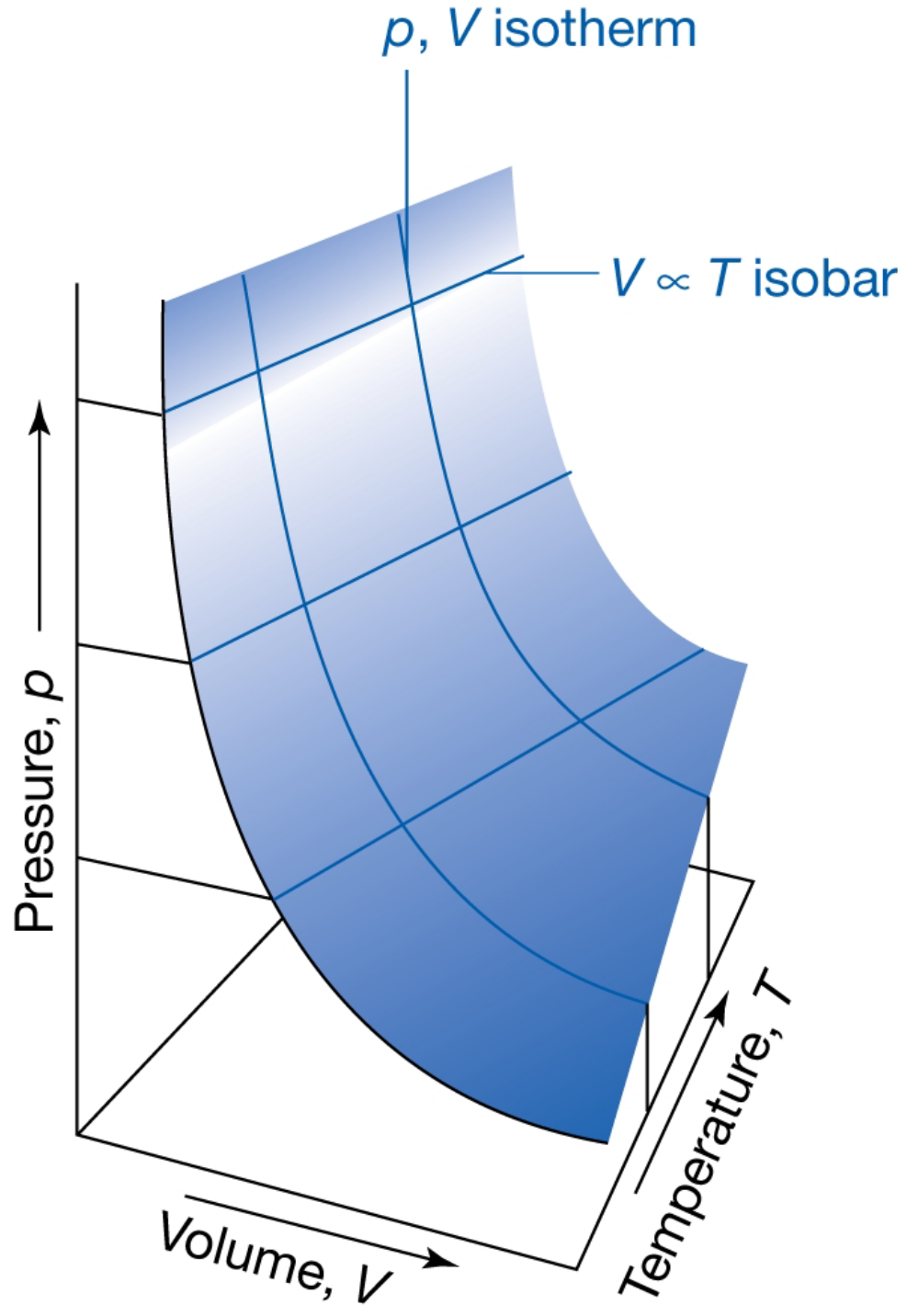
$$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Das Gasgesetz kann nun bezüglich der Gasteilchenanzahl umgeschrieben werden:

$$p V = N \cdot k T$$

Boltzmannkonstante k

$$R = k \cdot N_A$$





# 1.2 Größen und Einheiten

Größe	Symbol	Einheit	
Länge	s	m	Meter
Zeit	t	s	Sekunde
Masse	m	kg	Kilogramm
Strom	I	A	Ampere
Temperatur	T	K	Kelvin
Stoffmenge	n	mol	(N <sub>A</sub> -Teilchen)
Impuls	$p = m \cdot v$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
Kraft	$F = \frac{dp}{dt}$	$N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Newton
Druck	$p = \frac{F}{A}$	$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	Pascal
Energie	$E = \int F ds = \int p dV$	$J = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$	Joule

# 1.3 Intensive und extensive Größen

*intensive* Größen - von der Systemgröße unabhängig  
beispielsweise Temperatur und Druck

*extensive* Größen - von der Größe des Systems abhängig  
beispielsweise Volumen, Masse oder Stoffmenge

Die extensiven Größen erhalten besondere Bedeutung durch Bezug auf eine definierte Menge. In der Chemie bedeutsam sind die molaren Größen. Beispielsweise das Molvolumen

$$V_m = V / n$$



## 1.4 Ideale Gasmischungen

John Dalton 1766-1844

Bei Mischung aus einzelnen Gasstoffmengen  $n_1, n_2, n_3$  der Temperatur  $T$  unter Druck  $p$  wird ein Gesamtvolumen erhalten, welches der Summe der Einzelvolumina  $V_1 V_2 V_3$  entspricht.

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2} + \dots + n_k V_{mk} = \sum_i n_i V_{mi}$$

Durch Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase wird Daltons Gesetz erhalten

$$p = \sum_i n_i \cdot RT/V = \sum_i p_i$$

# Quantitative Beschreibung von Gasmischungen

Mischungen idealer Gase sind auf atomarer Ebene durch Teilstoffmengen  $n_i$  aller Komponenten zu beschreiben.

Als Molenbruch  $x_i$  bezeichnet wird die Teilstoffmenge einer Spezies bezogen auf die Gesamtstoffmenge  $\sum n_i$  einer Mischung.

$$x_i = n_i / \sum n_i$$

Experimentell zugänglich allerdings sind Teilvolumina  $V_i$  (bei Herstellung der Gasmischung) oder Partialdrücke ( $\Delta p$  ermittelt anhand chemischer Reaktionen, Adsorption).

Für ideale Gase bestehen einfache Beziehungen zwischen atomaren und experimentell zugänglichen Größen

$$x_i = n_i / \sum n_i \quad x_i = V_i / \sum V_i \quad x_i = p_i / \sum p_i$$

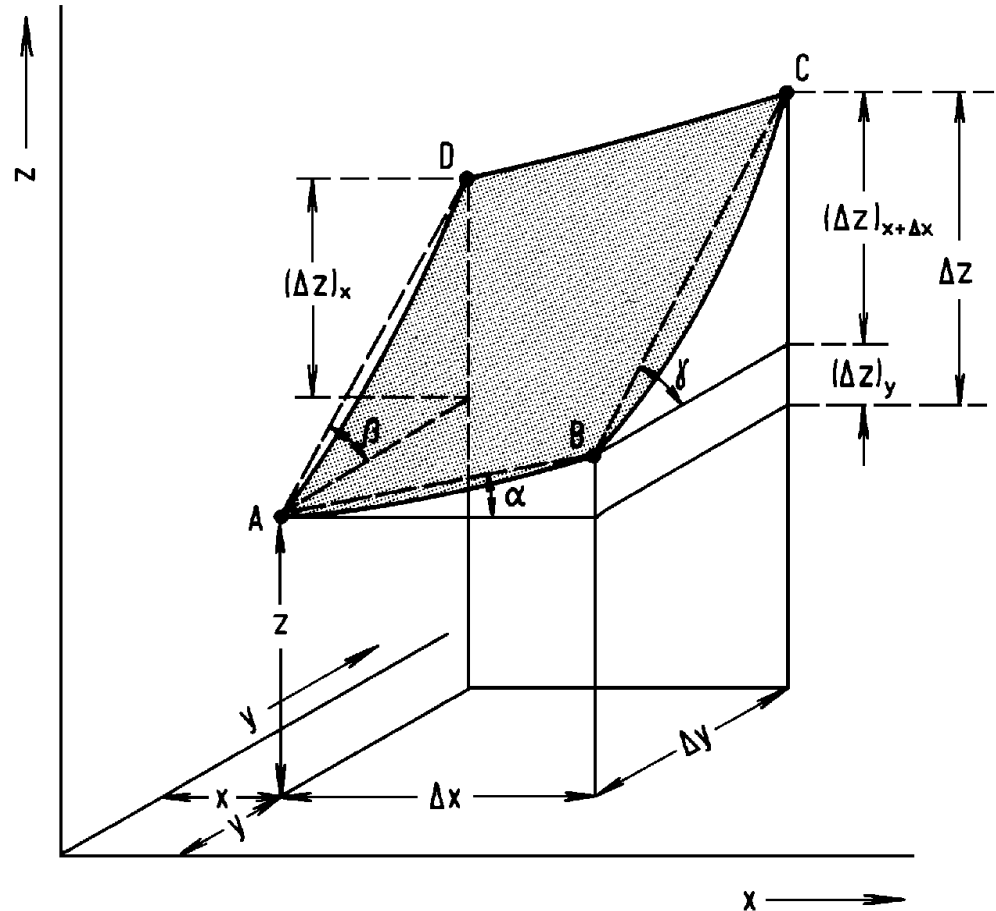
# 1.5 Totales Differential

Änderung einer Funktion  $z$  bei  
Änderung von  $x$  und  $y$ :

$$\Delta z = \tan \alpha \Delta x + \tan \gamma \Delta y$$

Änderung der Funktion  $z$  für  
infinitesimale Änderungen der  
unabhängigen Variablen

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$



Der Faktor  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ , bzw.  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ , wird als partieller Differentialquotient bezeichnet; die Gleichung für  $dz$  als totales Differential.

## 2. Die kinetische Gastheorie

# 2.1 Kinetische Gastheorie

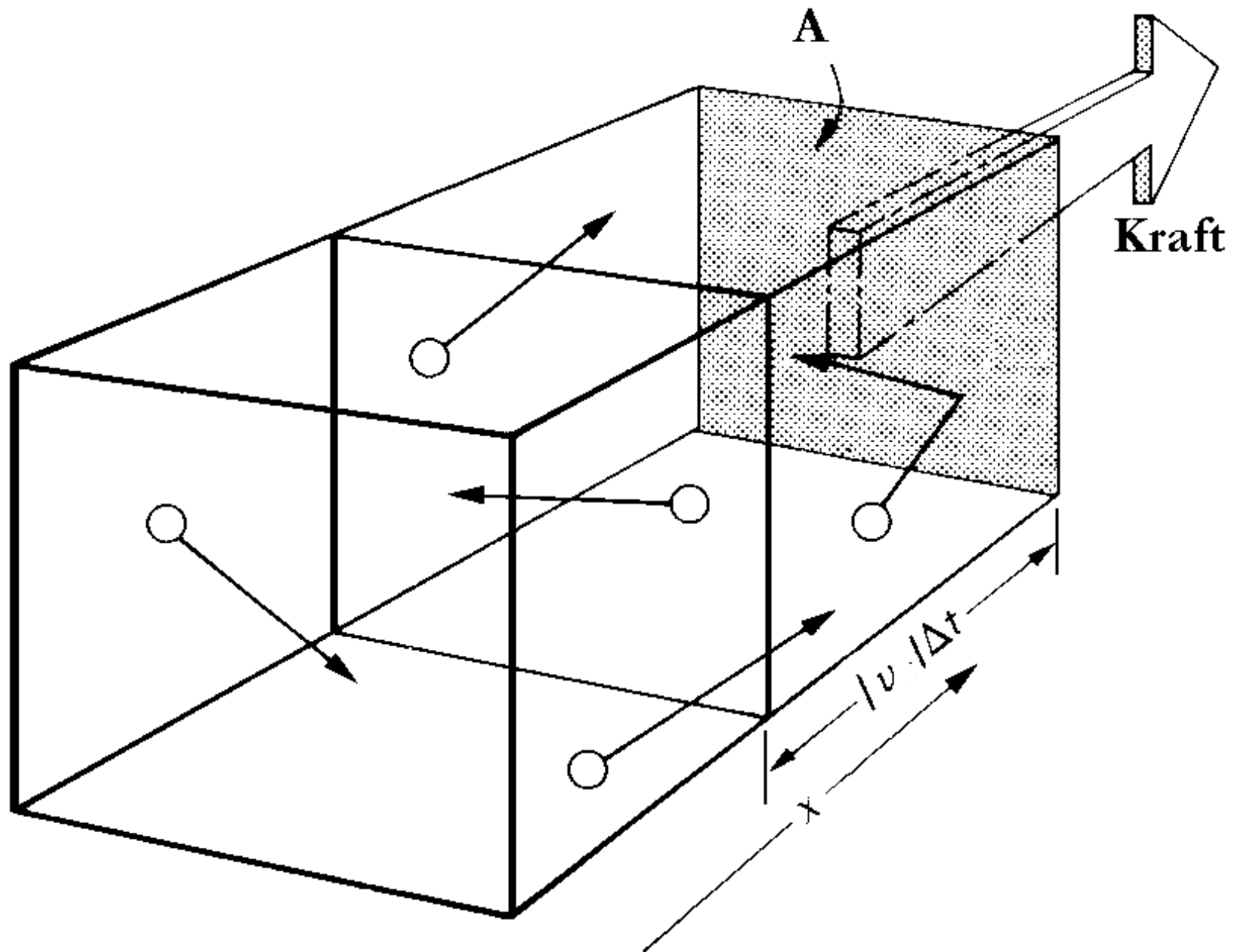
## Ansatz zur Beschreibung

Ein Gas besteht aus Teilchen, welche durch ihre Masse und ihren Durchmesser gekennzeichnet sind und sich in ständiger ungeordneter Bewegung befinden.

Die Teilchen sind vernachlässigbar klein, d.h. ihre Durchmesser sind viel kleiner als der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.

Die Teilchen verhalten sich wie starre Kugeln, d.h. Zusammenstöße erfolgen elastisch.

# Stöße an Wand





# Beschreibung von Gasen in mechanischen Größen

## Elementar

Teilchenmasse  $m$

Teilchendurchmesser  $d$

Anzahl der Teilchen pro Volumen = Teilchendichte  $\tilde{N}$

Verteilung von Geschwindigkeiten  $v$

## Verbindung zum Gesetz idealer Gase und zur kinetischen Energie

Teilchenimpuls:  $m\mathbf{v}$

→ Impulsübertrag auf Wand ( $1/6$  aller Teilchen):  $d\mathbf{p} = 1/6 \cdot \tilde{N} \cdot A v dt \cdot 2m\mathbf{v}$

→ Druck (= Kraft/Fläche =  $(dp/dt)/A$ ):  $p = 1/3 \cdot \tilde{N} m \langle v^2 \rangle$

→ Produkt aus Druck und Volumen

$$p V = 1/3 \cdot n N_A m \langle v^2 \rangle = n N_A k T$$

→ Quadratisch gemittelte Geschwindigkeit

$$\langle v^2 \rangle = 3 kT/m$$

→ Kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = 1/2 m \langle v^2 \rangle = 3/2 kT$$

## Weitere ableitbare Größen

Zahl der Stöße pro Zeiteinheit = Stoßzahl  $z$

Weg zwischen zwei Stößen = mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , wobei  $\lambda \gg d$

# Energie und Teilchengeschwindigkeit

Quadratisch gemittelte  
Geschwindigkeit

$$\langle v^2 \rangle = 3 kT/m$$

Kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \cdot kT$$

Die kinetische Energie der Gasteilchen ist allein Funktion der Temperatur T. Bei thermischen Gleichgewicht folgt hieraus für die mittlere Geschwindigkeit von Gasteilchen unterschiedlicher Masse

$$(\langle v_1^2 \rangle / \langle v_2^2 \rangle)^{1/2} = (m_2 / m_1)^{1/2}$$

Anwendung: Isotopentrennung

## 2.2 Mittelwerte und Verteilungsfunktion

Die Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  geht aus einer gewichteten Summation hervor, wobei die Anzahl  $N_i$  der Einzelgeschwindigkeit  $v_i$  eingeht:

$$\langle v \rangle = (N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 + \dots) / N$$

Relevant ist nur die auf die Gesamtzahl von Teilchen  $N$  bezogene relative Häufigkeit  $N_i/N$ , die eine Wahrscheinlichkeit  $P_i$  darstellt.

$$\langle v \rangle = \sum_i N_i / N v_i = \sum_i P_i v_i$$

Die Verteilungsfunktion  $f(v)$  anstelle der Einzelwahrscheinlichkeiten ( $P=f(v)dv$ ) beschreibt die Gegebenheiten bei infinitesimal kleinen Geschwindigkeitsintervallen  $dv$ :

$$\langle v \rangle = \int f(v) v dv$$

## 2.3 Herleitung der Maxwell-Verteilung

Da bei freien Gasteilchen die Bewegung in einer Dimension  $x$  unabhängig ist von Bewegungen in den anderen Dimensionen  $y$  und  $z$ , lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v$  angetroffen wird, als Produkt aller Geschwindigkeitskomponenten und infinitesimalen Geschwindigkeitsintervallen darstellen.

$$F(v) dv = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Nur die Gesamtgeschwindigkeit  $v^2$  ist relevant. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $F(v^2)$  gilt, dass

$v^2$  in folgende Weise als Summe errechnet wird

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

die Wahrscheinlichkeitsverteilungen in den drei Dimensionen nicht voneinander abhängen

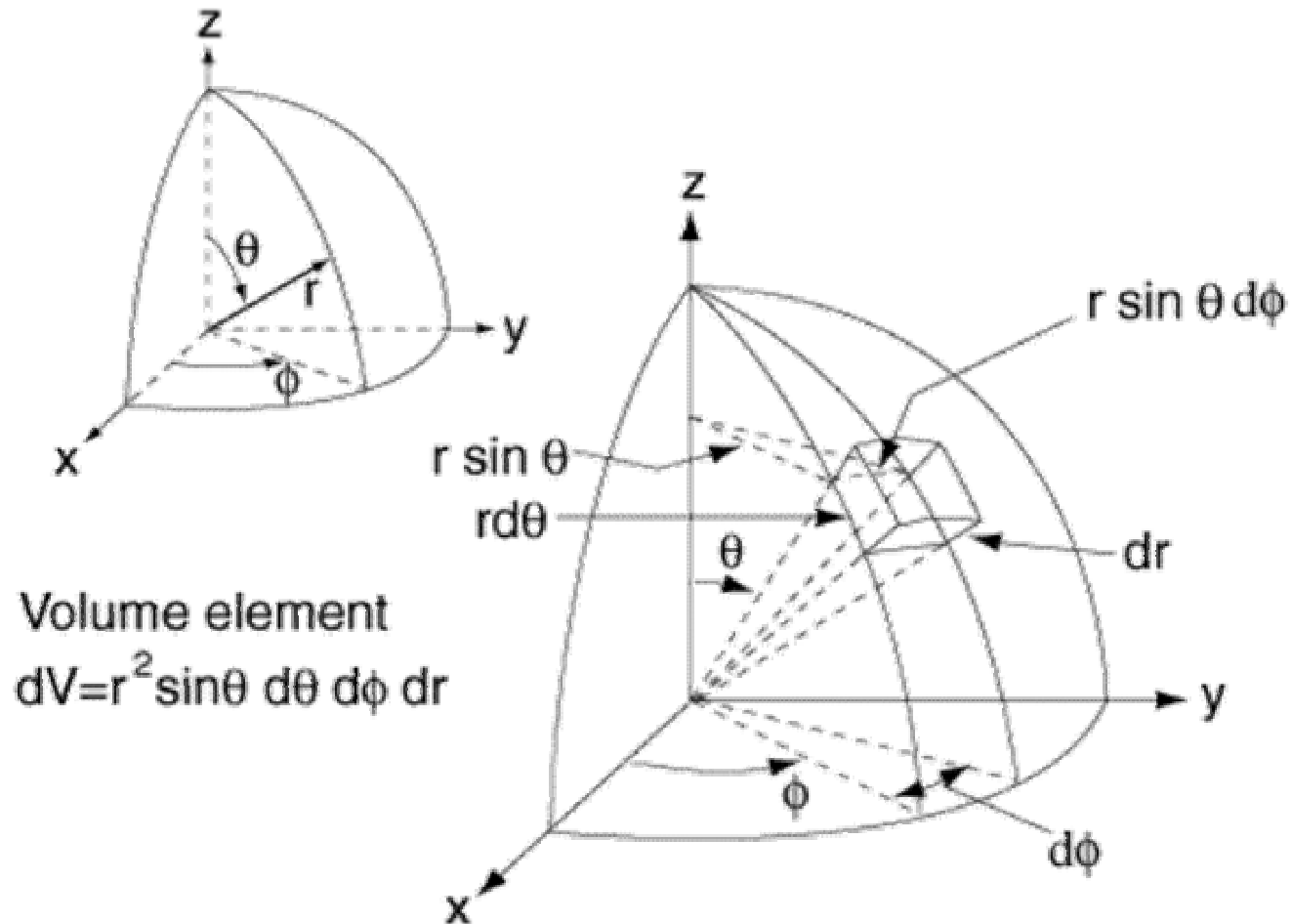
$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

Nur Exponentialfunktionen erfüllen diese Gleichung

$$f(v_x) = a e^{\pm b v_x^2}$$

Zu bestimmen bleiben die Koeffizienten  $a$  und  $b$  sowie das Vorzeichen für den Exponenten.

# Sphärische Koordinaten



## Geschwindigkeitsverteilung in einer Dimension

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

Diese Funktion wird als Maxwell-Boltzmann-Verteilung bezeichnet.

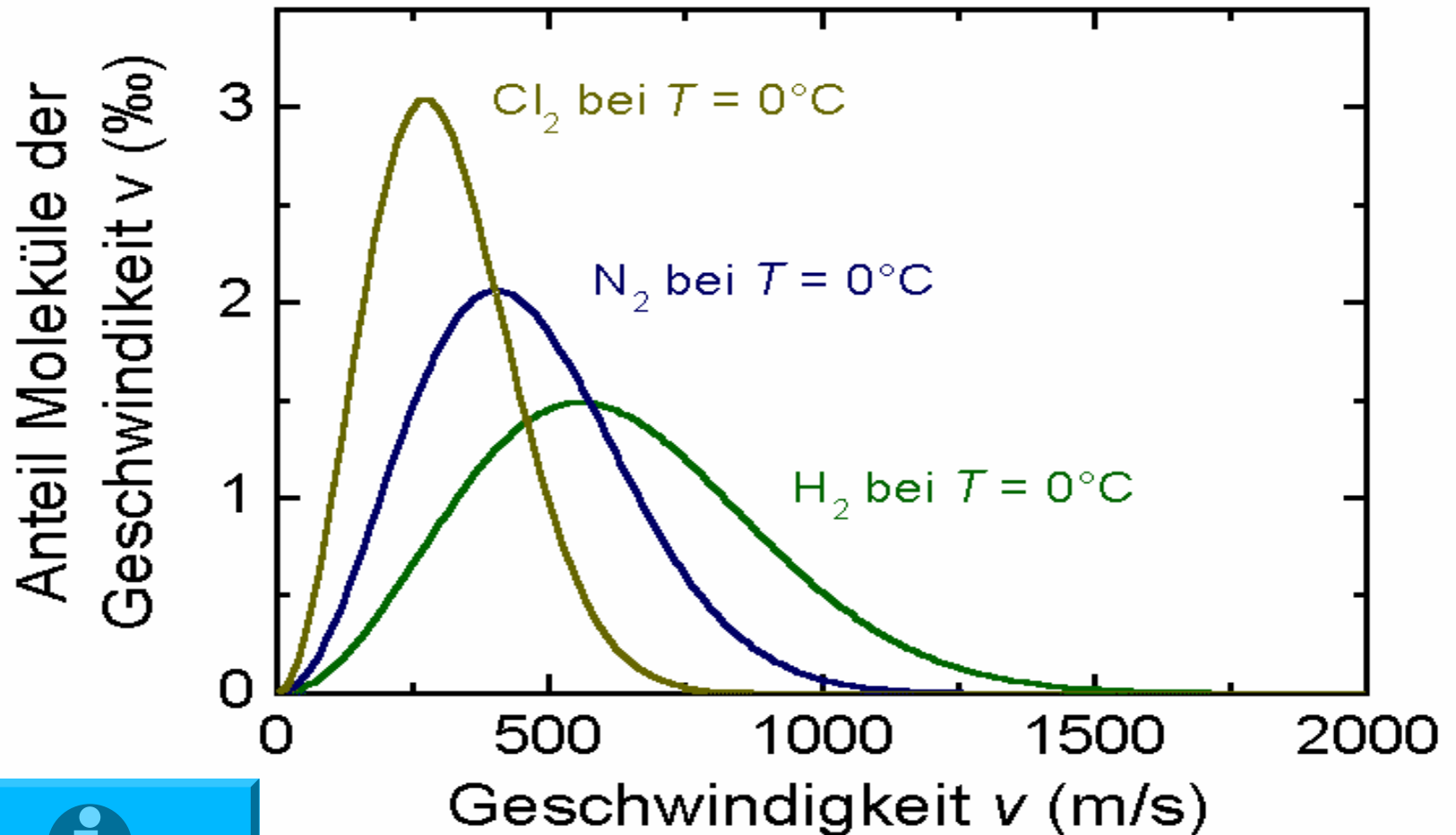
Für den dreidimensionalen Fall gibt  $F(v)dv$  die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall  $[v, v+dv]$  anzutreffen:

$$F(v)dv = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z \quad dv_xdv_ydv_z \rightarrow 4\pi v^2dv$$

## Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

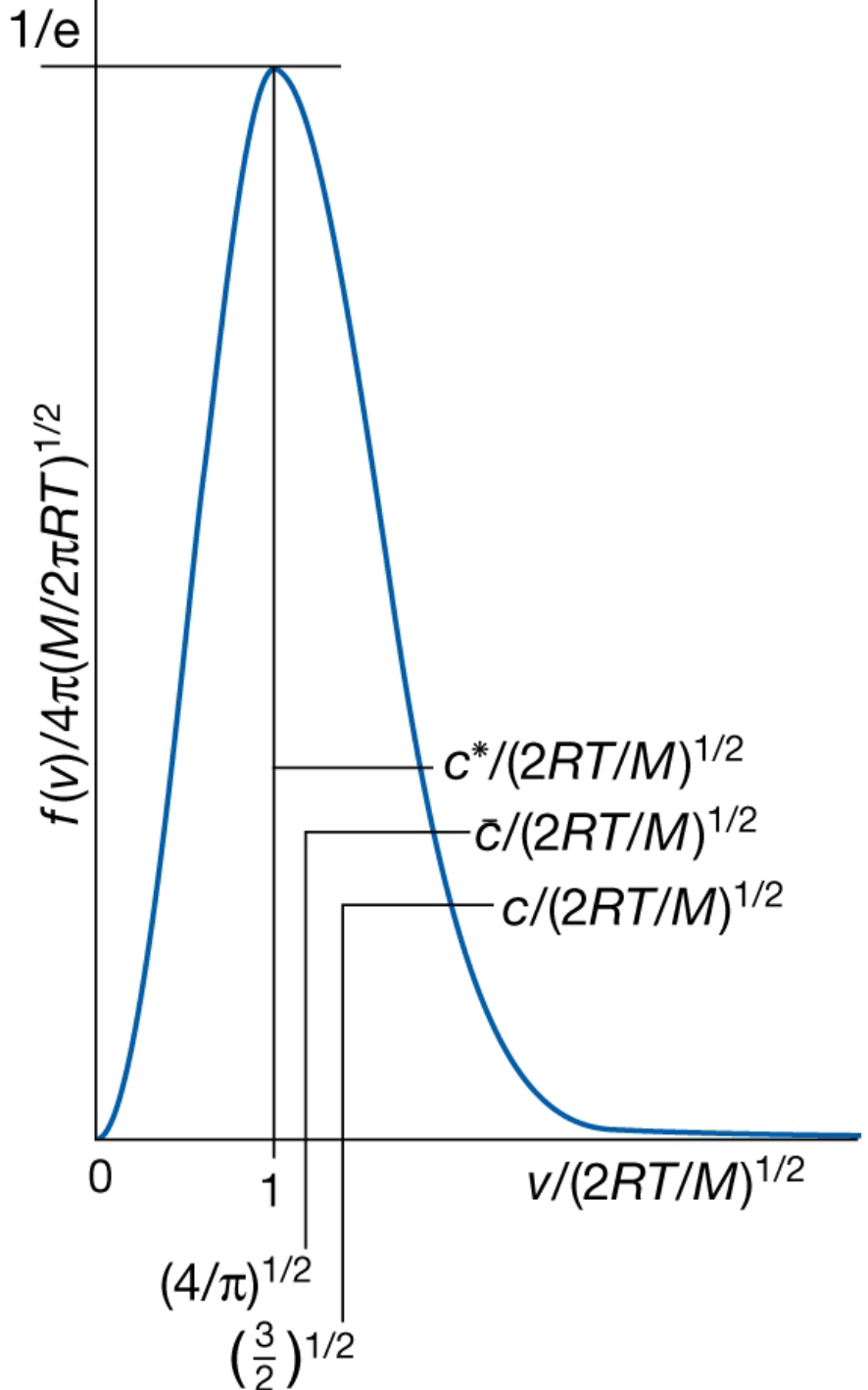
$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

# Darstellung der Maxwell-Verteilungsfunktion





# Reduzierte Darstellung à la Atkins



# Geschwindigkeiten

$$v_m = (2kT/m)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$$

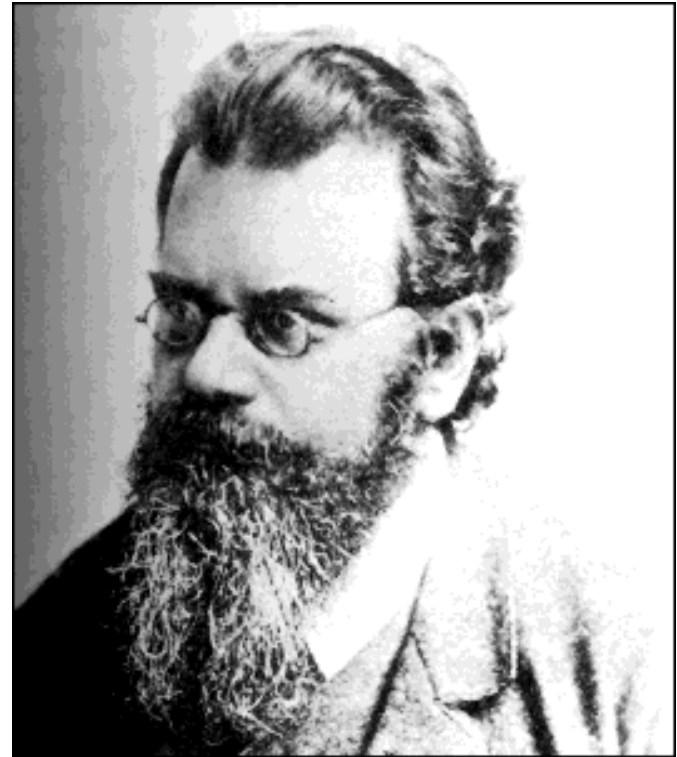
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}$$

Geschwindigkeiten (25°C) /ms <sup>-1</sup>			
Teilchenart	$v_m$	$\langle v \rangle$	$\langle v^2 \rangle^{1/2}$
He	1113	1256	1363
N <sub>2</sub>	421	475	516
CO <sub>2</sub>	336	379	411
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	252	284	308



### **James Clerk Maxwell**

\* 13.Juni 1831, Edinburg (Schottland)  
+ 5.Nov. 1879, Cambridge (England )  
Maxwellgleichungen



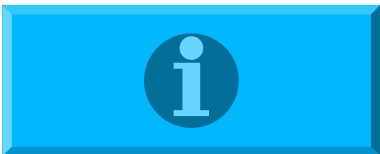
### **Ludwig Boltzmann**

\* 20. Feb. 1844, Wien (Österreich)  
+ 5. Okt. 1906, Duino (heute Italien)  
Statistische Thermodynamik

## 2.4 Energieverteilung der Teilchen

In Maxwell-Verteilung die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Energie ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ ;  $dE = mv dv = (2E/m)^{1/2} dv$ ) einsetzen liefert die Verteilung der Teilchenenergie

$$G(E)dE = 2\pi(\pi kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$



# Energieverteilung Boltzmann

Anteil von Teilchen mit Energie  $E$  unter einer Gesamtheit von Teilchen

$$N(E)/N = e^{-E/kT} / \sum_E e^{-E/kT}$$

Bei Mitberücksichtigung von  $g$  verschiedenen Zuständen gleicher Energie, der Entartung

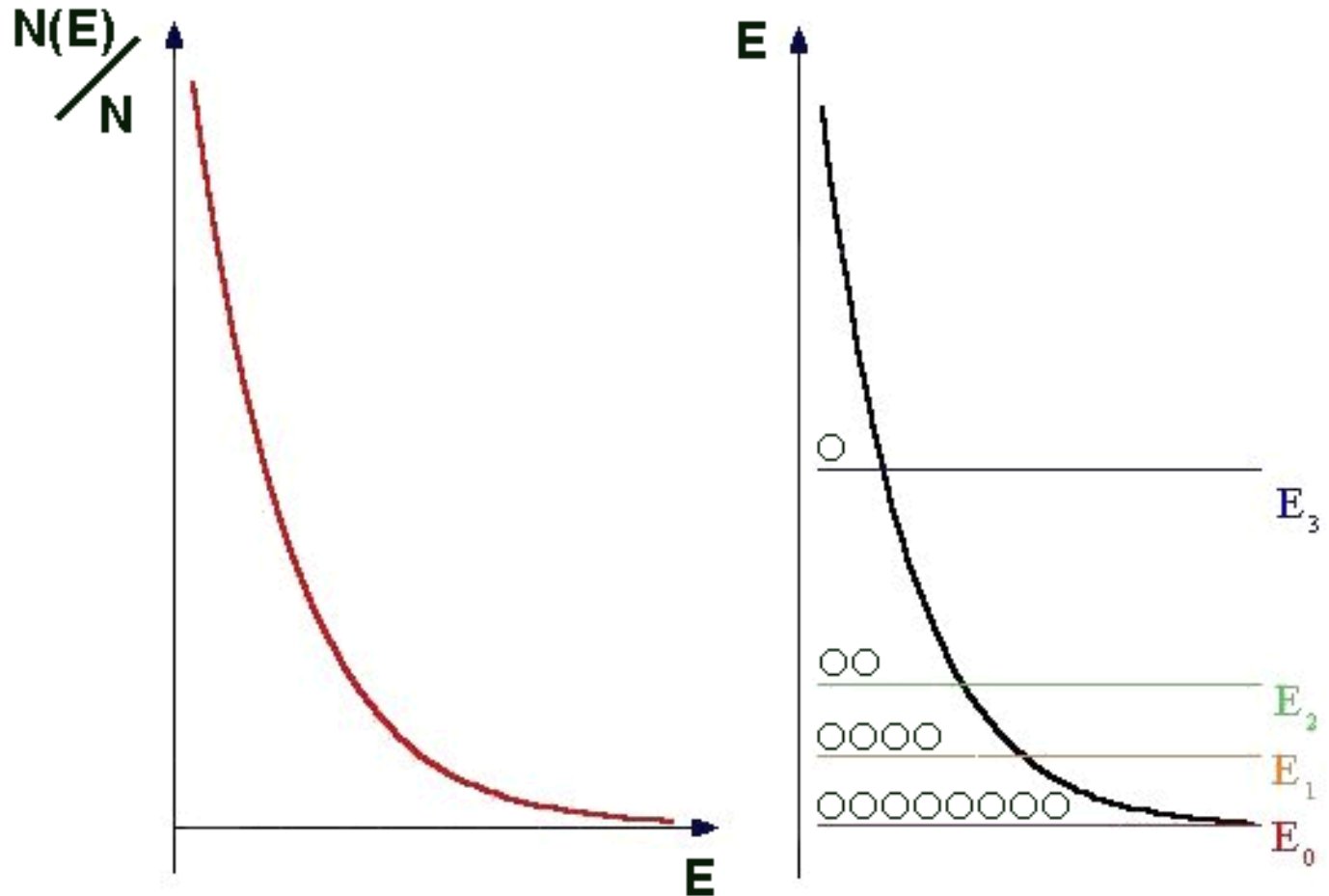
$$N(E) \sim g(E)e^{-E/kT}$$

# Wahrscheinlichkeit $P(E)dE$ ein Teilchen bei der Energie $E$ zu finden

$$P(E)dE = N(E)/N$$

$$\sim g(E) e^{-E/kT} dE$$

$g(E)$ : Entartung

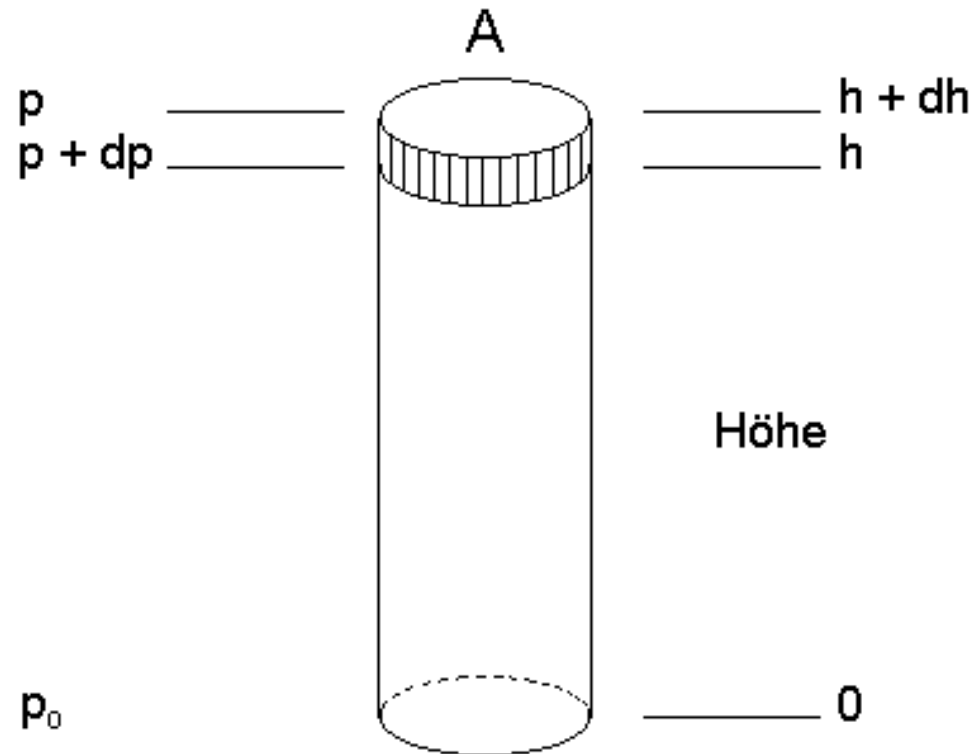
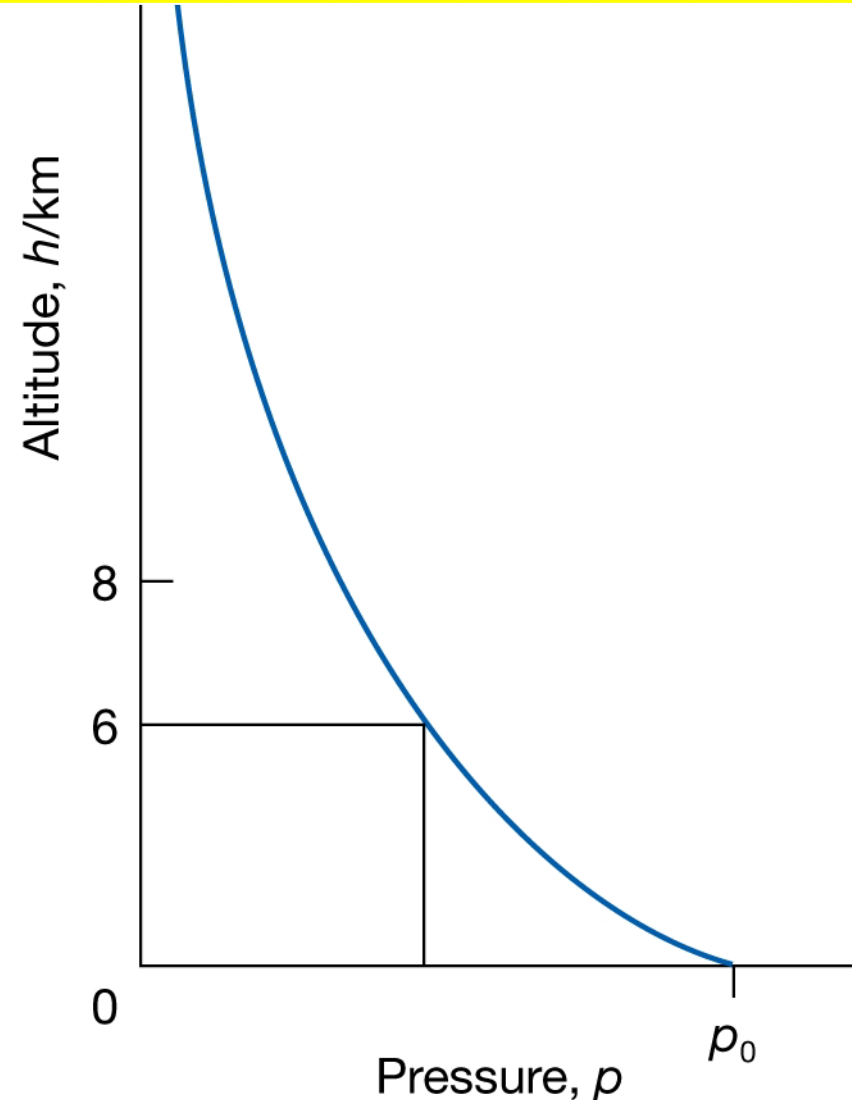


## 2.5 Barometrische Höhenformel

$$p(h) \propto p_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$

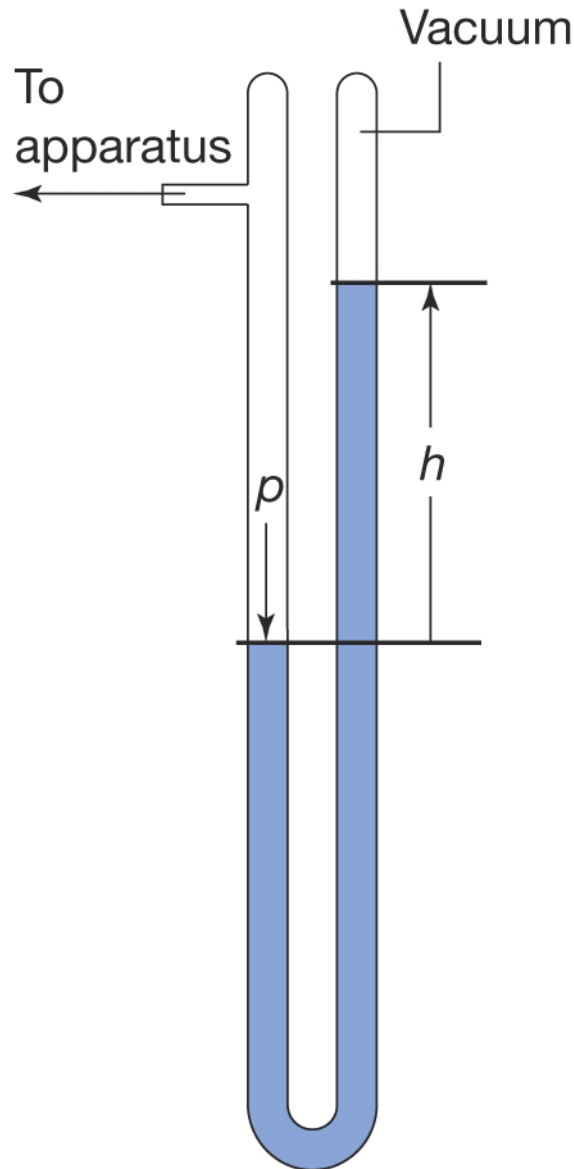
Abhängigkeit der Teilchendichte  $\tilde{N}$  und des Druckes von der Höhe  $h$

$$\tilde{N}(h) \propto \tilde{N}_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$

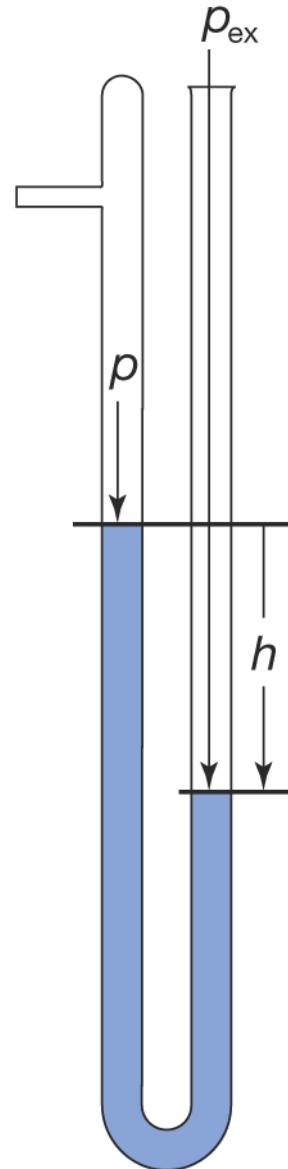


# Anwendung: Druckmessung

$$\begin{aligned} p &= F/A = mg/A \\ &= mgh/V = \rho gh \\ &(\text{760 mm Hg,} \\ &\sim 10 \text{ m H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

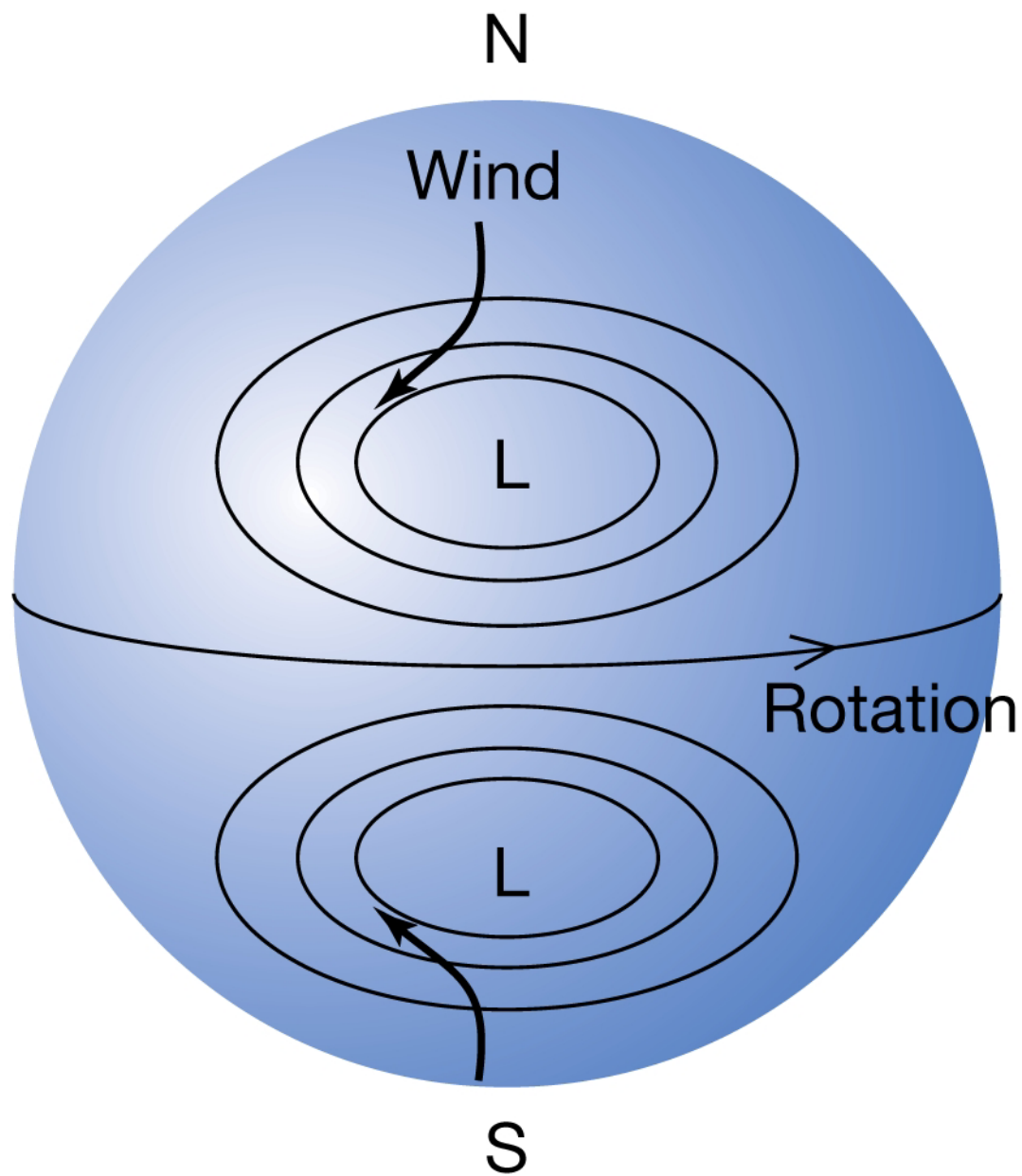


(a)



(b)





## 2.6 Stöße

Bestimmung der

„Stoßzahl“  $z$ , also der Zahl von Stößen  
pro Zeiteinheit,

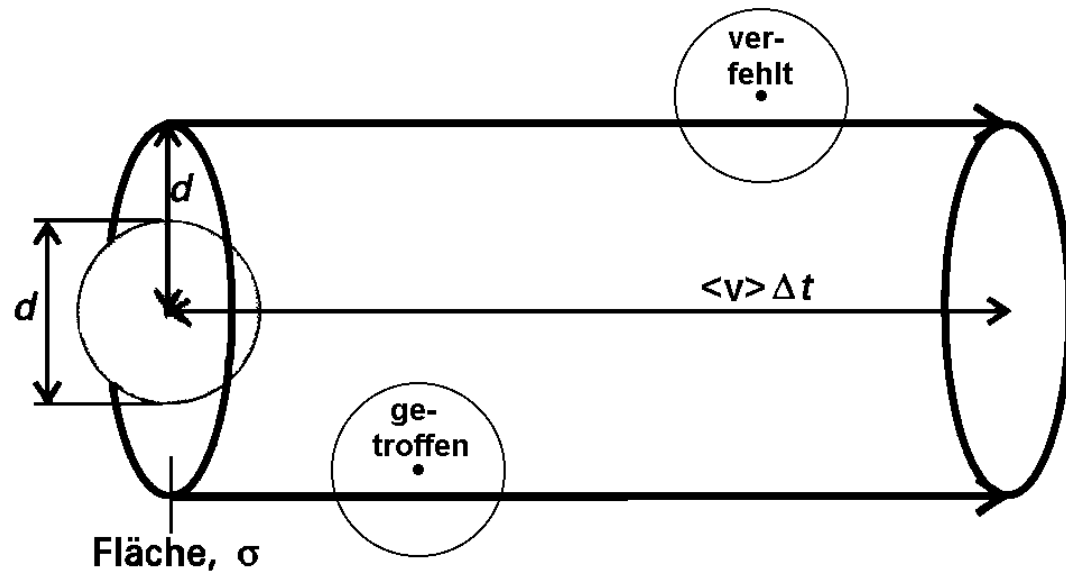
mittleren freien Weglänge  $\lambda$

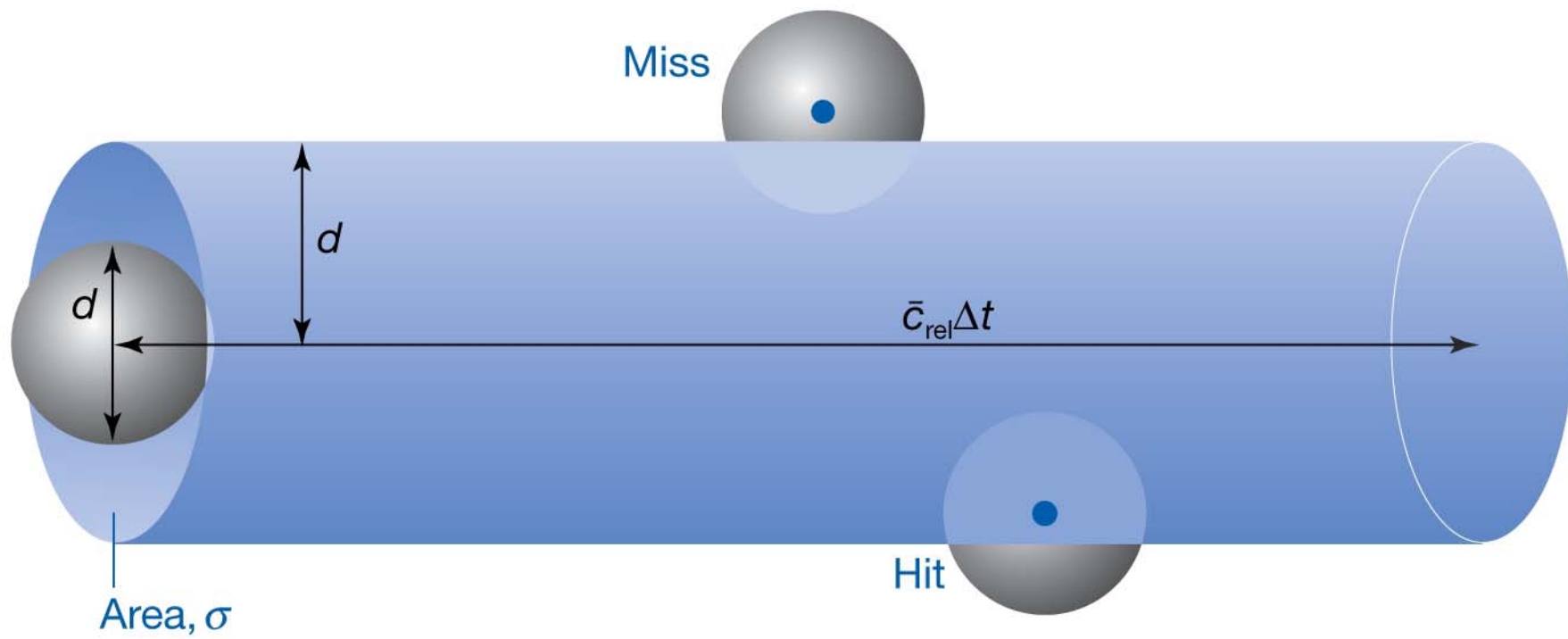
auf der Grundlage von

Teilchendurchmesser  $d$   
und Stoßquerschnitt  $\sigma$

mittlerer relativer Teilchengeschwindigkeit  
 $\langle v_{\text{rel}} \rangle$

reduzierter Masse  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$





Ein Teilchen:

Stoßzahl

$$z = \sqrt{2} \cdot \sigma \langle v \rangle \cdot \frac{p}{kT}$$

mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Zahl aller Stöße

im Einkomponenten-System A

$$Z_{AA} = \sigma \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}} \left( \frac{N}{V} \right)^2$$

in System mit zwei Teilchen A, B  
in Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$

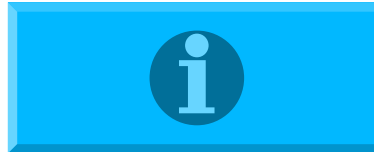
$$Z_{AA} = \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} N_A^2 c_1 c_2$$

mit der Wand

$$Z_w = \frac{N}{V} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{p}{kT} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

# Typische Stoßquerschnitte

Stoßquerschnitte	
Molekül	$\sigma$ / nm <sup>2</sup>
He	0,21
N <sub>2</sub>	0,43
CO <sub>2</sub>	0,52
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,88



An der Luft bei Atmosphärendruck und  $T = 300$  K

- beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 70 nm
- beträgt die Stoßzahl eines Teilchens ca.  $5 \cdot 10^9$ /s
- erfährt eine Oberfläche etwa  $3 \cdot 10^{23}$  Stöße pro Sekunde und cm<sup>2</sup>

## Anwendungen

Pumpen, Katalyse

# 3. Beschreibung realer Gase

## Grundlagen auf der atomare Ebene

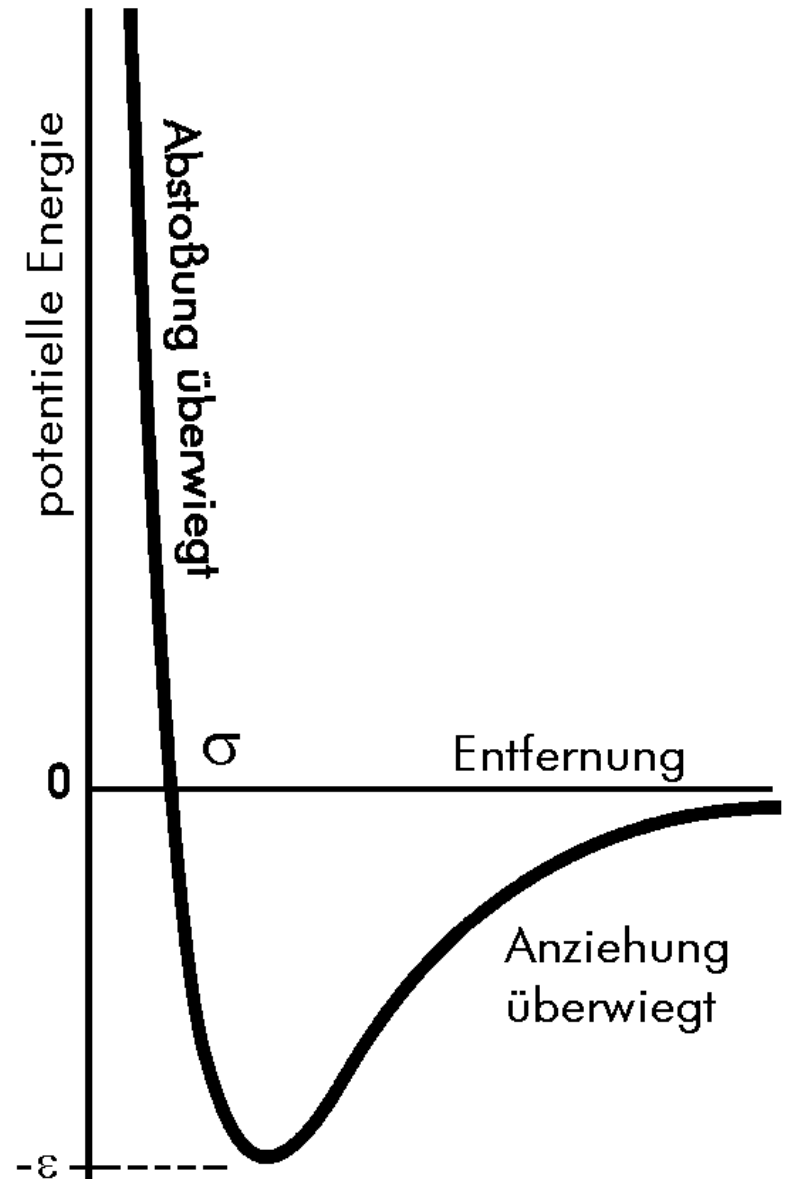
Abstandsabhängige zwischenmolekulare Kräfte sind die Ursache für Abweichung realem pVT-Verhaltens vom idealen Modell:

Abstoßung  $F_R \sim -r^{-13}$

Anziehung  $F_A \sim r^{-7}$

Integration dieser Kräfte zur potentiellen Energie  $V$  liefert das dargestellte Lennard-Jones-6-12-Potential

$$V(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$



# Kompressionsfaktors Z

Ideales Gas:

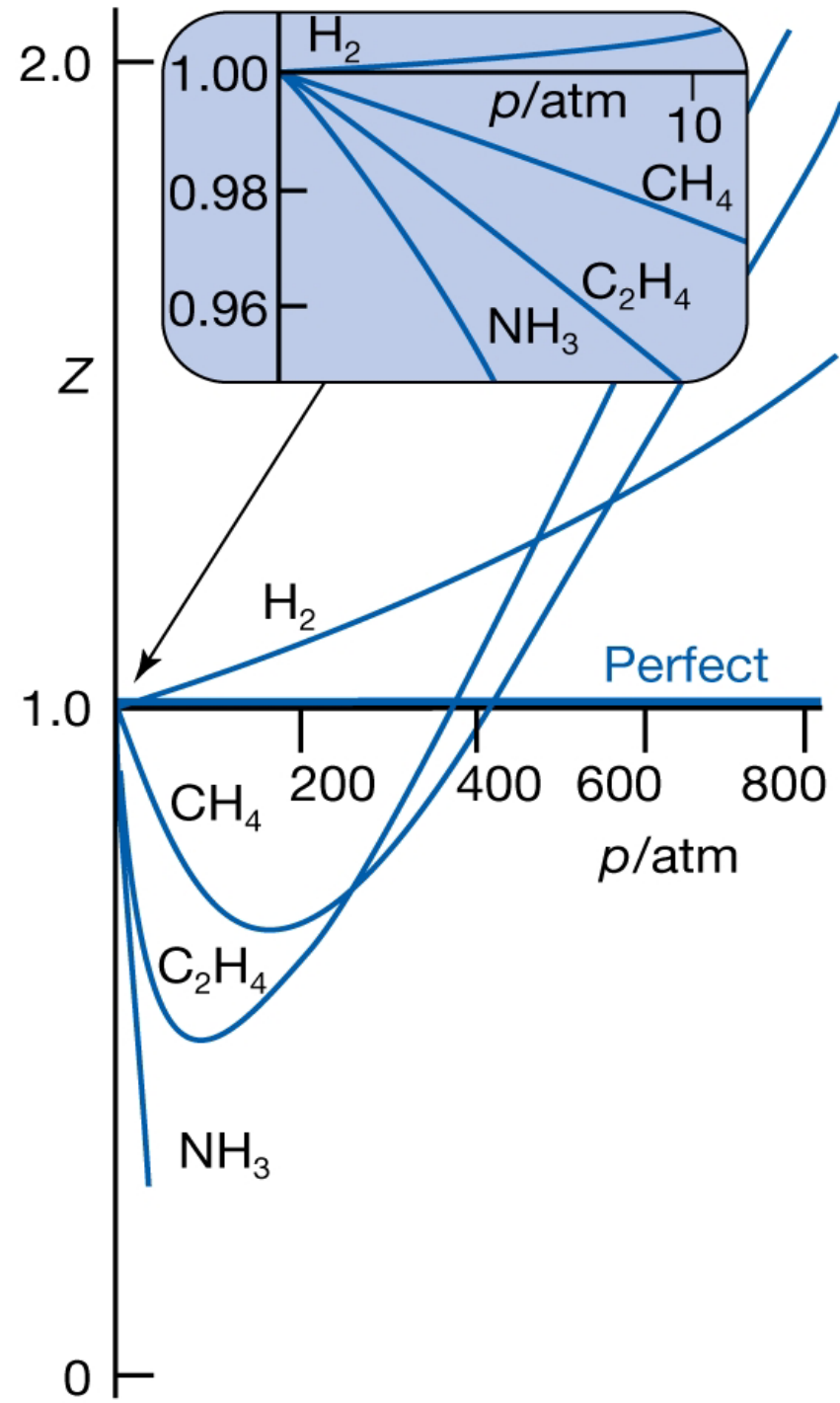
$$pV_m = 1 \cdot RT$$

Reales Gas:

$$pV_m = Z \cdot RT$$

oder

$$Z = pV_m / RT$$



## 3.2 Virialgleichung

Die Zustandsgleichung idealer Gase

$$p = RT \cdot \frac{1}{V_m}$$

kann als Grenzfall für reale Gase für  $p \rightarrow 0$  oder  $V \rightarrow \infty$  aufgefasst werden.  
Eine **Potenzreihenentwicklung** nach  $1/V_m$

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

führt zu einer umfassender geltenden Beschreibung (realer) Gase, der **Virialgleichung nach Kammerlingh-Onnes**. Die Bedeutung des dritten (vierten, fünften usw.) **Virialkoeffizienten** C (D, E usw.) ist gegenüber den vorangehenden verringert; je nach Genauigkeitsanforderung und mathematischem Aufwand werden sie Null gesetzt, bzw. die Potenzreihenentwicklung abgebrochen.



# Virialgleichung und Kompressionsfaktor

Umformung der Virialgleichung von Kammerlingh-Onnes führt auf den Kompressionsfaktor  $Z$ , welcher die Abweichungen zwischen idealem und realem Verhalten von Gasen fasst.

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

Annäherung zwischen realem und idealem Verhalten

trivialer Fall:  $V_m \rightarrow \infty$  oder  $p \rightarrow 0$

allgemeiner Fall: Kompressionsfaktor  $Z(T, V_m) = 1$  und zugleich  $dZ/dV_m$   
beziehungsweise  $dZ/dp = 0$

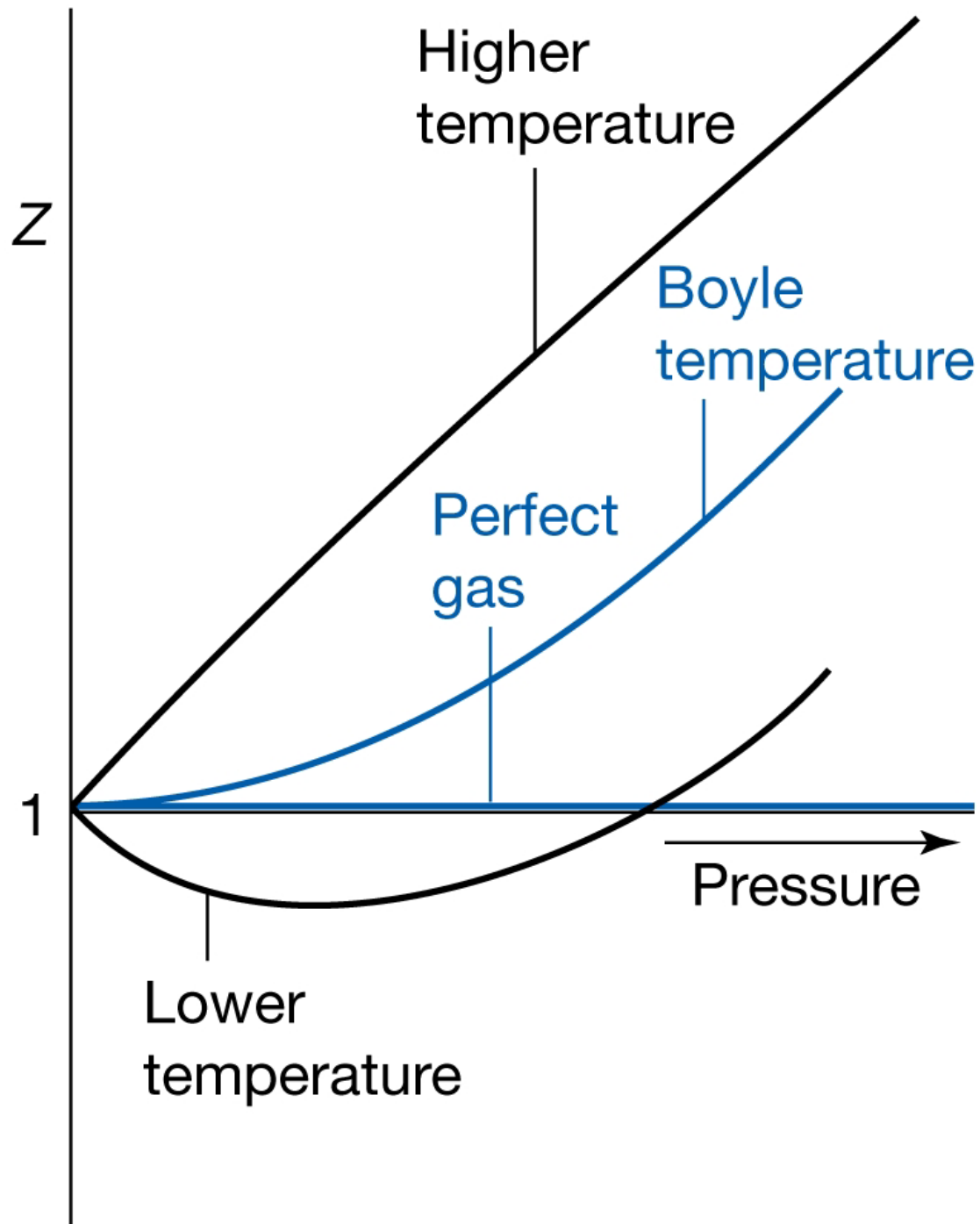
Es interessieren Kenndaten (Druck, Temperatur) realer Gase, unter welchen die Kriterien des allgemeinen Falles gegeben sind und sich somit ein reales Gas wie ein ideales Gas verhält.

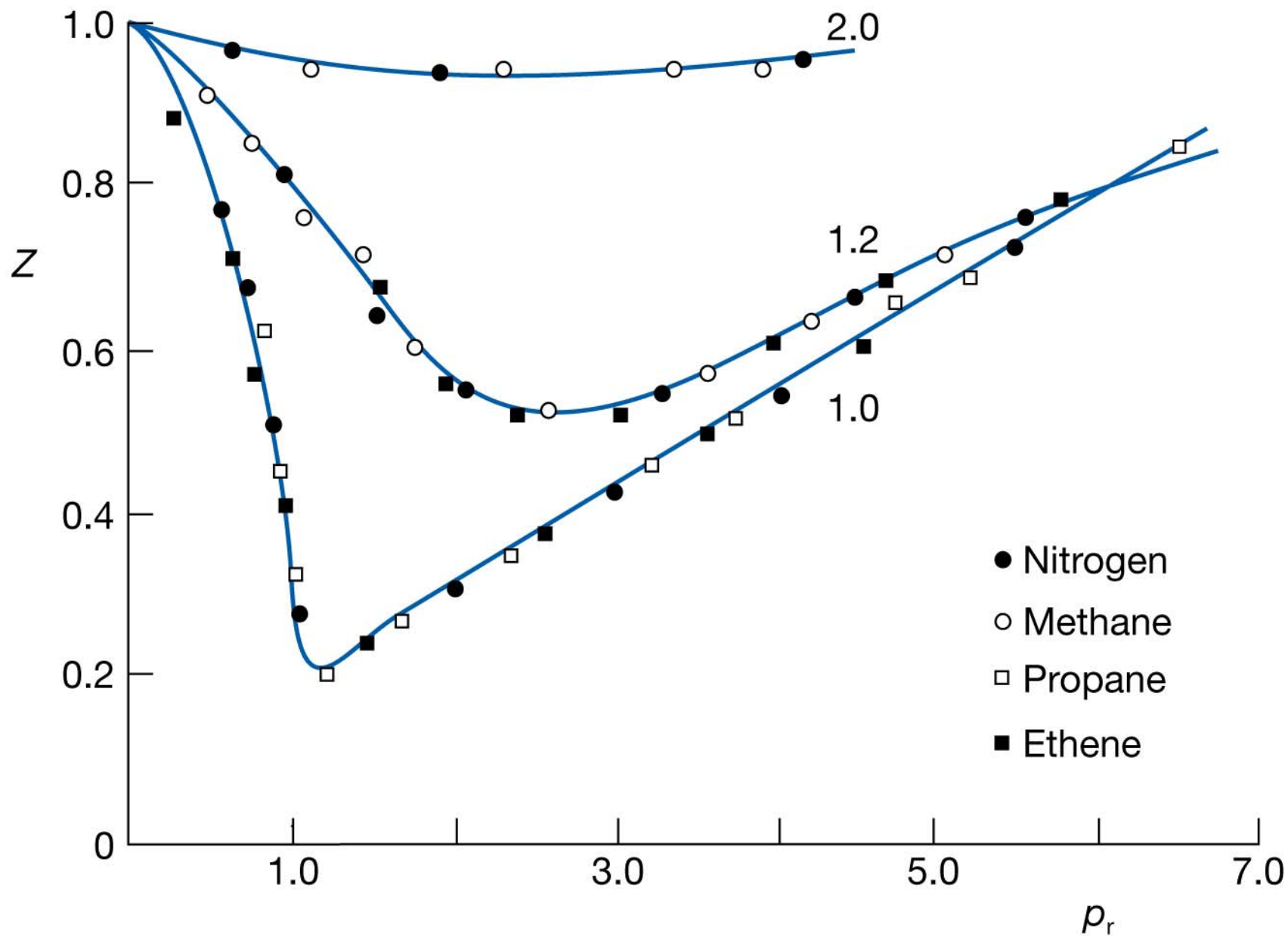
# Ideales Verhalten realer Gase

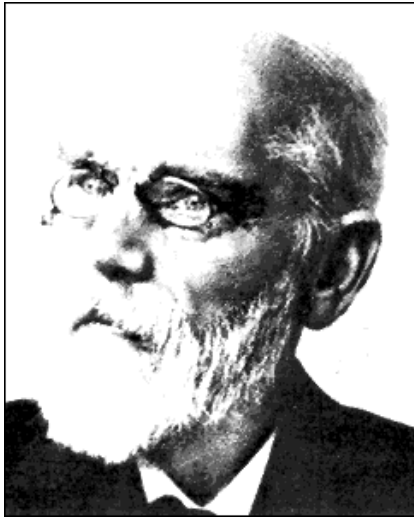
Reales Gas zeigt ideales Verhalten, wenn der Differentialquotient  $dZ/dp$  gegen Null geht.

$$\frac{dZ}{dp} = \frac{d}{dp} \frac{B(T)}{V_m}$$

allgemeiner Fall: Kompressionsfaktor  $Z(T, V_m) = 1$  und zugleich  $dZ/dV_m$  beziehungsweise  $dZ/dp = 0$







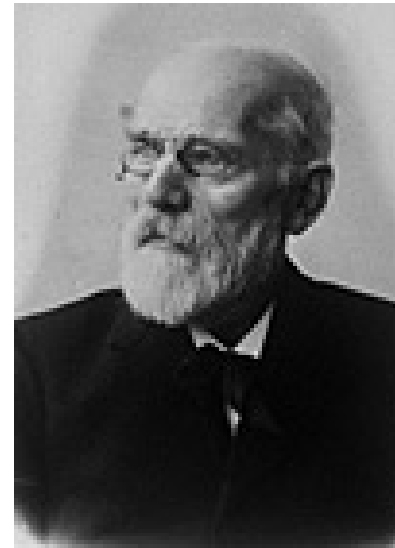
# Van der Waals - Gleichung

**Johannes Diderik van der Waals**

\* 23. November 1837 in Leyden, Holland

+ 8. März 1923 in Amsterdam

1910 Nobelpreis für Physik



Van der Waals erweitert das Modell idealer Gase auf reale Gase und Flüssigkeiten

*und erweitert die Gleichung  $pV = nRT$  um die zwei Konstanten*

$a \rightarrow$  zwischenmolekulare Anziehungskräfte

$b \rightarrow$  Eigenvolumen

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

Das durch die Teilchen selbst beanspruchte Eigenvolumen reduziert den verfügbaren Raum und ist proportional zur Teilchenanzahl

Zwischenmolekulare Anziehungskräfte vermindern Zahl und Kräfte bei Stoßereignissen zwischen Teilchen und Wandung

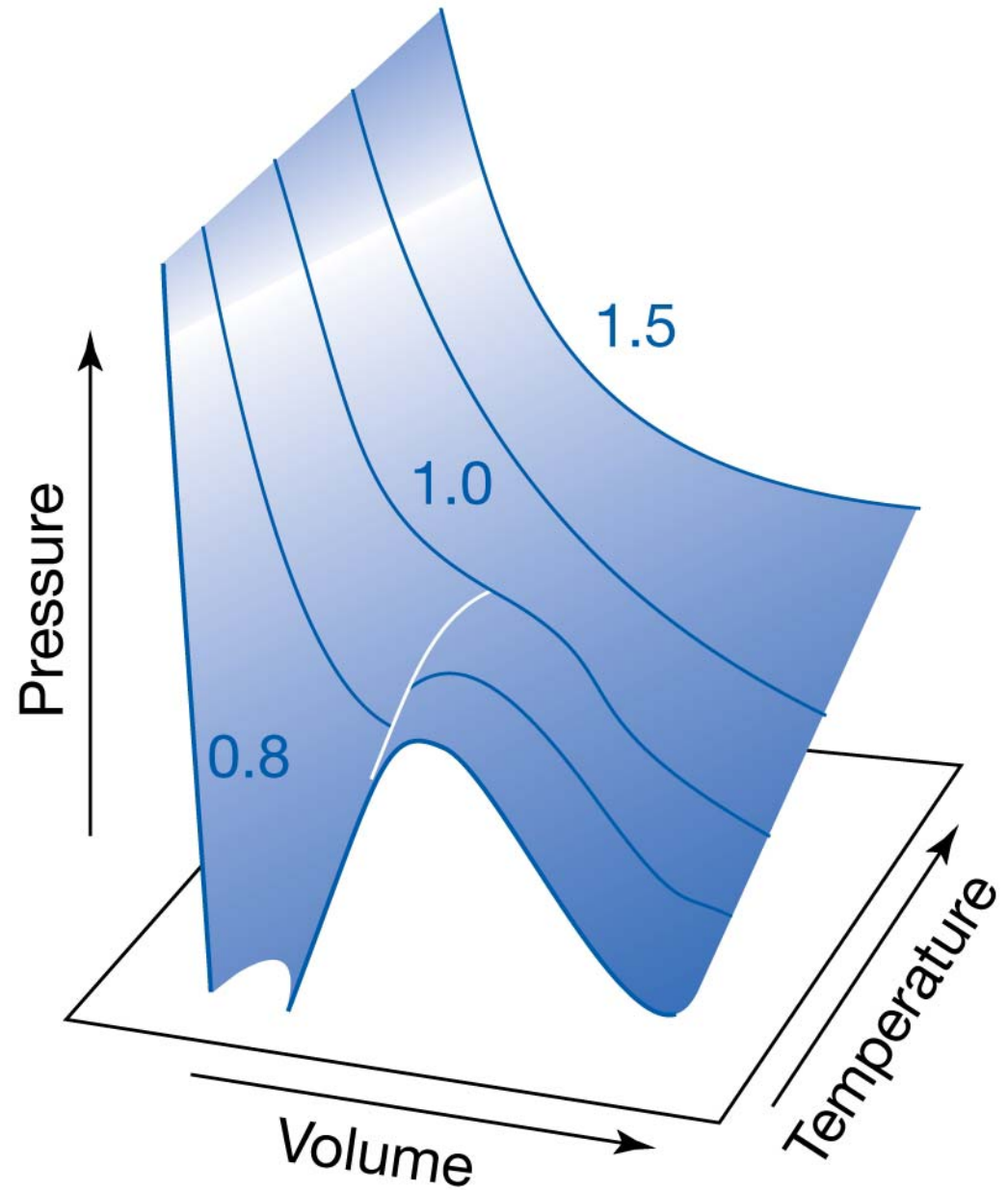
$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

Auf Molvolumen  $V_m$  des realen Gases bezogene Formulierung der Van-der-Waals-Gleichung

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Gas	a	b
	atm dm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup>	dm <sup>3</sup> /mol
ideal	0.0	0.0
He	0.034	0.0237
Ar	1.345	0.0322
O <sub>2</sub>	1.360	0.0318
N <sub>2</sub>	1.390	0.0391
CO <sub>2</sub>	3.592	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.253	0.0428
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266

# Van der Waals (p,V,T)-Diagramm



# Van der Waals – Gleichung

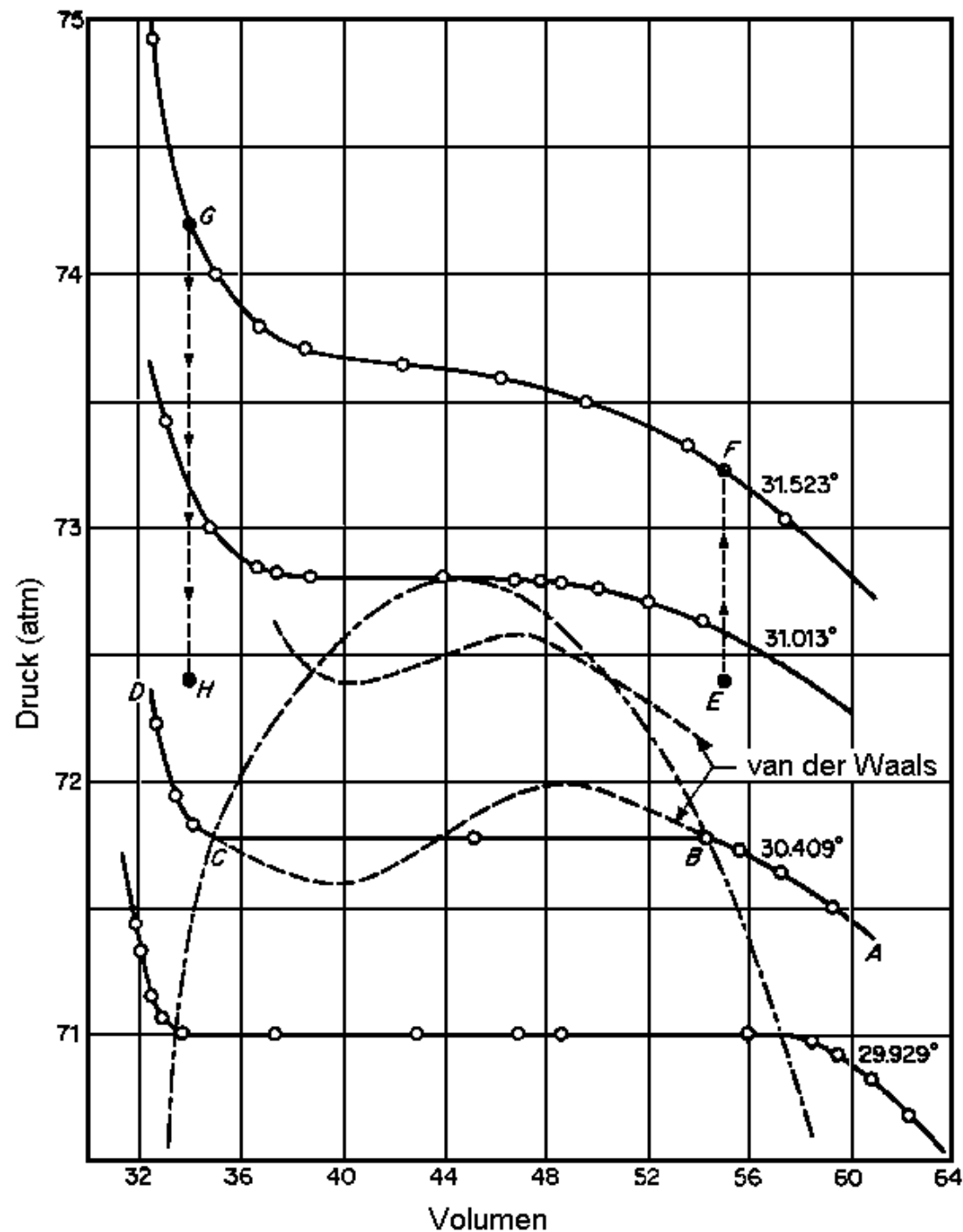
Isothermen des  $\text{CO}_2$

besondere Merkmale

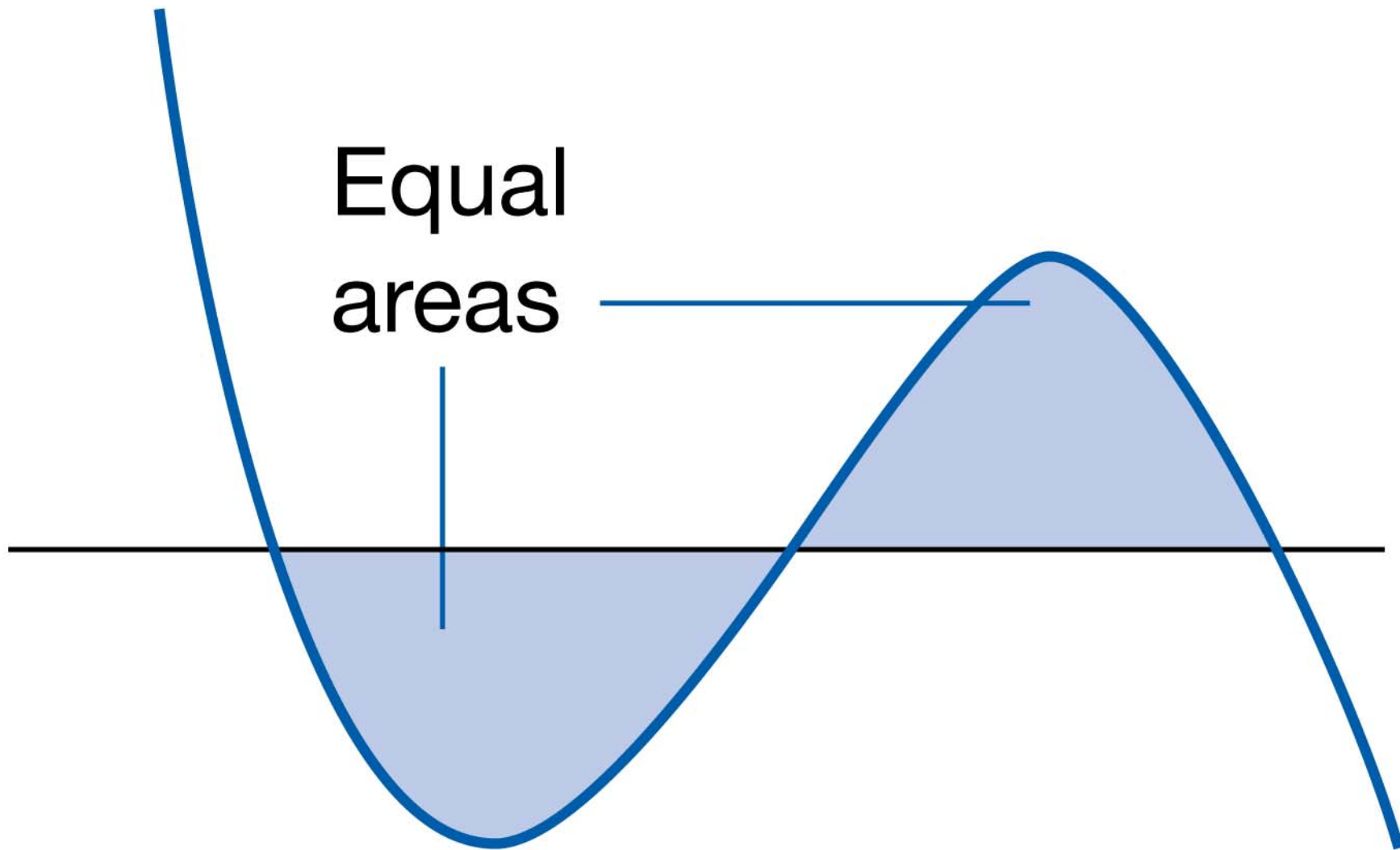
Van-der-Waals-Schleifen

Zweiphasengebiet

kritische Temperatur  $T_C$



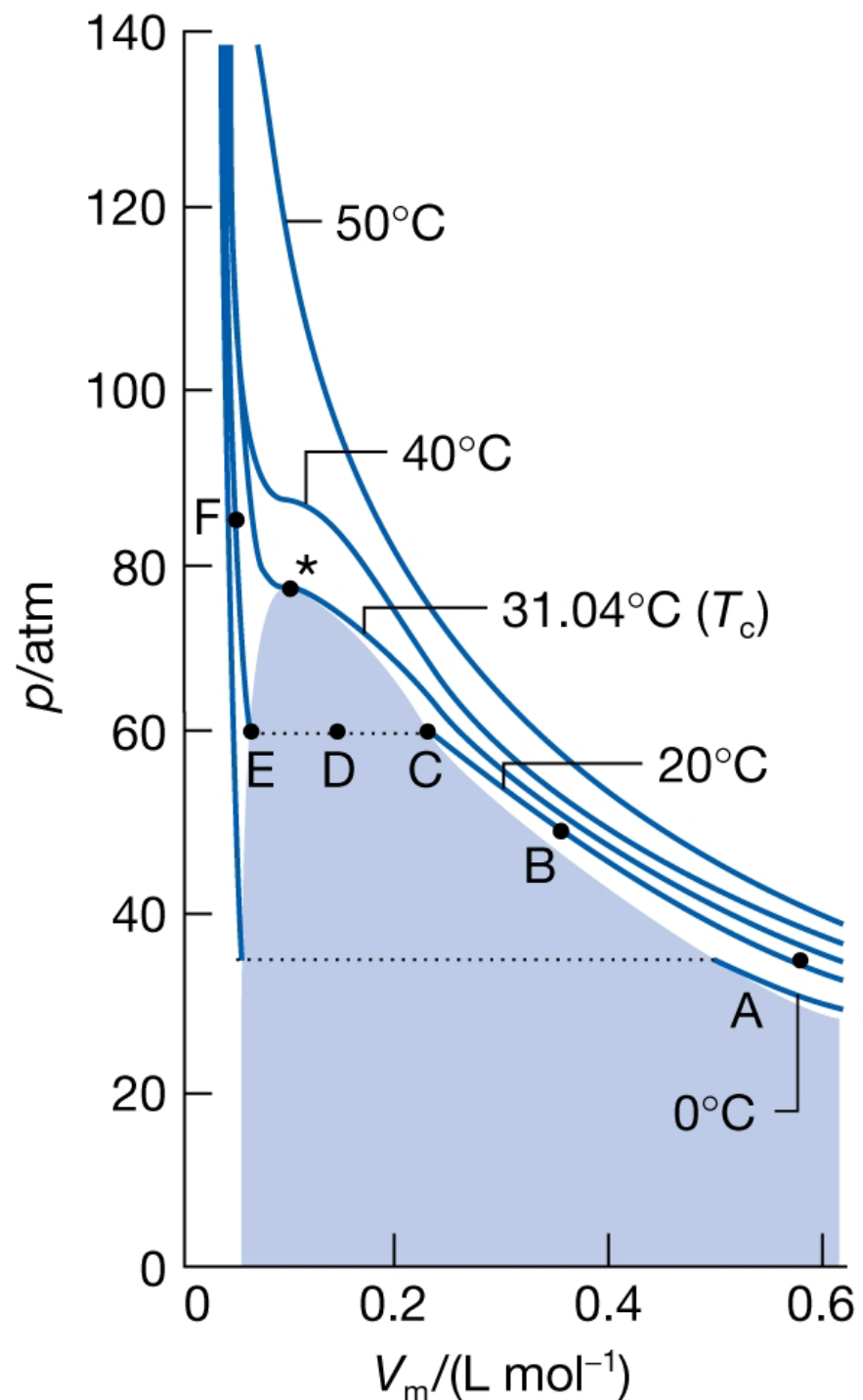




**3**

# Van der Waals ( $p, V_m$ )-Diagramm - Isothermen

Bei (und unterhalb) der kritischen Temperatur  $T_c$  verläuft die ( $p, V$ )-Kurve horizontal.



# Charakterisierung realer Gase

## Konstanten a und b und die kritischen Größen

Auftragung der Van der Waals – Gleichung führt auf einen ausgezeichneten Punkt, den Kritischen Punkt ( $V_c, p_c, T_c$ ). Für ihn gilt

$$p_c = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Ableitbar sind hieraus Beziehungen zwischen den Konstanten a und b und kritischer Temperatur  $T_c$ , kritischem Druck  $p_c$  und kritischem Molvolumen  $V_c$

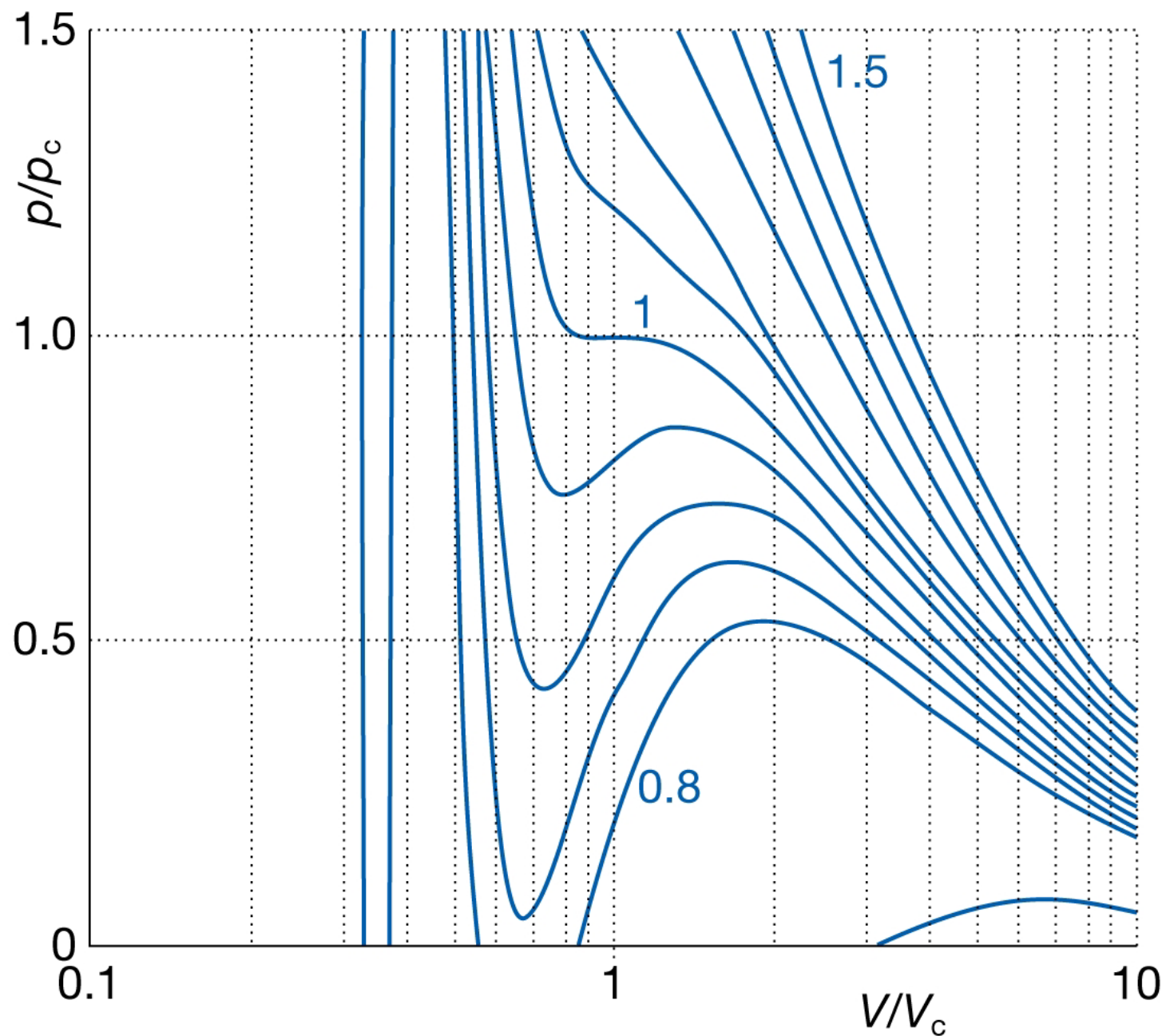
$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

sowie eine allgemeine Van der Waals - Gleichung in welche relative, sogenannte „reduzierte Werte“ von Temperatur, Druck und Molvolumen eingehen:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \cdot \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot T_r$$

# Van der Waals-Diagramm

in Einheiten der  
kritischen Größen  
 $p_c$ ,  $V_c$



# Andere Zustandsgleichungen

Gleichung	reduzierte Form	kritische Größen		
	$p_r$	$p_c$	$V_c$	$T_c$
ideales Gas				
$p = RT \cdot \frac{1}{V_m}$				
Van-der-Waals				
$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$\frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot				
$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$\frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \sqrt{\frac{2aR}{3b^3}}$	$3b$	$\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2a}{3bR}}$
Dieterici				
$p = \frac{RT}{V_m - b} e^{-\frac{a}{RTV_m}}$	$\frac{e^2 T_r}{2V_r - 1} \cdot e^{-\frac{2}{T_r V_r}}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Beattie-Bridgeman				
$p = \frac{(1 - \gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2}$ <p>mit</p> $\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V_m}\right) \quad \beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V_m}\right) \quad \gamma = \frac{c_0}{V_m T^3}$				
Virialgleichung nach Kammerlingh-Onnes				
$p = \frac{RT}{V_m} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots\right)$				

# Flüssigkeiten

Die Aggregatzustände gasförmig, flüssig und fest sind unter folgenden Aspekten zu betrachten

der Relation von potentieller und kinetischer Energie der Teilchen des Systems

dem Auftreten einer Nah- bzw. Fernordnung, oder genauer...

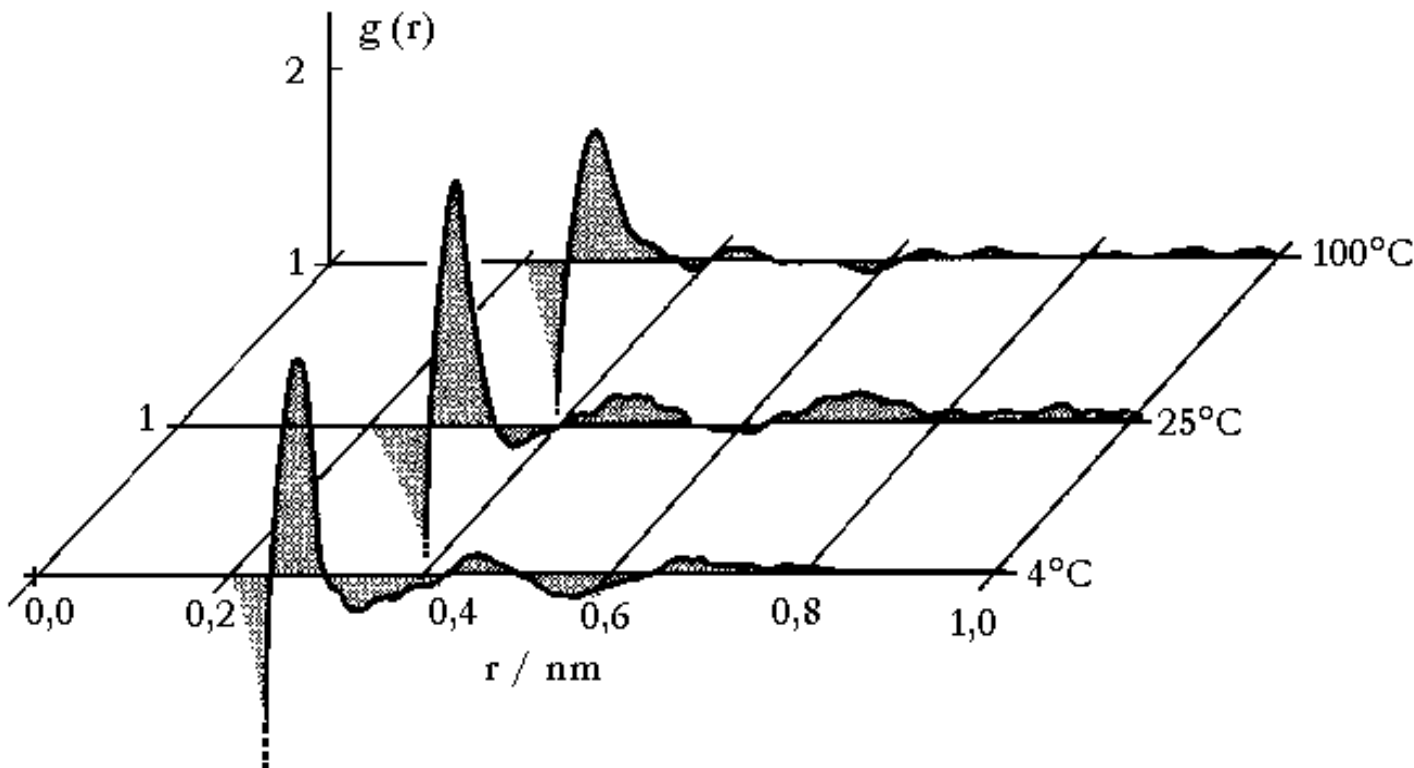
... der Ordnung des Systems als Funktion des Abstandes  $r$  von einem fix gedachten Teilchenort zu weiteren Teilchen. Mathematisch gefasst als radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$ .

# Radiale Verteilungsfunktion $g(r)$

Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  ist so definiert, dass

$$g(r)r^2dr$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein weiteres Teilchen im Abstand  $r$  innerhalb des Intervalls  $[r, r+dr]$  angetroffen wird.



Die radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  der Sauerstoffatome in flüssigem Wasser für drei Temperaturen.

# Herleitung von $g(r)$ aus molekularen Daten

Monte-Carlo-Verfahren: System definierter Teilchenzahl werden Verschiebung angenommen und die zugehörige potentielle Energie berechnet.

Molekulardynamik: Von einer zufälligen Anfangsverteilung und den zwischenmolekularen Kräften ausgehend werden erwartete Bewegungen abgeleitet



# Berechnung thermodynamischer Eigenschaften

Mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion  $g(r)$  können thermodynamische Eigenschaften einer Flüssigkeit berechnet werden.

Innere Energie  $U$

$$U = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty E_w g(r) r^2 dr$$

Druckeffekte

$$\frac{pV}{nRT} = 1 - \frac{2\pi N}{kTV} \int_0^\infty g \left( r \frac{dE_w}{dr} \right) r^2 dr$$

# Festkörper

können amorph oder kristallin sein

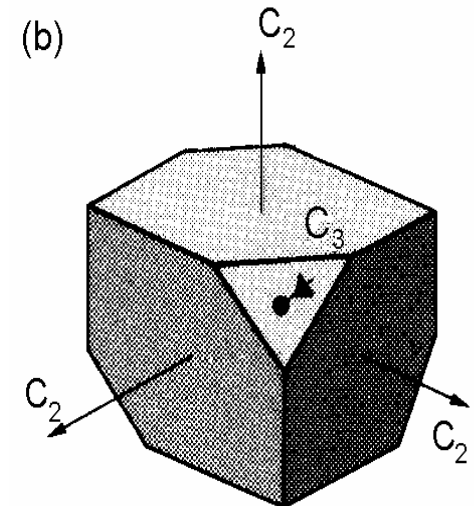
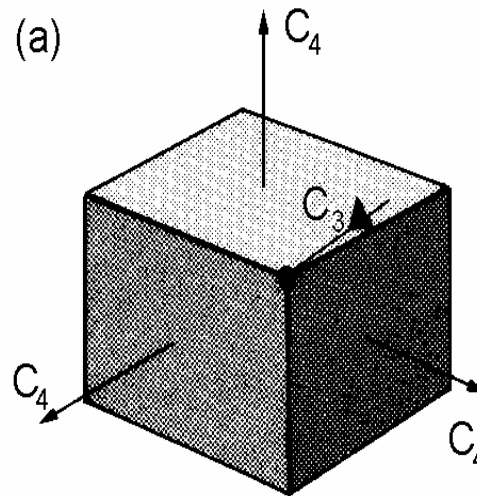
eine definierte Menge eines Stoffes hat in Form eines Einkristalles minimale innere Energie

Jeder Kristall kann aufgrund der Winkel zwischen den Kristallflächen einem von sieben Kristallsystemen zugeordnet werden (z.B. kubisches System)

Innerhalb der Kristallsysteme werden Kristalle je nach vorhandenen Symmetrieelementen Kristallklassen (im kubischen System fünf Klassen) zugeordnet.

Zwei Kristalle des kubischen Systems:

Aus unterschiedlichem Satz von Drehachsen folgt die Zuordnung zu verschiedenen Kristallsystemen



# Kristallsysteme und Kristallklassen

Kristallsysteme	Achsen	Winkel	Kristallklassen	
			Bezeichnung nach Schoenflies	Internat. Bezeichnung (Hermann-Mauguin)
triklin	a; b; c	$\alpha; \beta; \gamma$	$C_1, C_i$	1, <u>1</u>
monoklin	a; b; c	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta$	$C_s, C_2, C_{2h}$	m, 2, 2/m
orthohombrisch	a; b; c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C_{2v}, D_2, D_{2h}$	2mm, 222, mmm
rhomboedrisch (trigonal)	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma$	$C_3, C_{3v}, D_3, D_{3h}, S_6$	3, 3m, 32, <u>6</u> 2m, <u>3</u>
tetragonal	a = b; c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, D_{4h}, S_4$	4, 4mm, 4/m, 422, <u>4</u> 2m, 4/mmm, <u>4</u>
hexagonal	a = b; c	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$C_6, C_{6v}, C_{6h}, C_{3h}, D_{3d}, D_6, D_{6h}$	6, 6mm, 6/m, <u>6</u> , <u>3</u> m, 622, 6/mmm
kubisch (regulär)	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	T, $T_d$ , $T_h$ , O, $O_h$	23, <u>4</u> 3m, m3, 43, m3m

# Kristallstrukturen – Grundlegende Begriffe

Die *asymmetrische Einheit* ist das Teilchen (Atom, Ion oder Molekül), aus dem der Kristall aufgebaut ist.

Das *Raumgitter* ist eine dreidimensionale Anordnung von Punkten, die alle in gleicher Weise von Nachbarn umgeben sind. Damit definiert das Raumgitter die Grundstruktur des Kristalls.

Die *Kristallstruktur* erhält man, wenn man jedem Gitterpunkt ein Aggregat aus asymmetrischen Einheiten zuordnet, die symmetrisch und für jeden Gitterpunkt in gleicher Weise angeordnet sind.

Die *Elementarzelle* ist die Grundeinheit, aus der ein ganzer Kristall lediglich durch translatorische Verschiebung konstruiert werden kann. Sie weist die *Symmetrie des Kristalls* auf und ist immer ein Körper, der geeignet ist, den Raum *lückenlos* gefüllt werden kann.

# Bravais - Gitter

lückenlose Füllung der Ebene durch zweidimensionale Objekte:  
Dreieck, Viereck, ... n-Eck?

lückenlose Füllung des Raumes durch dreidimensionale Objekte  
führen zu den 14 Bravais-Gittern der Merkmale

kubisch
---------

tetragonal
------------

orthorhombisch
----------------

monoklin
----------

triklin
---------

hexagonal
-----------

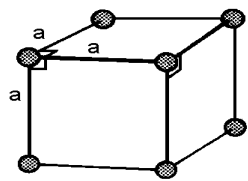
trigonal
----------

P primitiv
------------

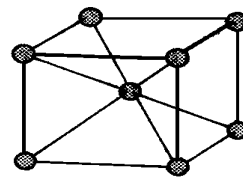
I raumzentriert
-----------------

F flächenzentriert
--------------------

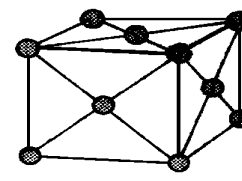
B basiszentriert
------------------



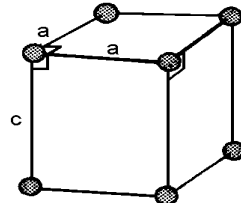
kubisch P



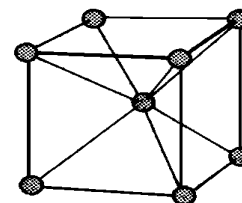
kubisch I



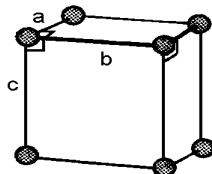
kubisch F



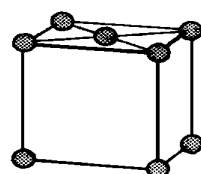
tetragonal P



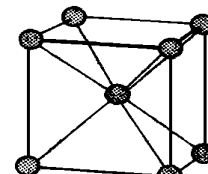
tetragonal I



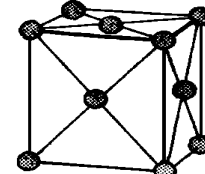
orthorhombisch P



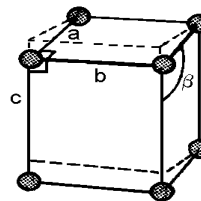
orthorhombisch C



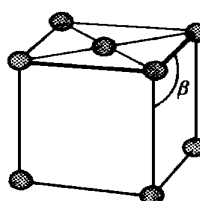
orthorhombisch I



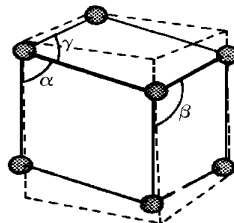
orthorhombisch F



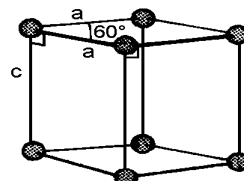
monoklin P



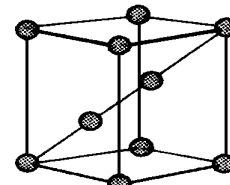
monoklin C



triklin



hexagonal



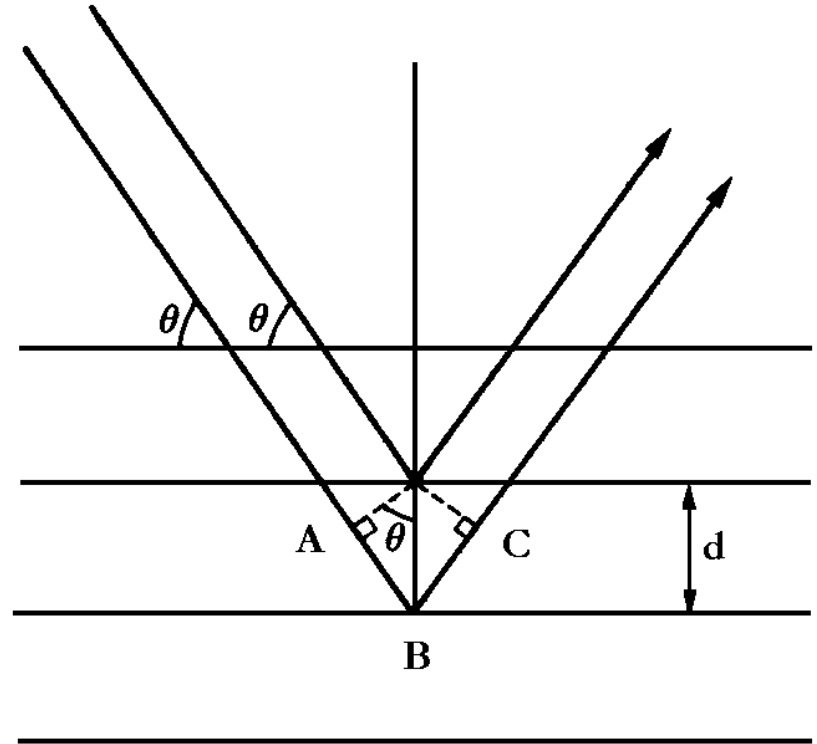
trigonal

# Strukturaufklärung durch Beugung

Max von Laue: Röntgenstrahlung  
erfahren bei Durchtritt durch Kristall  
Beugung.

Konstruktive und destruktive  
Interferenz aufgrund einer  
Weglängendifferenz

diese ist bestimmt durch den  
sogenannten Glanzwinkel  $\Theta$  als  
Meßgröße und den gesuchten  
Abstand der Gitterebenen  $d$ .



Aus Interferenzbedingung  $AB+BC = n\lambda$  und trigonometrischer  
Beziehung  $AB = d \sin \theta$  folgt Braggs Bedingung

$$n\lambda = d \sin \theta$$

# Verbindungslinien zwischen Chemie und Kristallstruktur

## ***Metalle***

dicht gepackte Kugeln

## ***Ionenkristalle***

Coulombwechselwirkungen entscheidend

## ***kovalente Kristalle***

durch die Valenzen beteiligter Atome bestimmt

## ***Molekülkristalle***

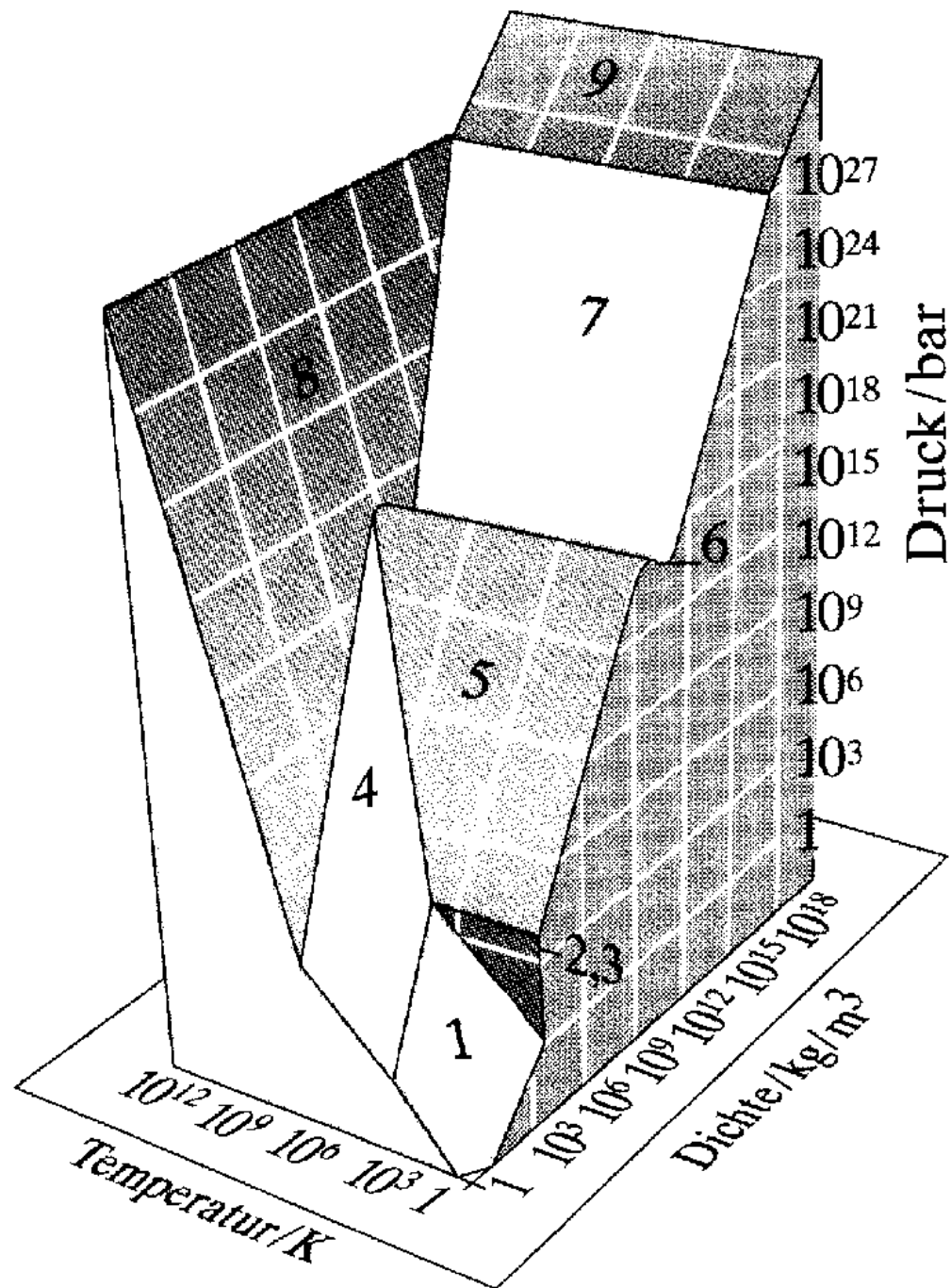
diverse Phänomene, beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte, Molekülgestalt, H-Brücken bestimmen die eingenommene Struktur.



# Plasmen

Der Plasmazustand ist ein vierter Aggregatzustand.

Grundlegend hierfür ist die Ionisation von Teilchen mittels thermischer, elektrischer, kinetischer oder Licht-Energie



# Thermisch erzeugtes Plasma

Kollisionen von Teilchen können Ionisation herbeiführen, wenn die Stoßenergien die Größe der Ablösearbeit eines Elektrons vom Atom oder Molekül erreicht.

Der Ionisierungsgrad ist ein Maß dafür, inwieweit die im betrachteten Volumen anfangs vorhandenen  $n_0$  Teilchen als  $n_e$  Elektronen und  $n_i$  Ionen vorliegen

Ausschlaggebend für Ionisationsvorgänge ist

Kinetische Energie der Teilchen, bei der, wie von Boltzmann beschrieben,  $T$  in einen Exponentialterm eingeht.

Größe der Ablösearbeit  $E_i$ , welche im Bereich mehrerer Elektronenvolt liegt.

beide Parameter erscheinen in der Eggert-Saha-Gleichung.

# Temperaturabhängigkeit der Ionisation

Eggert-Saha-Gleichung

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \left( \frac{\sqrt{2\pi m_e kT}}{h} \right)^3 \cdot \frac{2g_i}{g_0} \cdot e^{-\frac{\epsilon E_i'}{kT}}$$

Plasma als Ganzes ist elektrisch neutral (d.h.  $n_e = n_i$ )

Zur Beschreibung von Plasmen wird fallweise zwischen Elektronengas, Ionengas und Neutralgas unterschieden.

Nicht immer sind die Teilsysteme miteinander im thermischen Gleichgewicht. Beispiel: Gasentladung

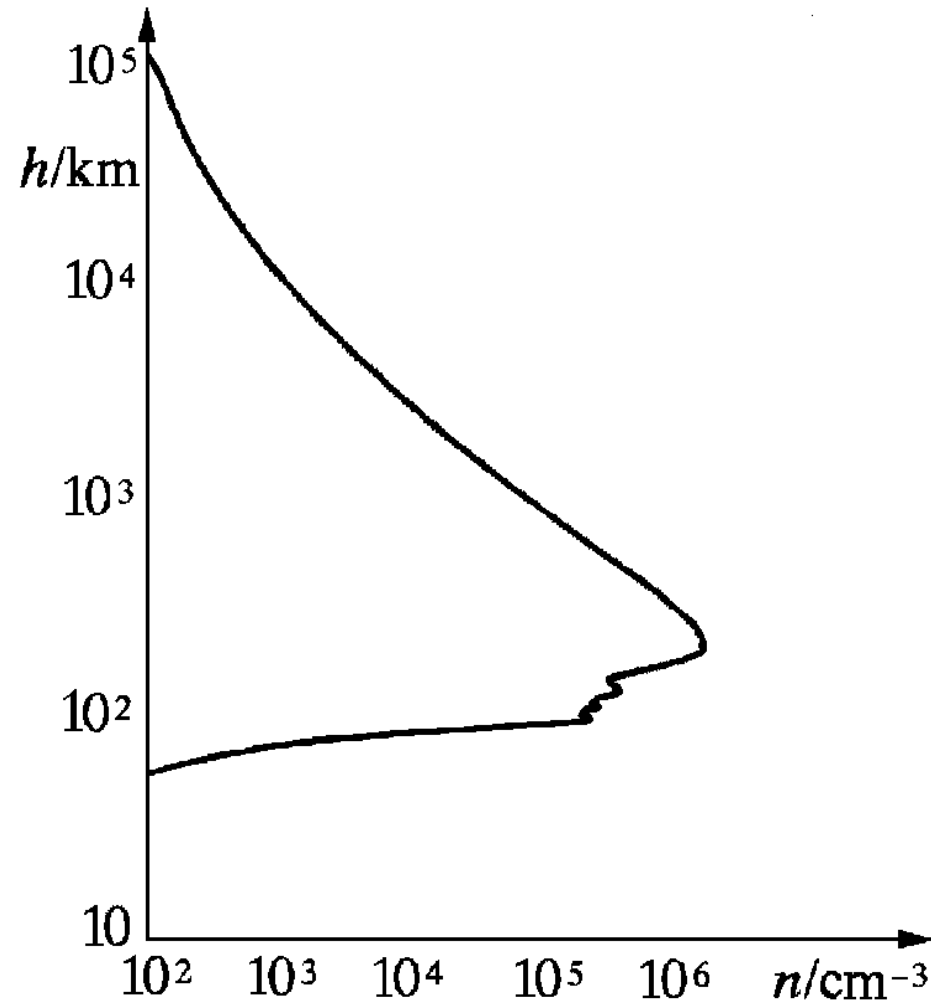
# Strahlungserzeugte Plasmen

Auf Atmosphärenbestandteile  $O_2$ ,  $O$ ,  $N_2$ ,  $NO$  wirken kurzwellige Anteile des Sonnenlichtes ionisierend.

→ Ionosphäre mit Merkmalen eines Plasmas wird aufgebaut.

Nur in einer gewissen Höhe liegen hinsichtlich Strahlung und Druck geeignete Bedingungen vor.

→ Effekte für Funkverkehr und Signalaustausch mit extraterrestrischen Sendern und Empfängern von Strahlung:  
Reflektion und Absorption



Höhenabhängigkeit des Vorkommens freier Elektronen in der Erdatmosphäre