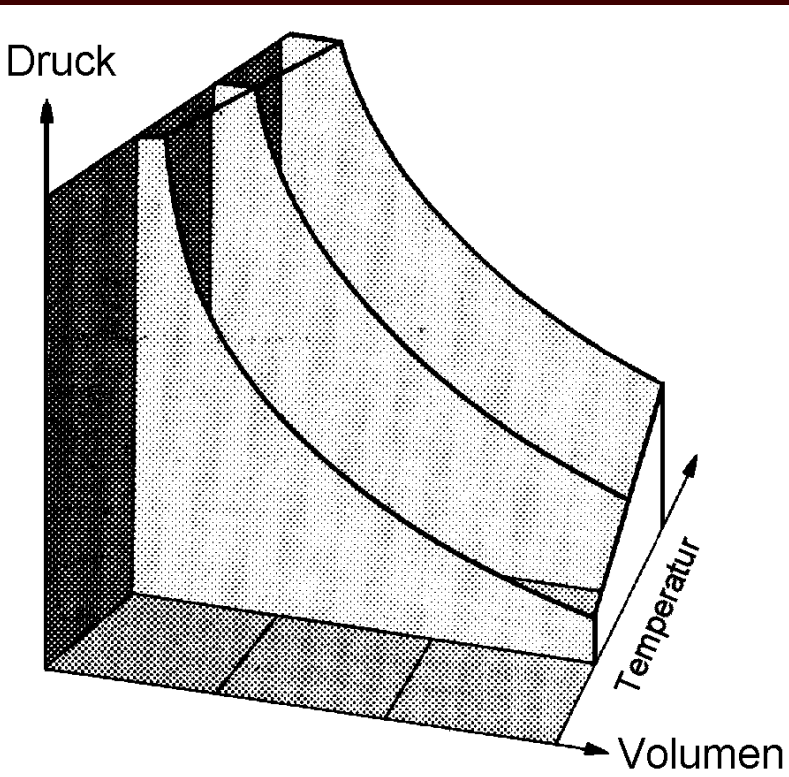




1.1 Ideales Gasgesetz (p,V)

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)

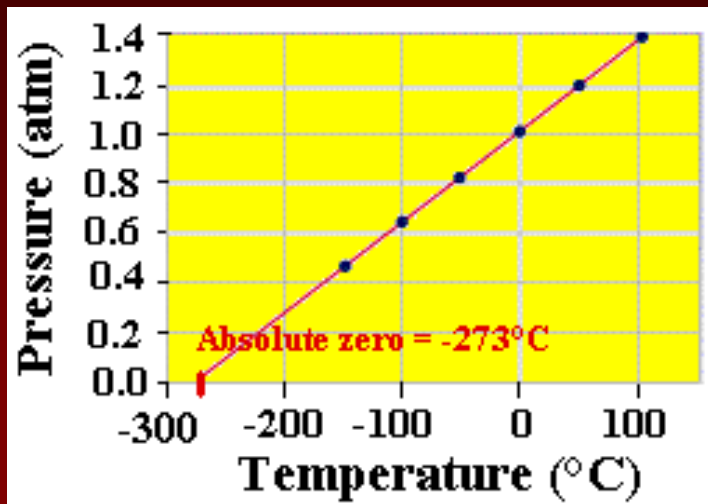


Joseph Louis Gay-Lussac

* 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, $p \sim t/^{\circ}\text{C} + 273$

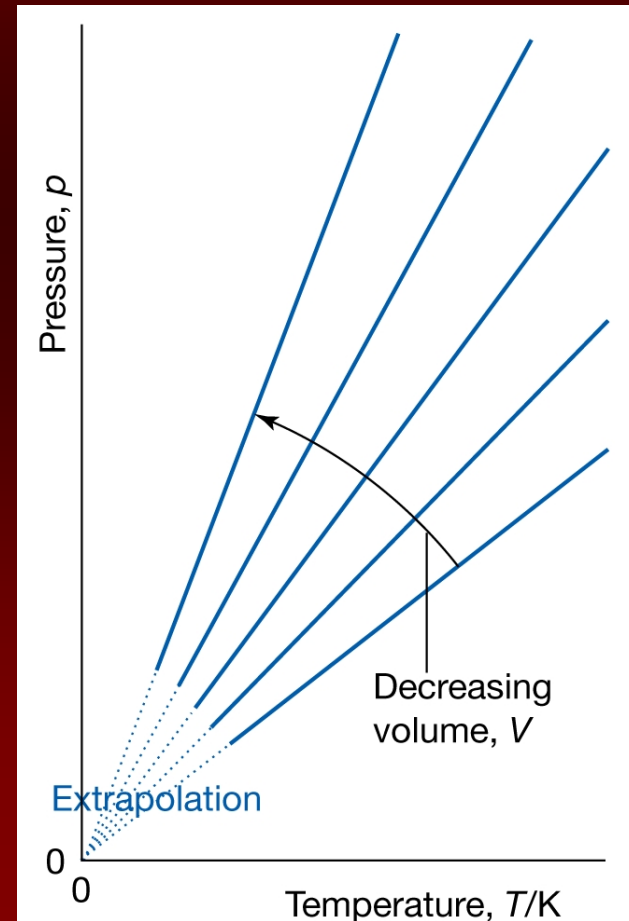
$$p \sim T \quad (T \text{ in Kelvin})$$



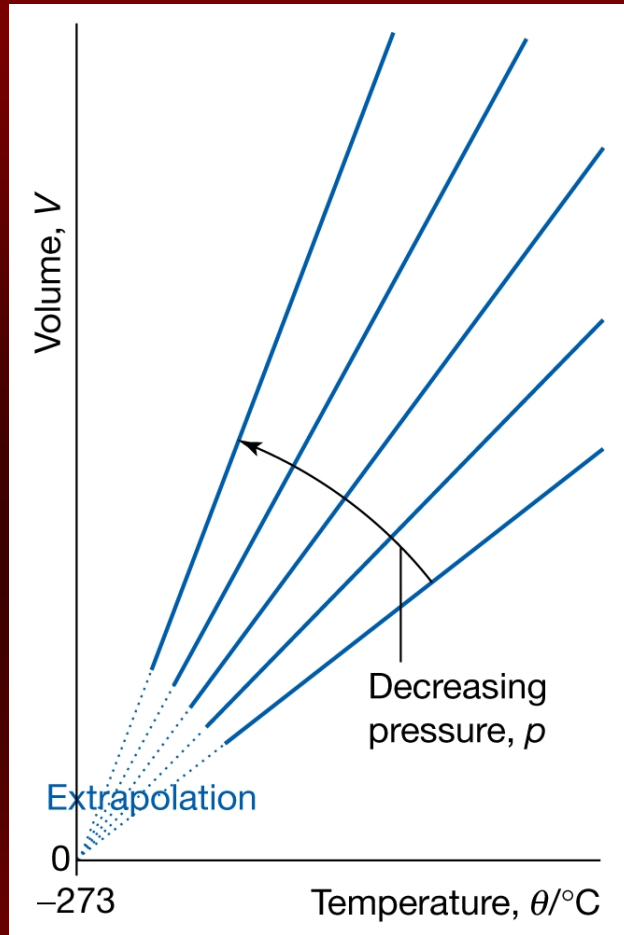
Guillaume Amontons

* 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)



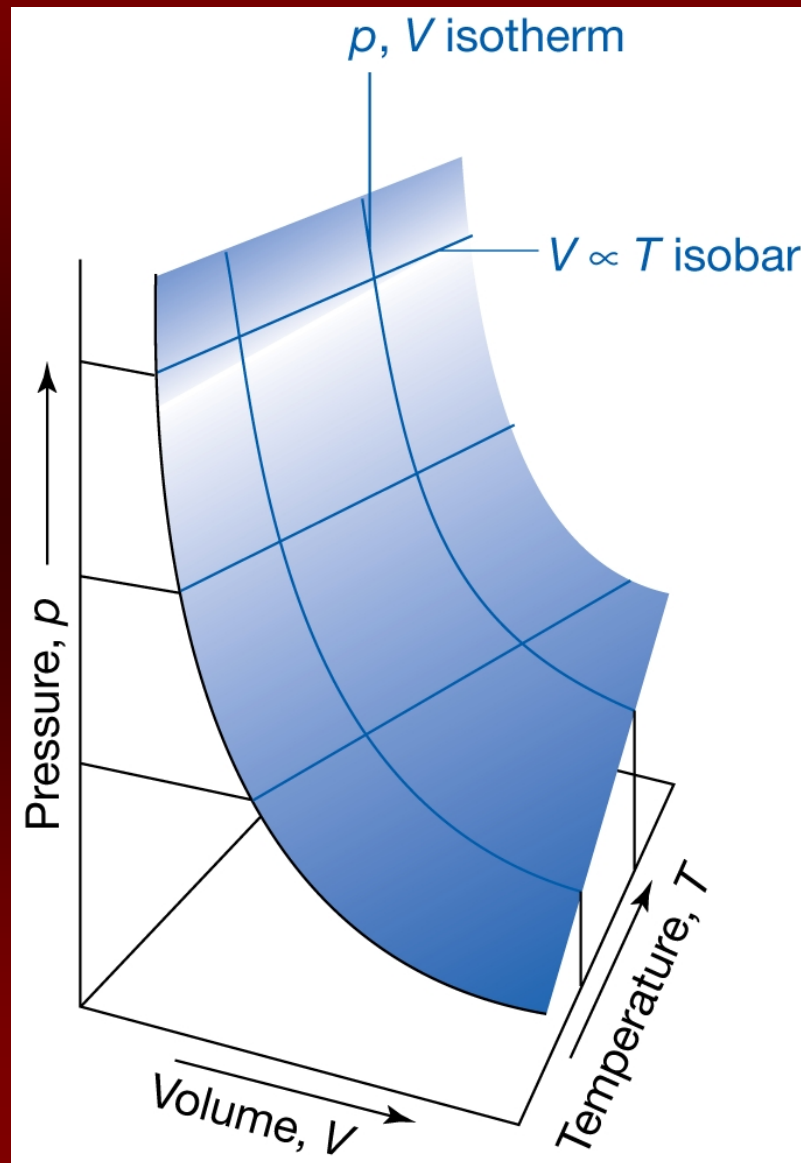
Jacques Alexandre César Charles

* 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 dm³mol⁻¹**. 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 dm³mol⁻¹**.

Für die Stoffmenge

Ein Mol einer Substanz besitzt genausoviele Teilchen wie in 12 g des Kohlenstoffisotops ¹²C 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**:

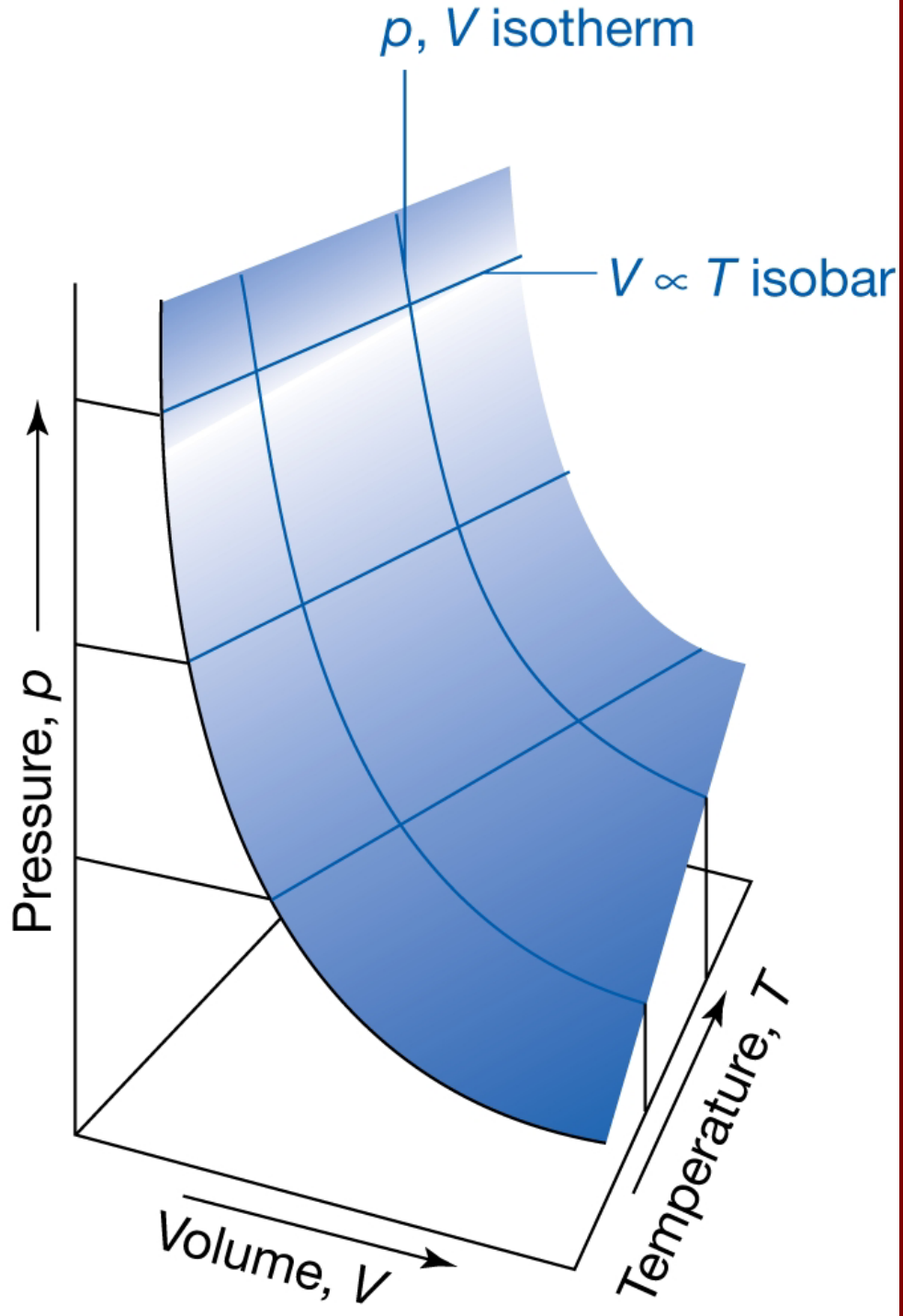
$$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

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 _A -Teilchen)
Impuls	$p = m \cdot v$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
Kraft	$F = \frac{dp}{dt}$	$\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Newton
Druck	$p = \frac{F}{A}$	$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	Pascal
Energie	$E = \int F ds = \int p dV$	$\text{J} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3$	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 **Dalton's 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 (Δp ermittelt anhand chemischer Reaktionen, Adsorption).

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

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

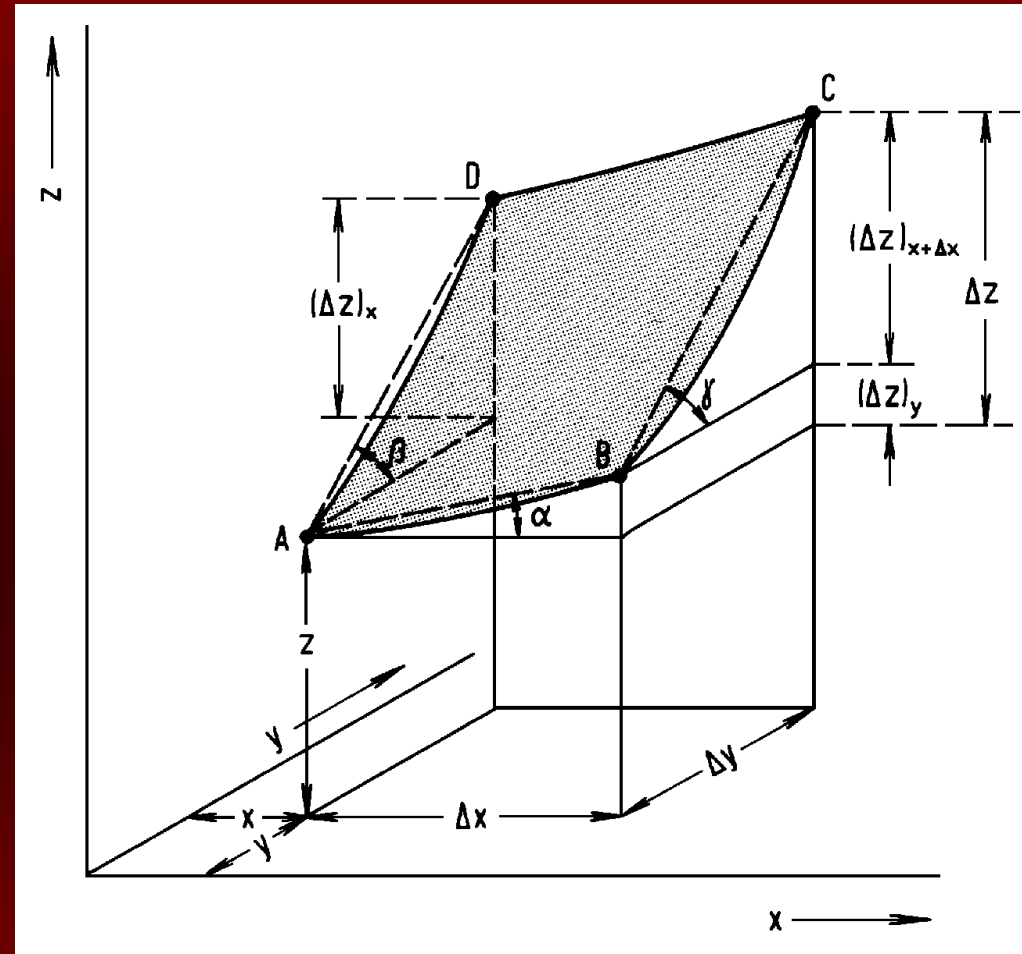
1.5 Totales Differential

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

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



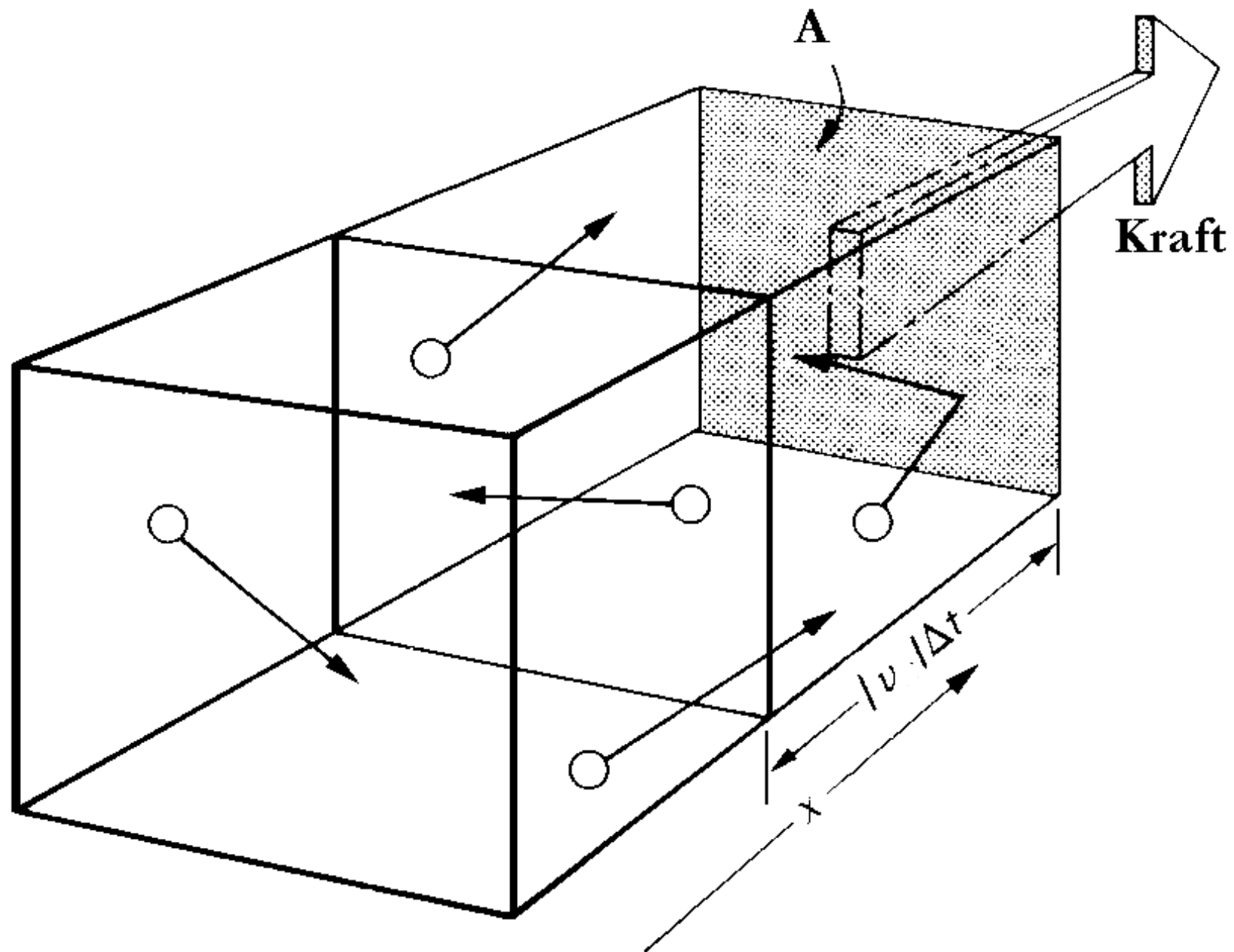
Der Faktor $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, bzw. $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$, wird als **partieller Differentialquotient** bezeichnet; die Gleichung für dz als **totales Differential**.

2. Die kinetische Gastheorie

2.1 Kinetische Gastheorie

Ansatz zur Beschreibung

1. Ein Gas besteht aus Teilchen, welche durch ihre Masse und ihren Durchmesser gekennzeichnet sind und sich in ständiger ungeordneter Bewegung befinden.
2. Die Teilchen sind vernachlässigbar klein, d.h. ihre Durchmesser sind viel kleiner als der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.
3. Die Teilchen verhalten sich wie starre Kugeln, d.h. Zusammenstöße erfolgen elastisch.



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 = $(d\mathbf{p}/dt)/A$): $p = 1/3 \cdot \tilde{N} m \langle v^2 \rangle$

→ 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 λ , 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

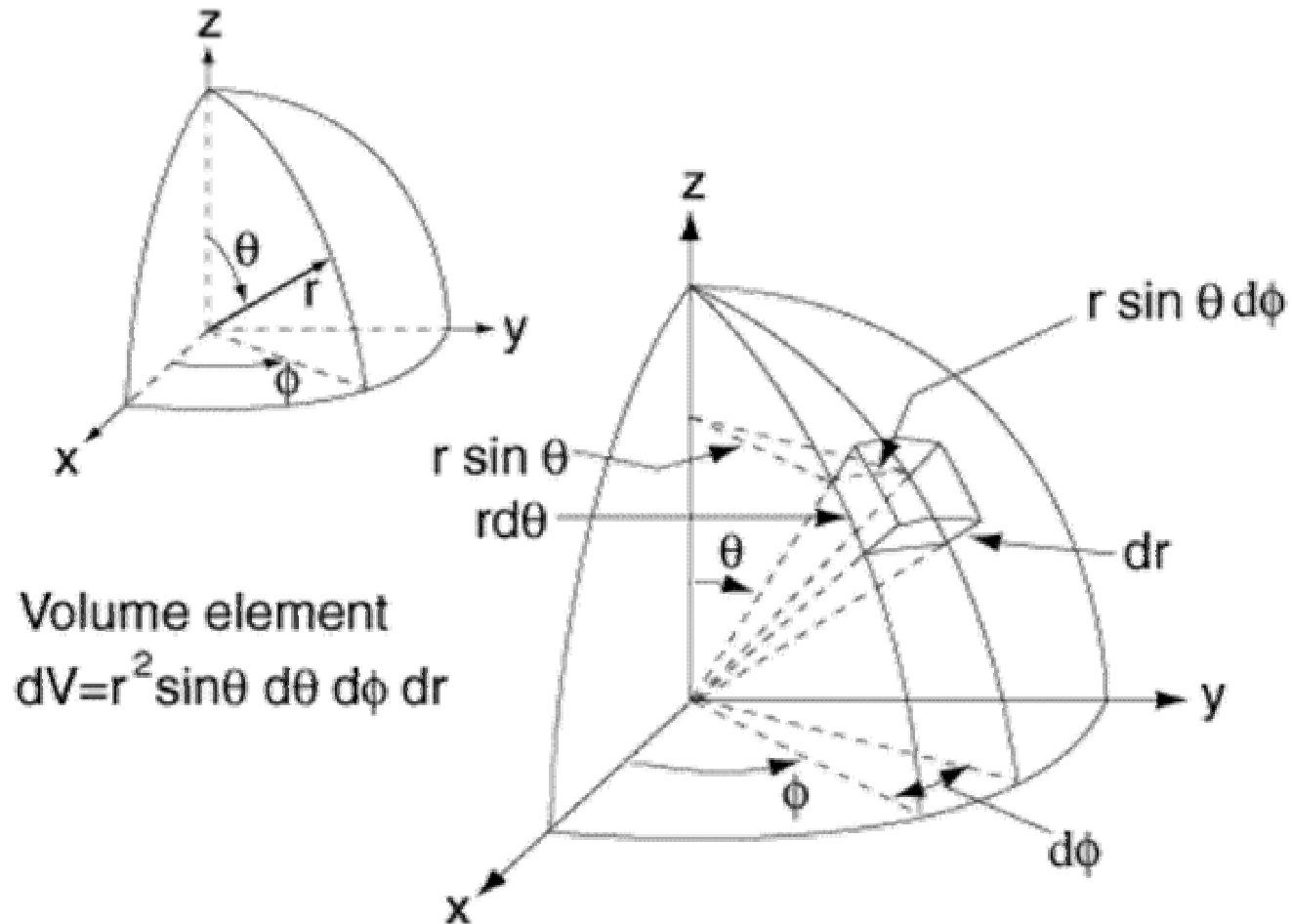
$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

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.

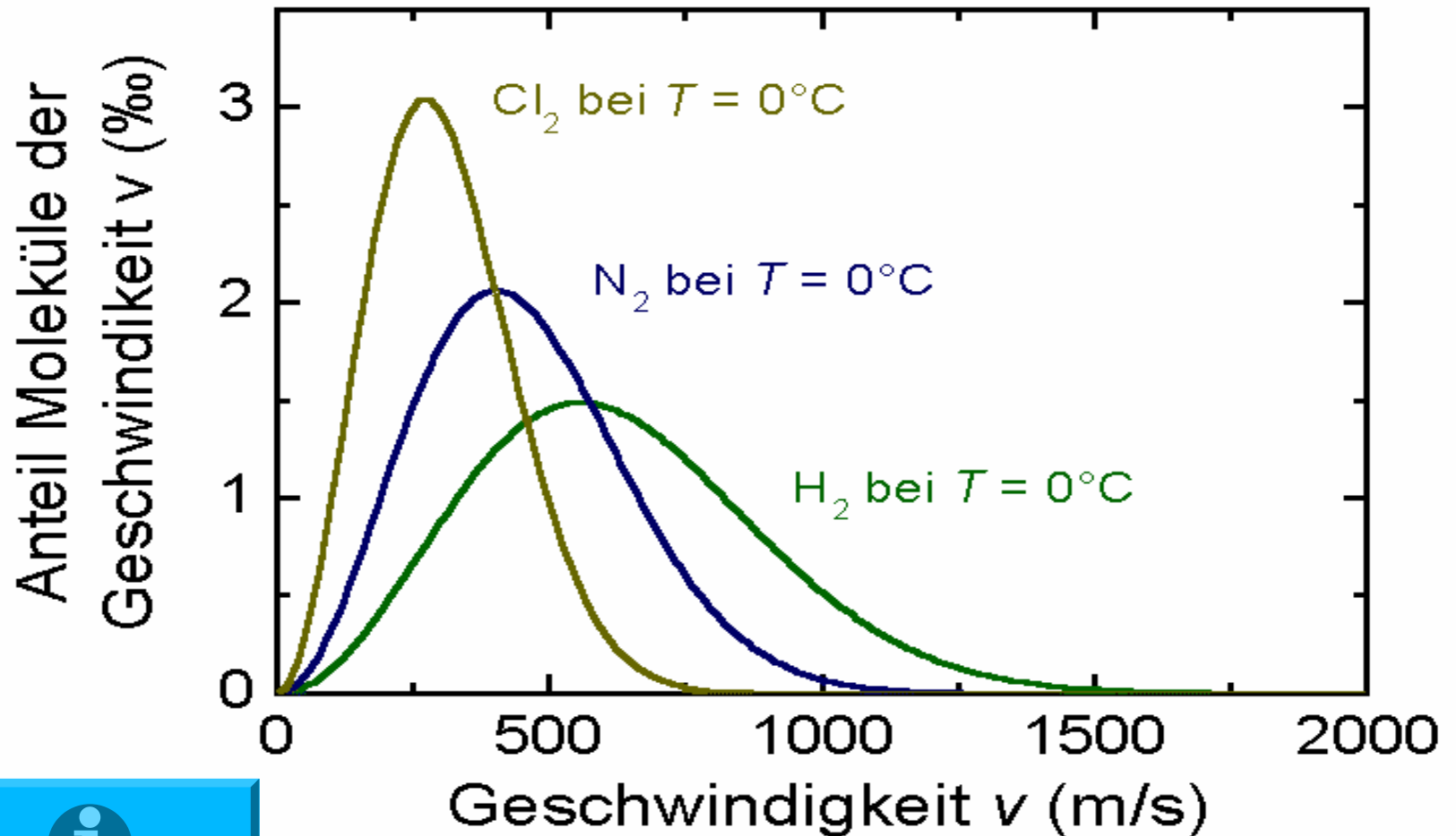
Für den dreidimensionalen Fall gibt $F(v)dv$ die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $[v, v+dv]$ anzutreffen:

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

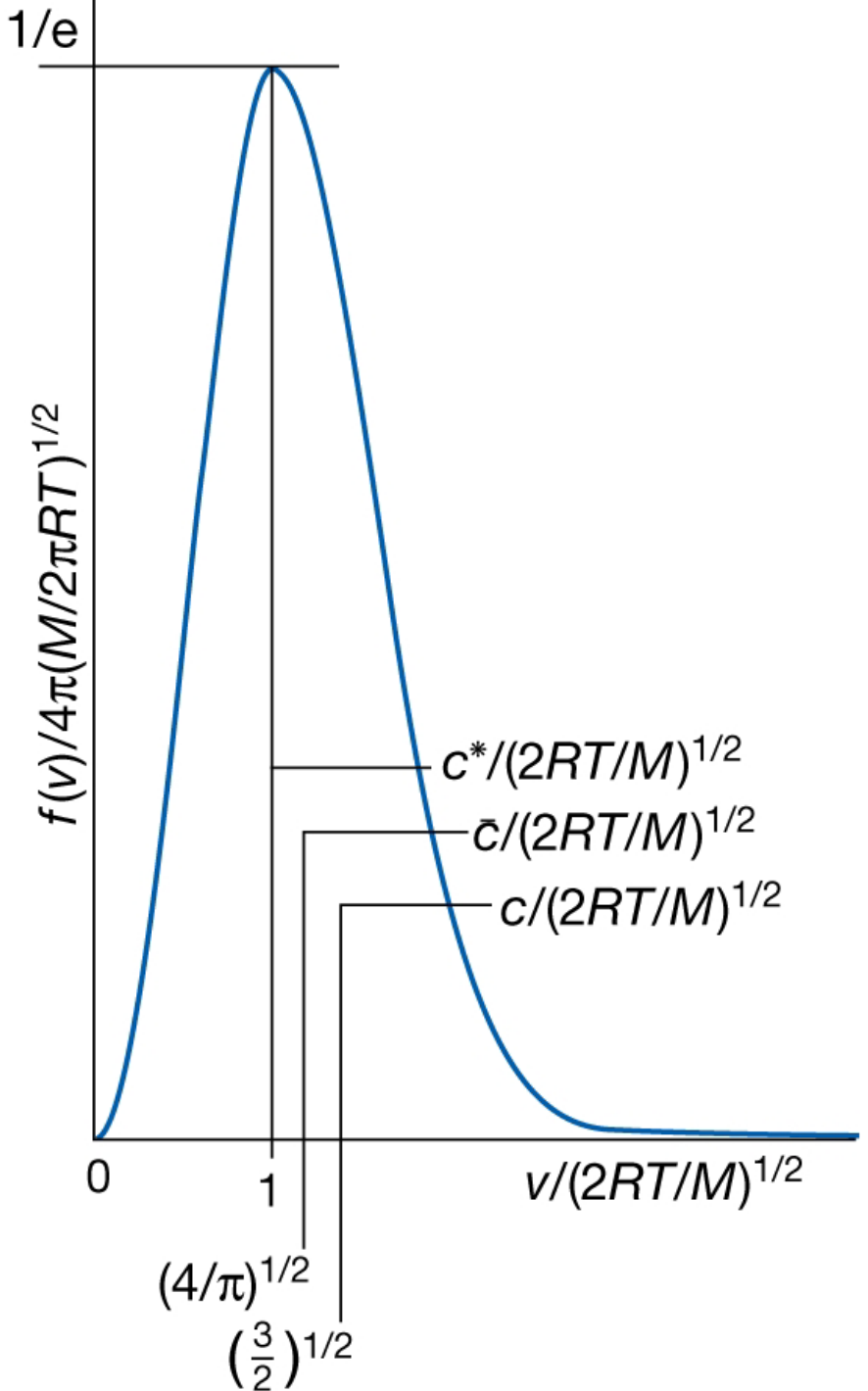
Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

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

Darstellung der Maxwell-Verteilungsfunktion



Reduzierte Darstellung à la Atkins



Geschwindigkeiten

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

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

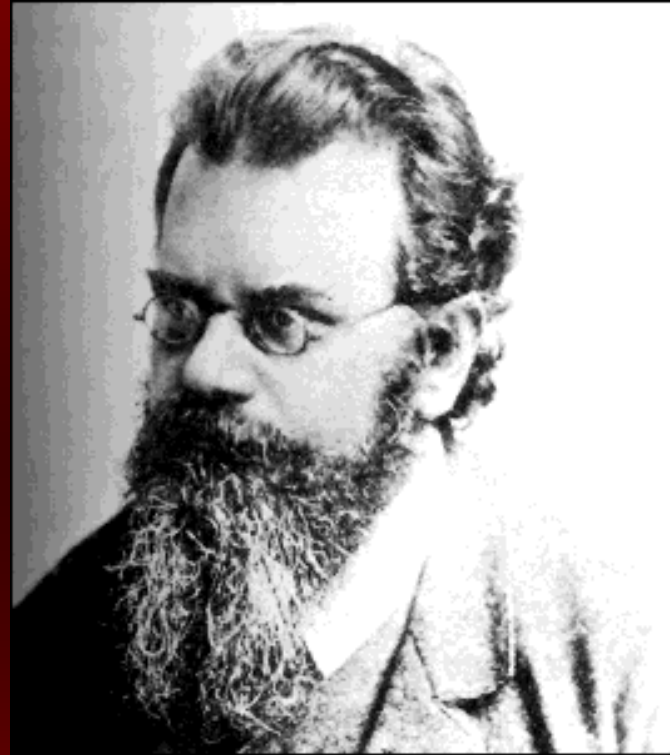
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}$$

Geschwindigkeiten (25°C) /ms ⁻¹			
Teilchenart	v _m	⟨v⟩	⟨v ² ⟩ ^{1/2}
He	1113	1256	1363
N ₂	421	475	516
CO ₂	336	379	411
C ₆ H ₆	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**

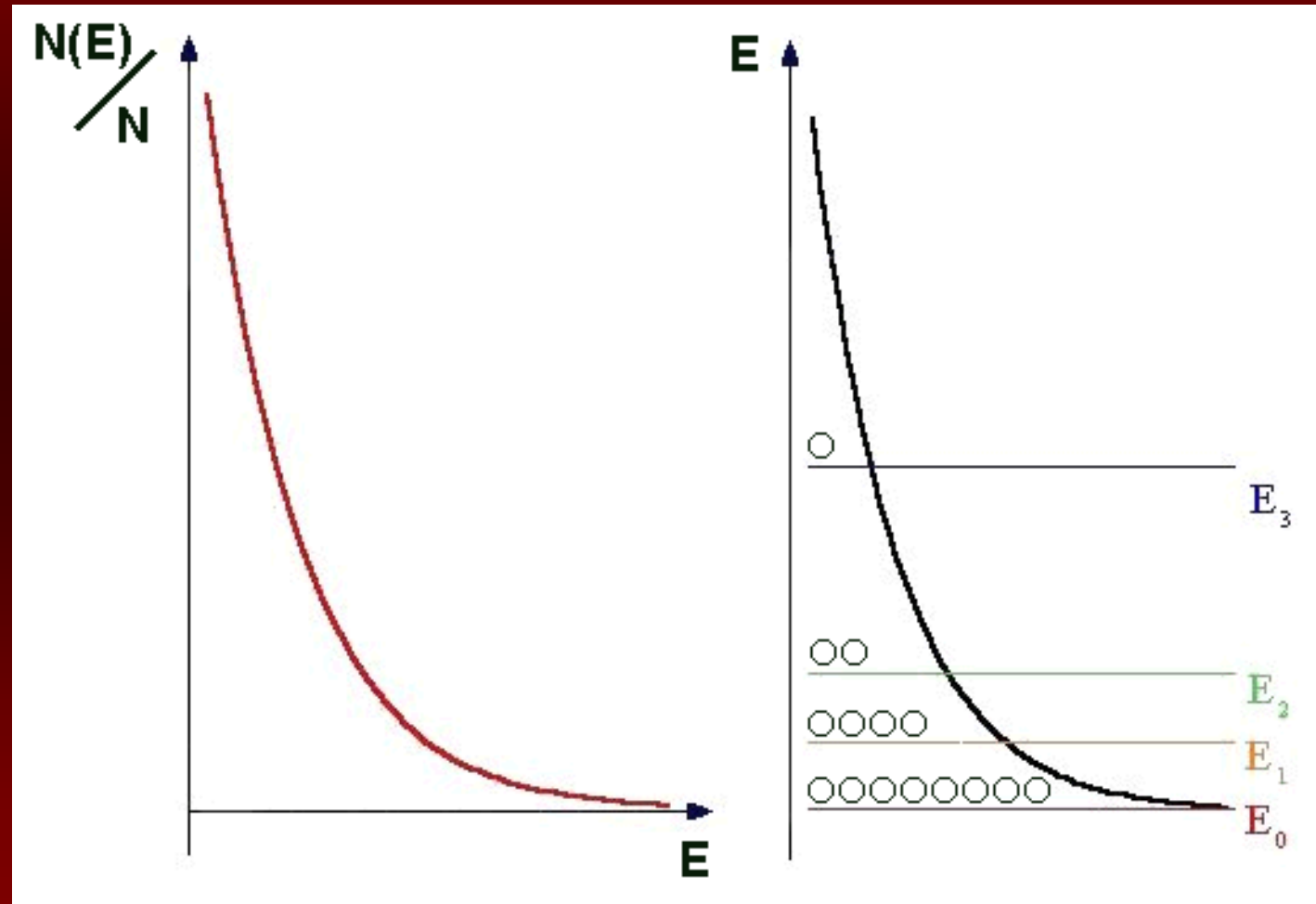
$$N(E) \sim g(E)e^{-E/kT}$$

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

$$P(E)dE = \frac{N(E)}{N}$$

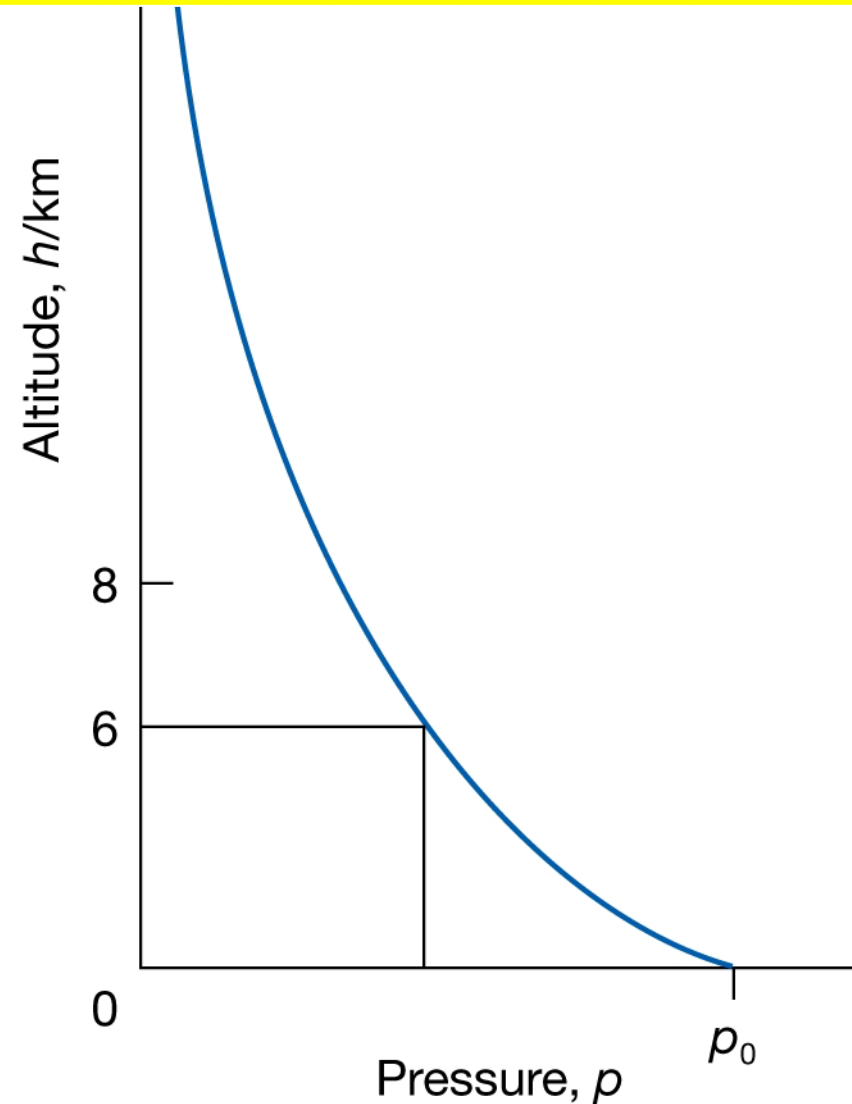
$$\sim g(E) e^{-E/kT} dE$$

$g(E)$: Entartung



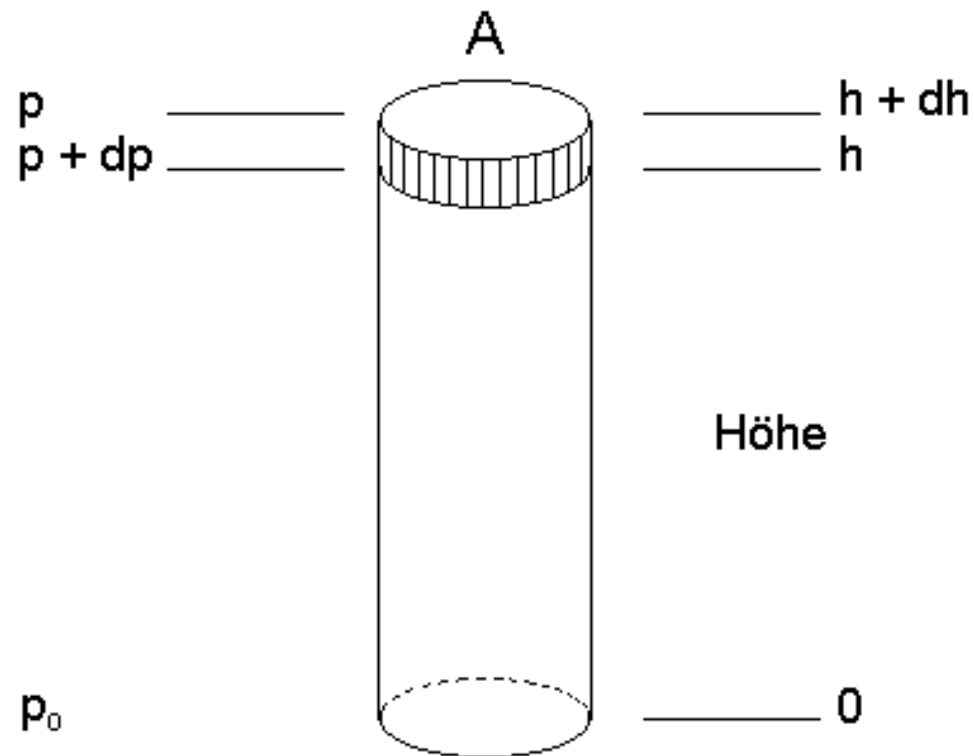
2.5 Barometrische Höhenformel

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



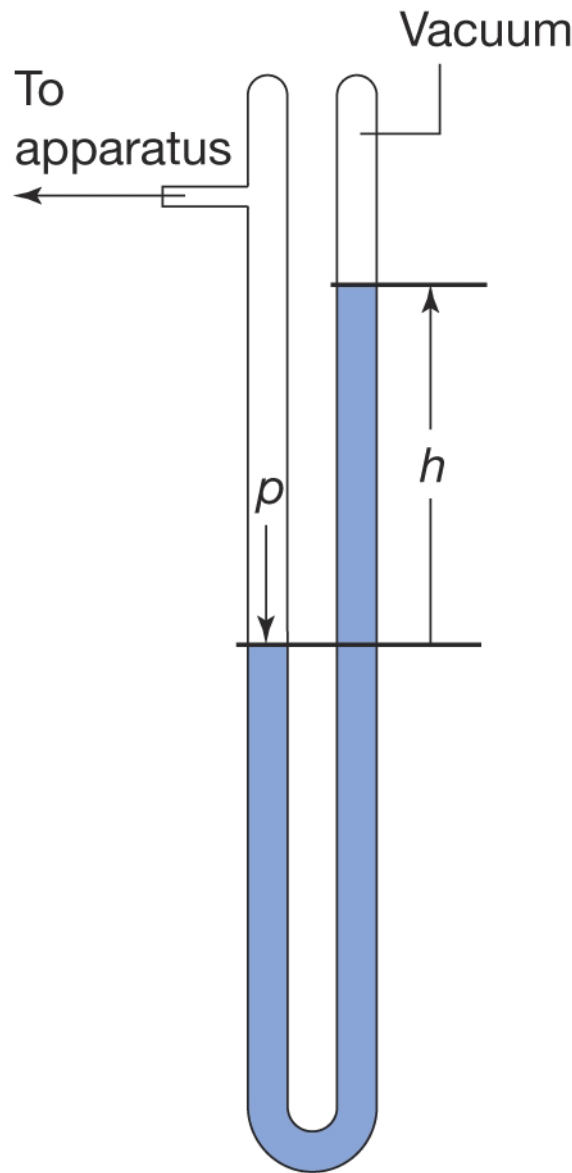
Abhängigkeit der Teilchendichte \tilde{N} und des Druckes von der Höhe h

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

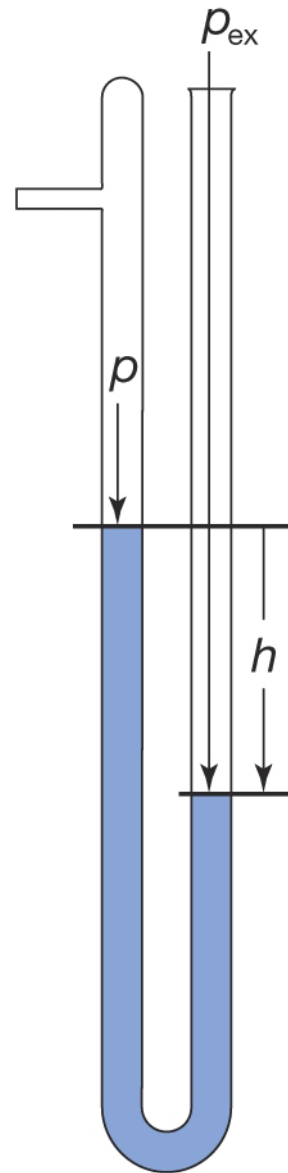


Anwendung: Druckmessung

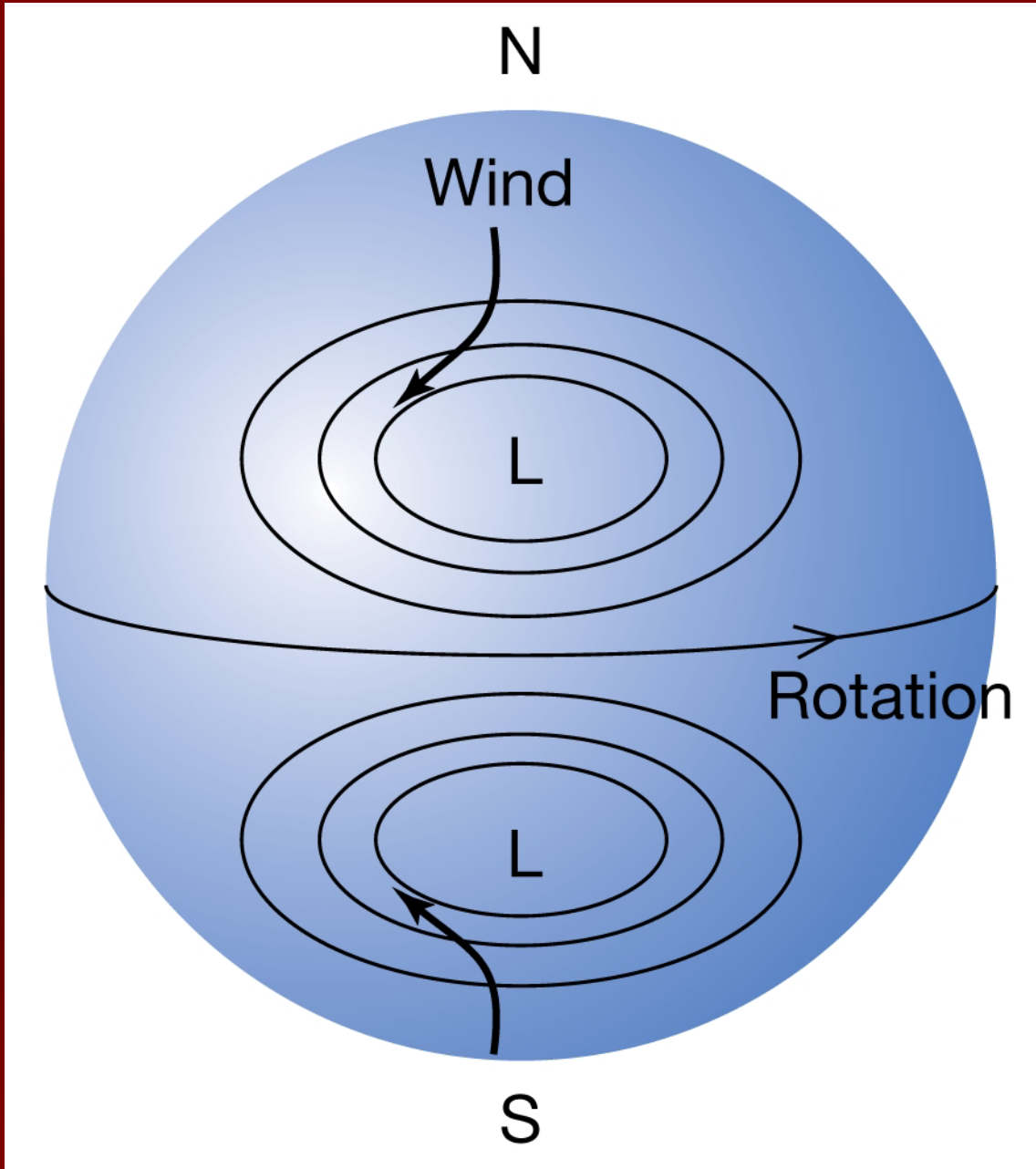
$$\begin{aligned} p &= F/A = mg/A \\ &= mgh/V = \rho gh \\ &\text{(760 mm Hg,} \\ &\text{~ 10 m H}_2\text{O)} \end{aligned}$$



(a)



(b)



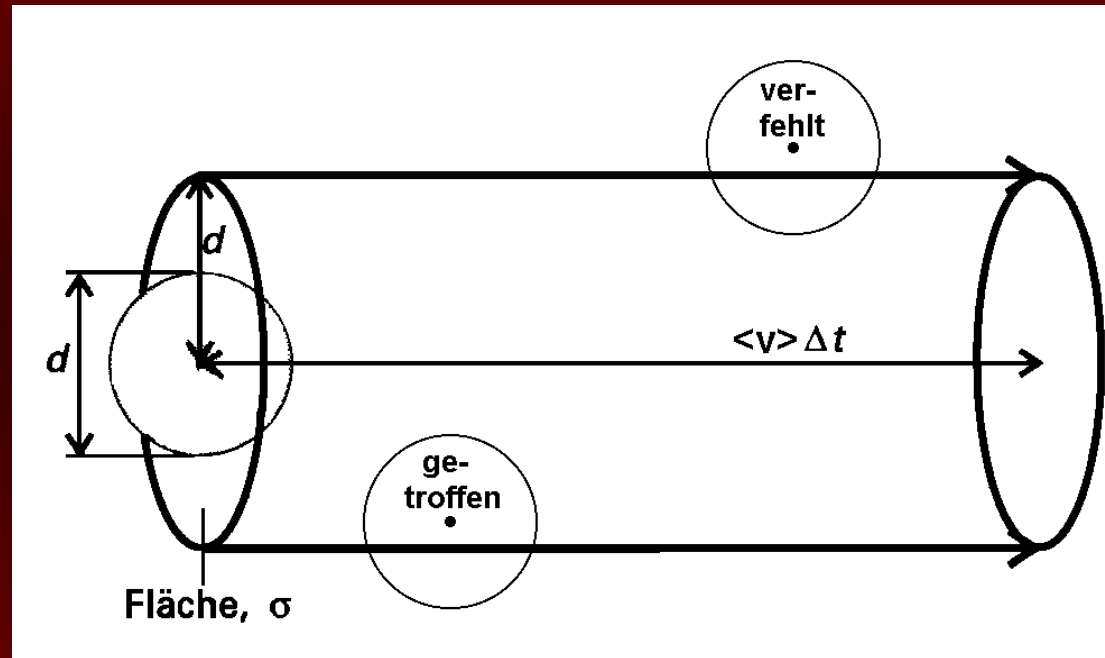
2.6 Stöße

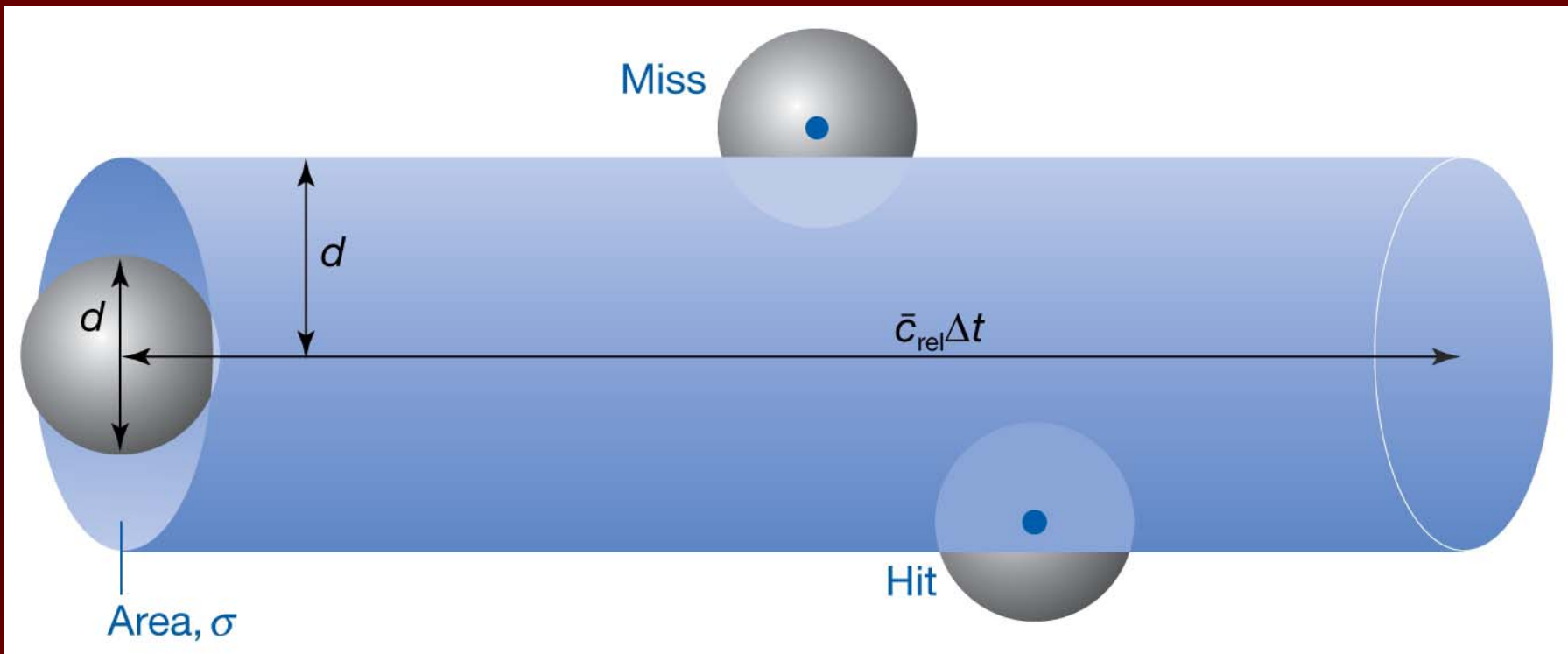
Bestimmung der

- „Stoßzahl“ z , also der Zahl von Stößen pro Zeiteinheit,
- mittleren freien Weglänge λ

auf der Grundlage von

- Teilchendurchmesser d und Stoßquerschnitt σ
- mittlerer relativer Teilchengeschwindigkeit $\langle v_{\text{rel}} \rangle$
- reduzierter Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$





Ein Teilchen:

- Stoßzahl
- mittlere freie Weglänge

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

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

Zahl aller Stöße

- im Einkomponenten-System A
- in System mit zwei Teilchen A, B in Konzentrationen c_A und c_B
- mit der Wand

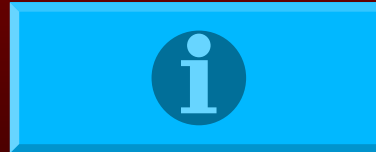
$$Z_{AA} = \sigma \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}} \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

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

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

Typische Stoßquerschnitte

Stoßquerschnitte	
Molekül	σ / nm^2
He	0,21
N ₂	0,43
CO ₂	0,52
C ₆ H ₆	0,88



An der Luft bei Atmosphärendruck und $T = 300 \text{ K}$

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

Anwendungen

Pumpen, Katalyse

3. Beschreibung realer Gase

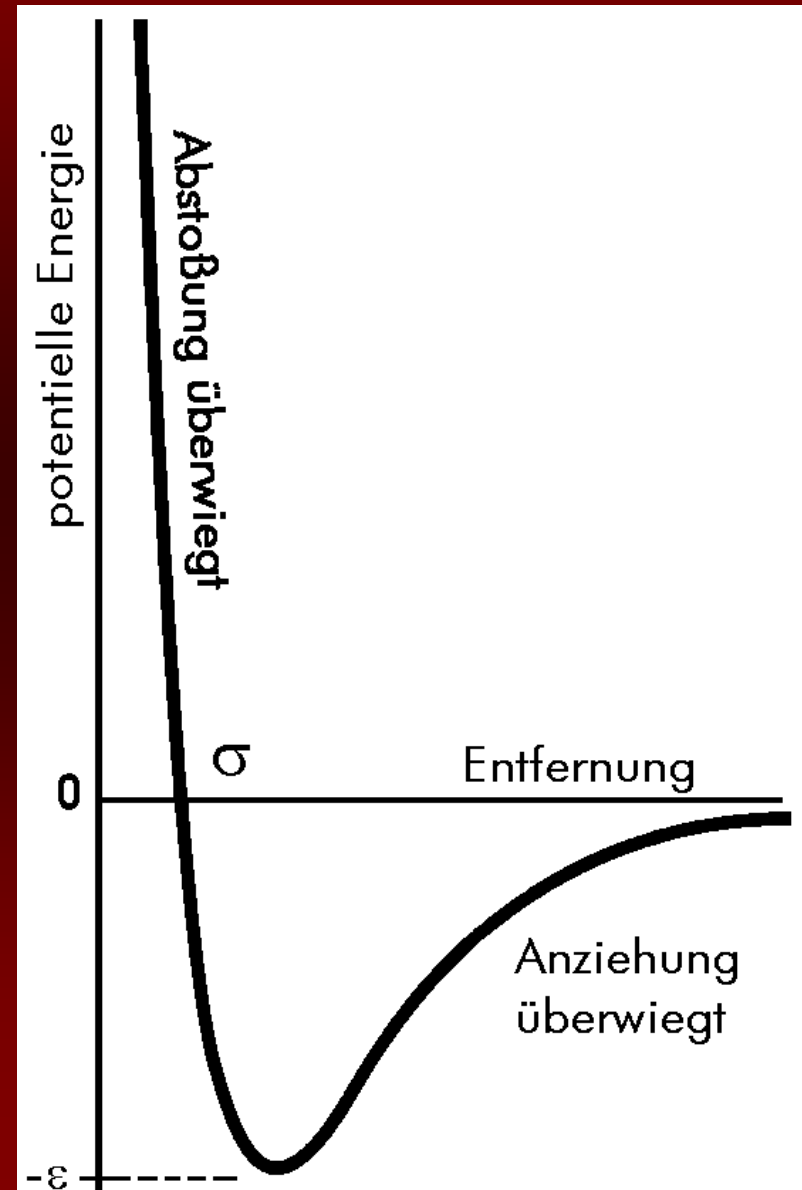
Grundlagen auf der atomare Ebene

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:

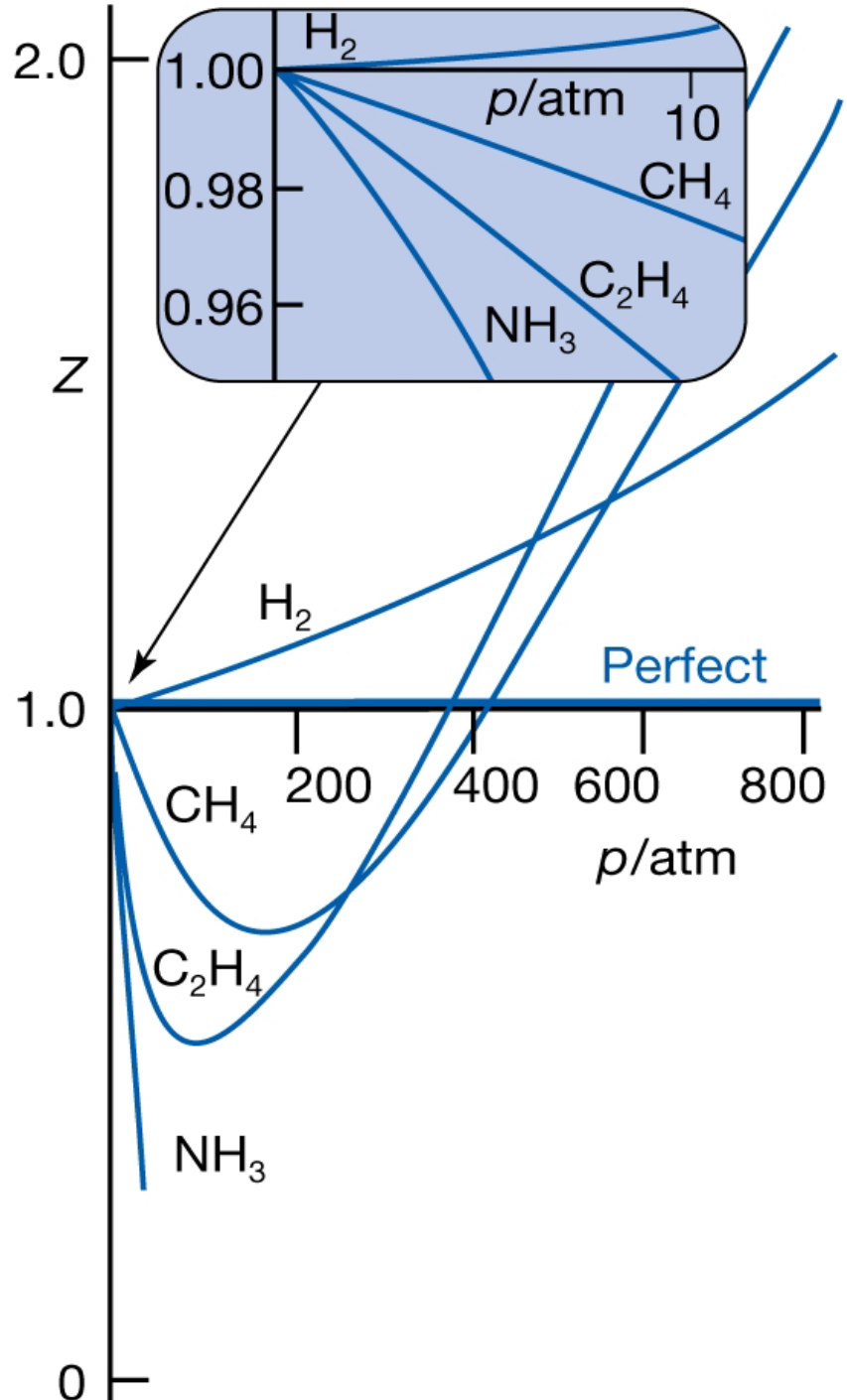
$$pV_m = 1 \cdot RT$$

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 $dZ/dp = 0$

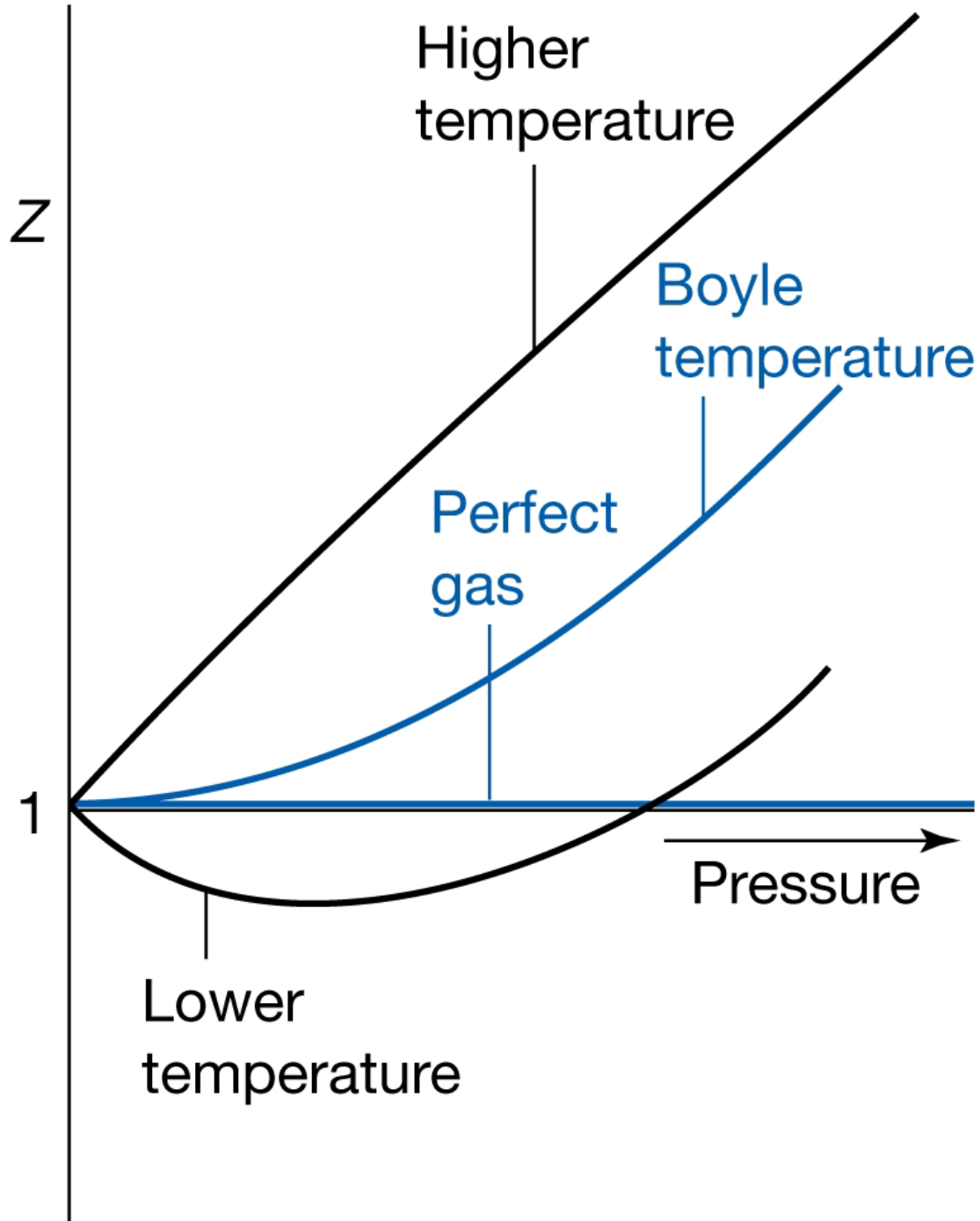
Es interessieren Kenndaten (Druck, Temperatur) realer Gase, unter welchen die Kriterien des allgemeinen Falles gegeben sind und sich somit ein reales Gas wie ein ideales Gas verhält.

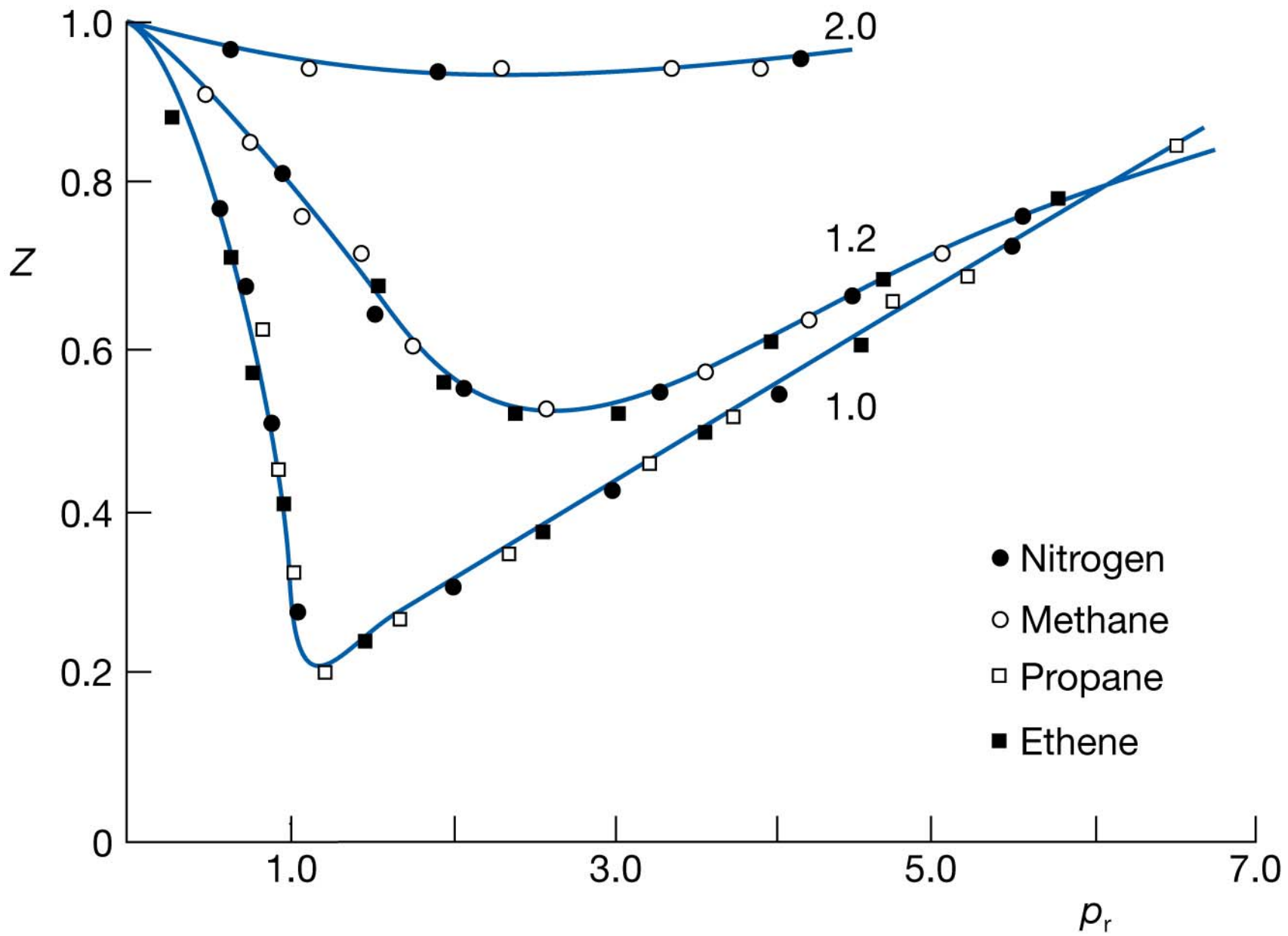
Ideales Verhalten realer Gase

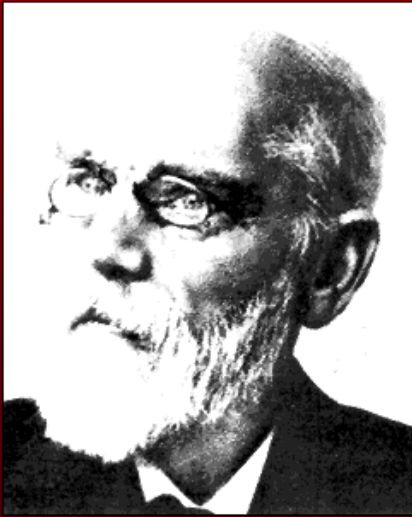
Reales Gas zeigt ideales Verhalten, wenn der Differentialquotient dZ/dp gegen Null geht.

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

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







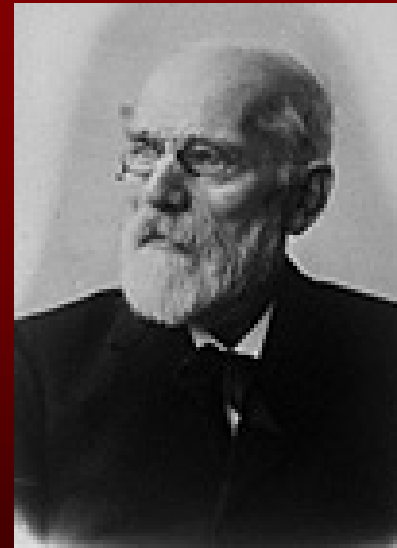
Van der Waals - Gleichung

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 → zwischenmolekulare Anziehungskräfte

b → 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

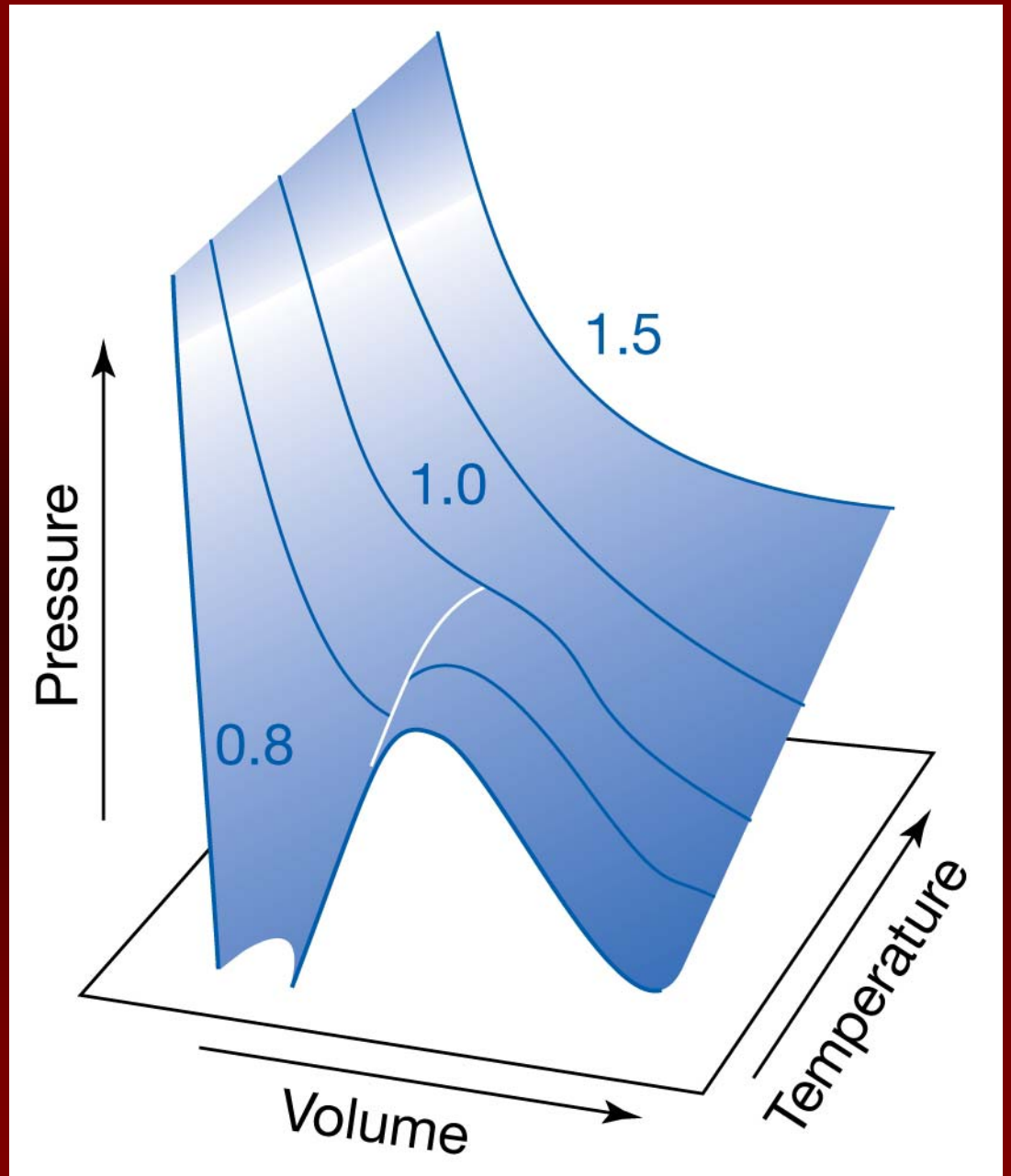
$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

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 ⁶ /mol ²	dm ³ /mol
ideal	0.0	0.0
He	0.034	0.0237
Ar	1.345	0.0322
O ₂	1.360	0.0318
N ₂	1.390	0.0391
CO ₂	3.592	0.0427
CH ₄	2.253	0.0428
H ₂	0.244	0.0266

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

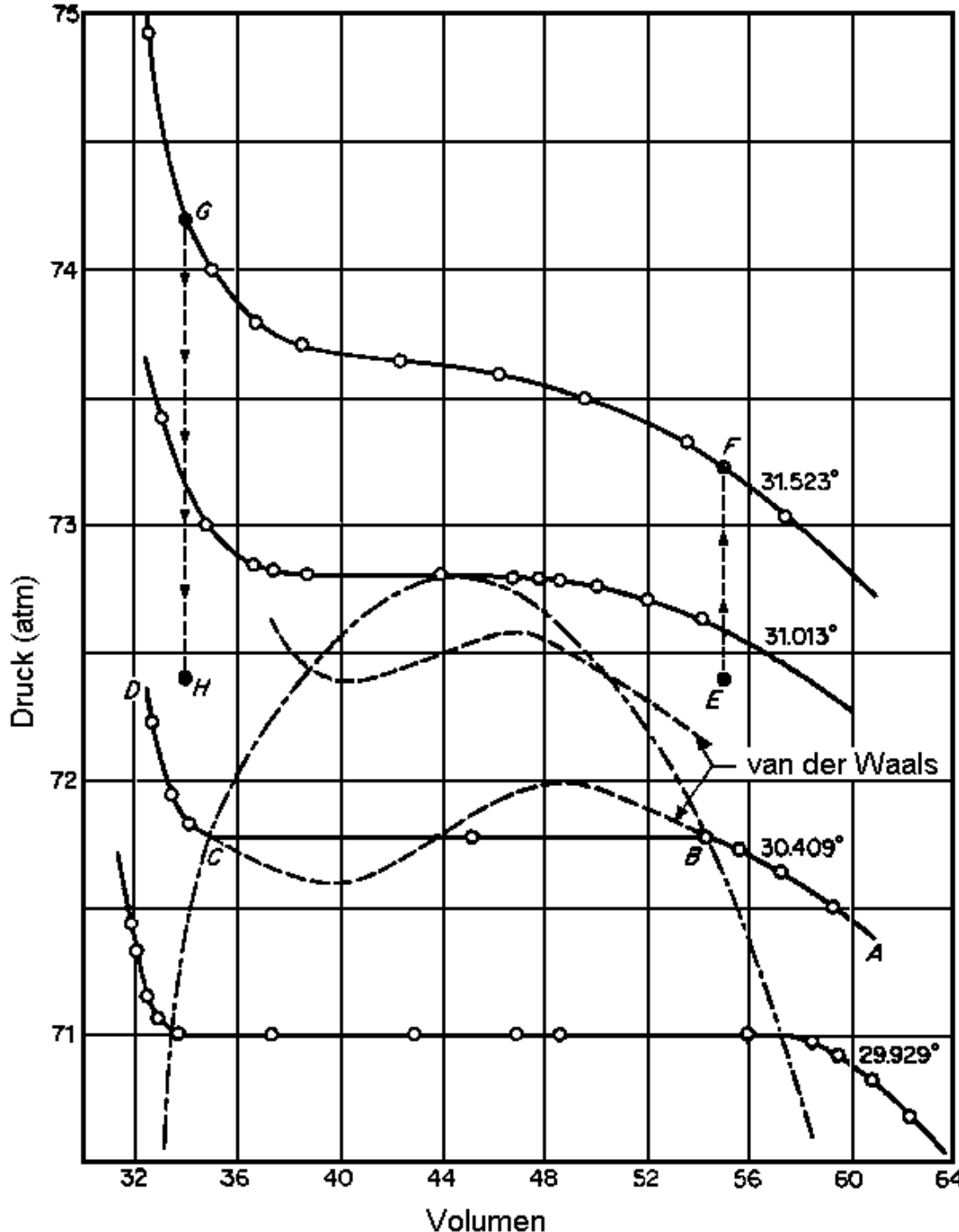


Van der Waals – Gleichung

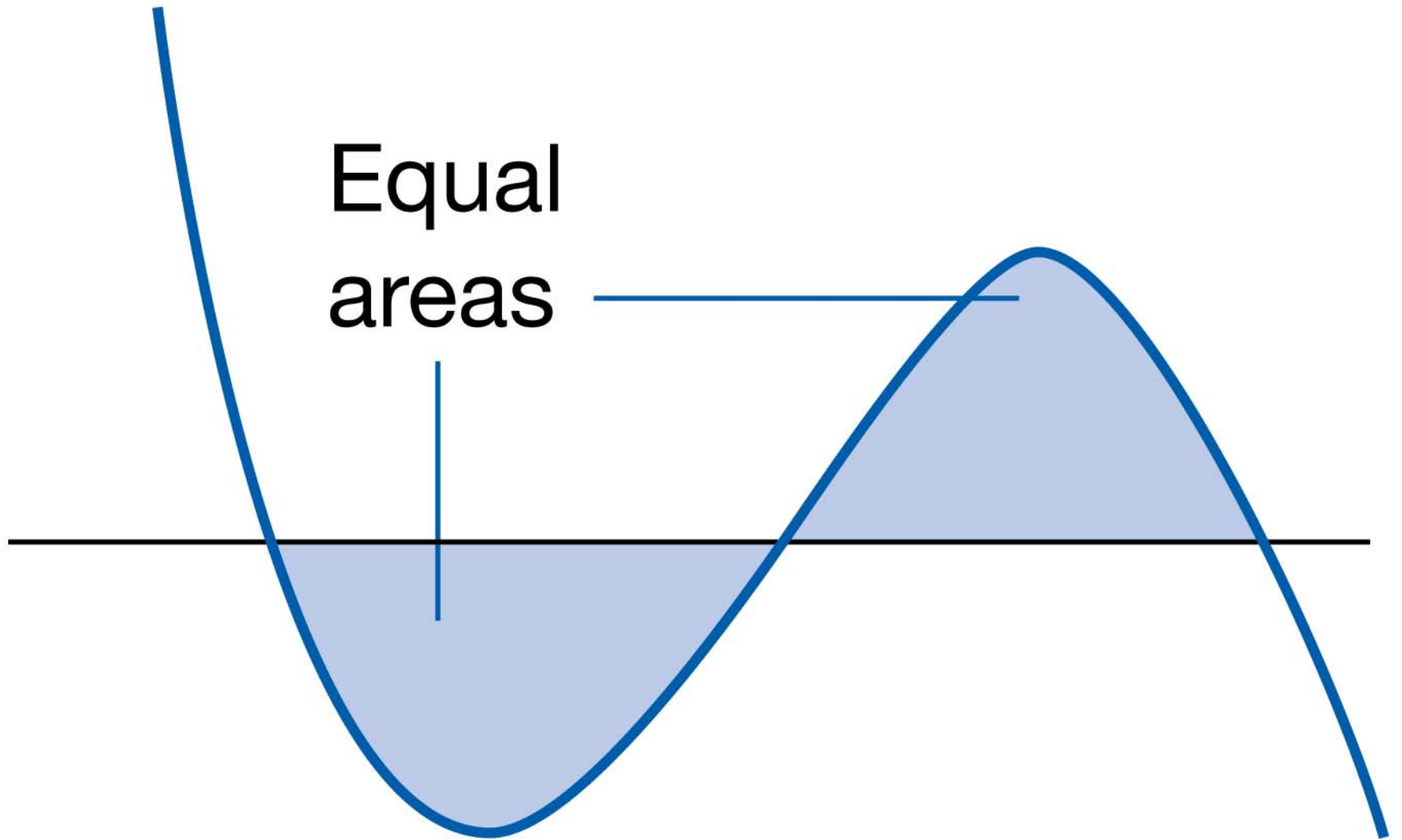
Isothermen des CO₂

besondere Merkmale

- Van-der-Waals-Schleifen
- Zweiphasengebiet
- kritische Temperatur T_C



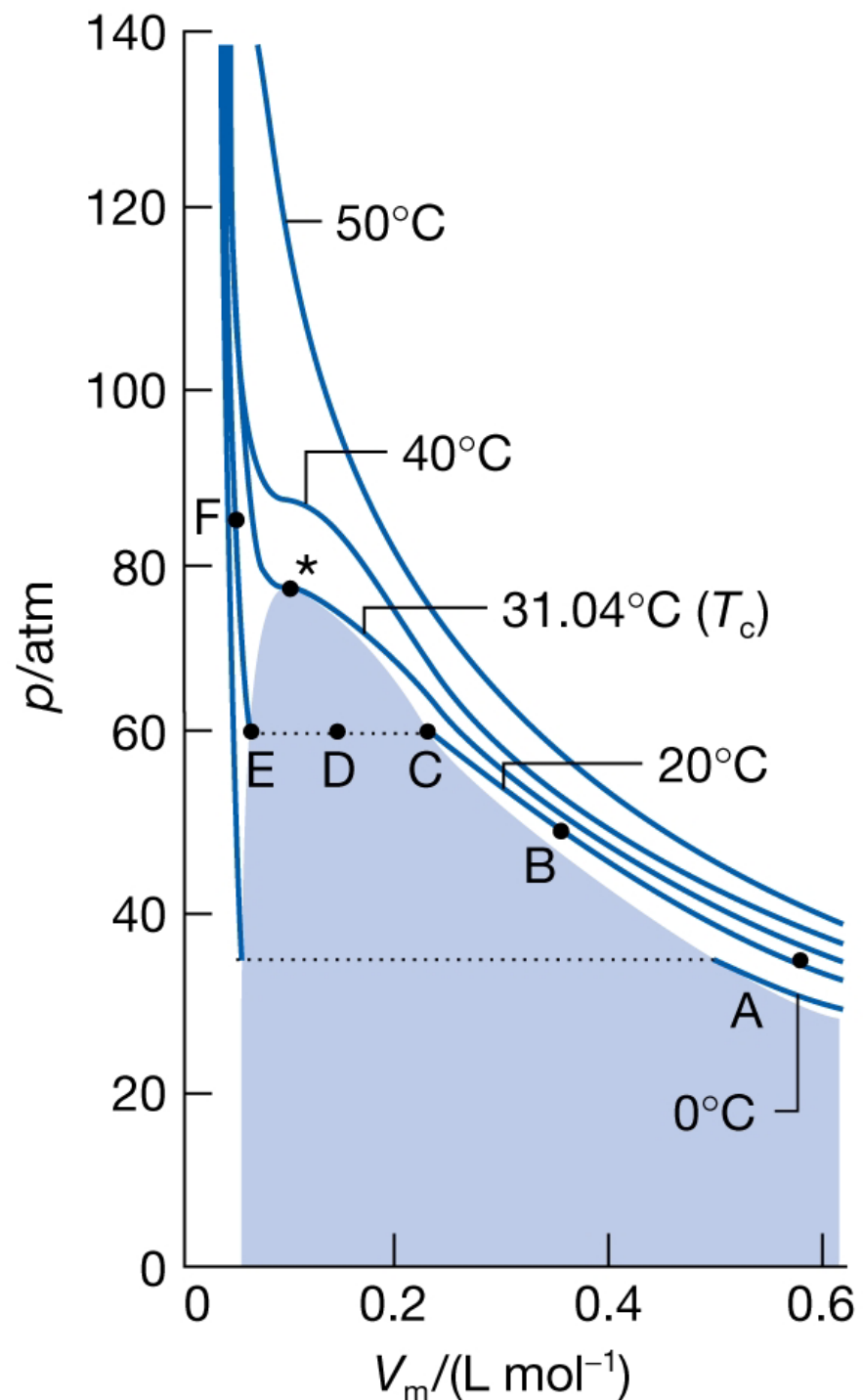
Equal
areas



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

$$p_c = \frac{RT_c}{(V_c - b)} - \frac{a}{V_c^2}$$

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

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

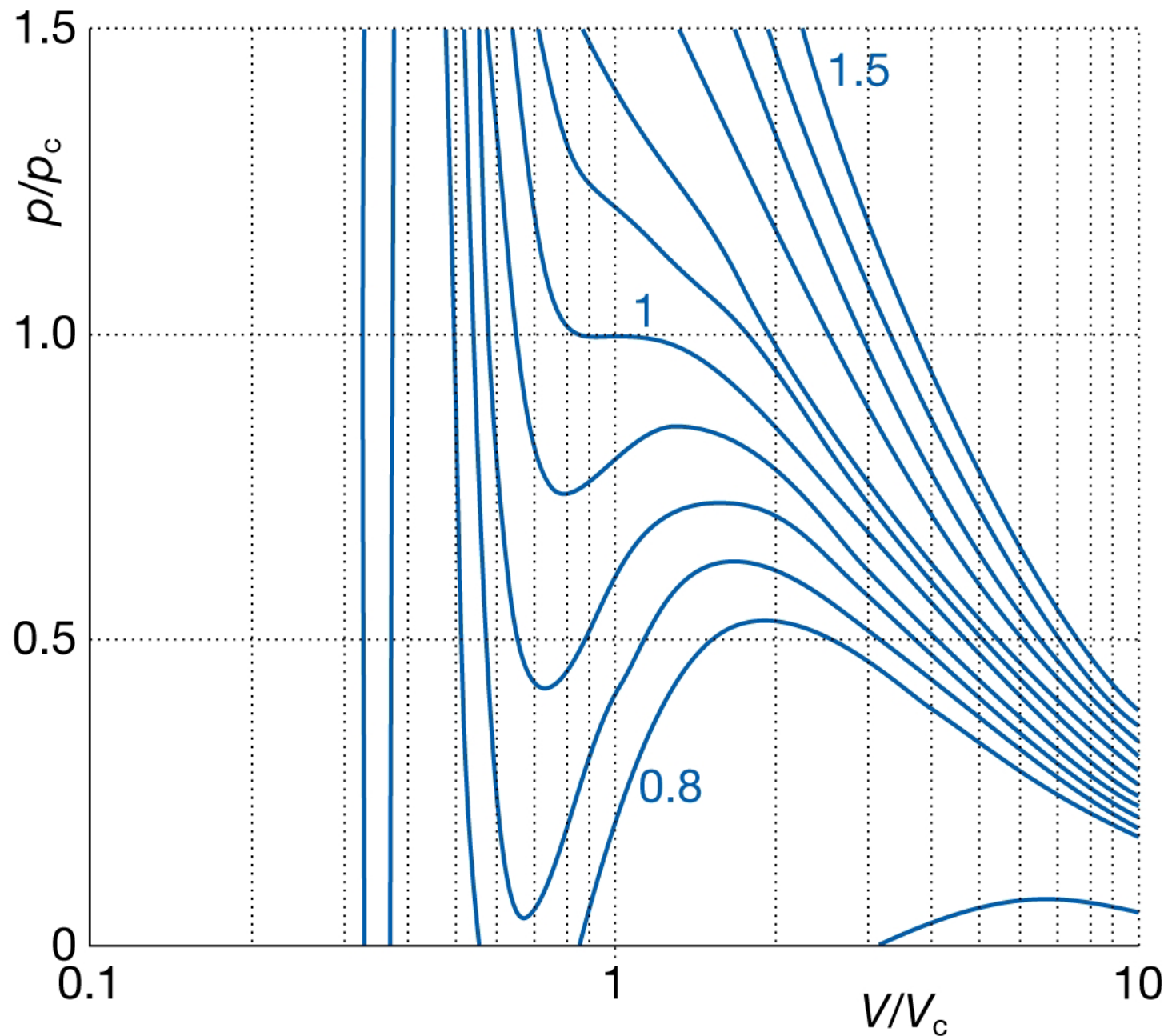
Ableitbar sind hieraus Beziehungen zwischen den Konstanten a und b und kritischer Temperatur T_c , kritischem Druck p_c und kritischem Molvolumen V_c

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

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				
$p = \frac{(1 - \gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2}$				
mit				
$\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V_m}\right) \quad \beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V_m}\right) \quad \gamma = \frac{c_0}{V_m T^3}$				
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

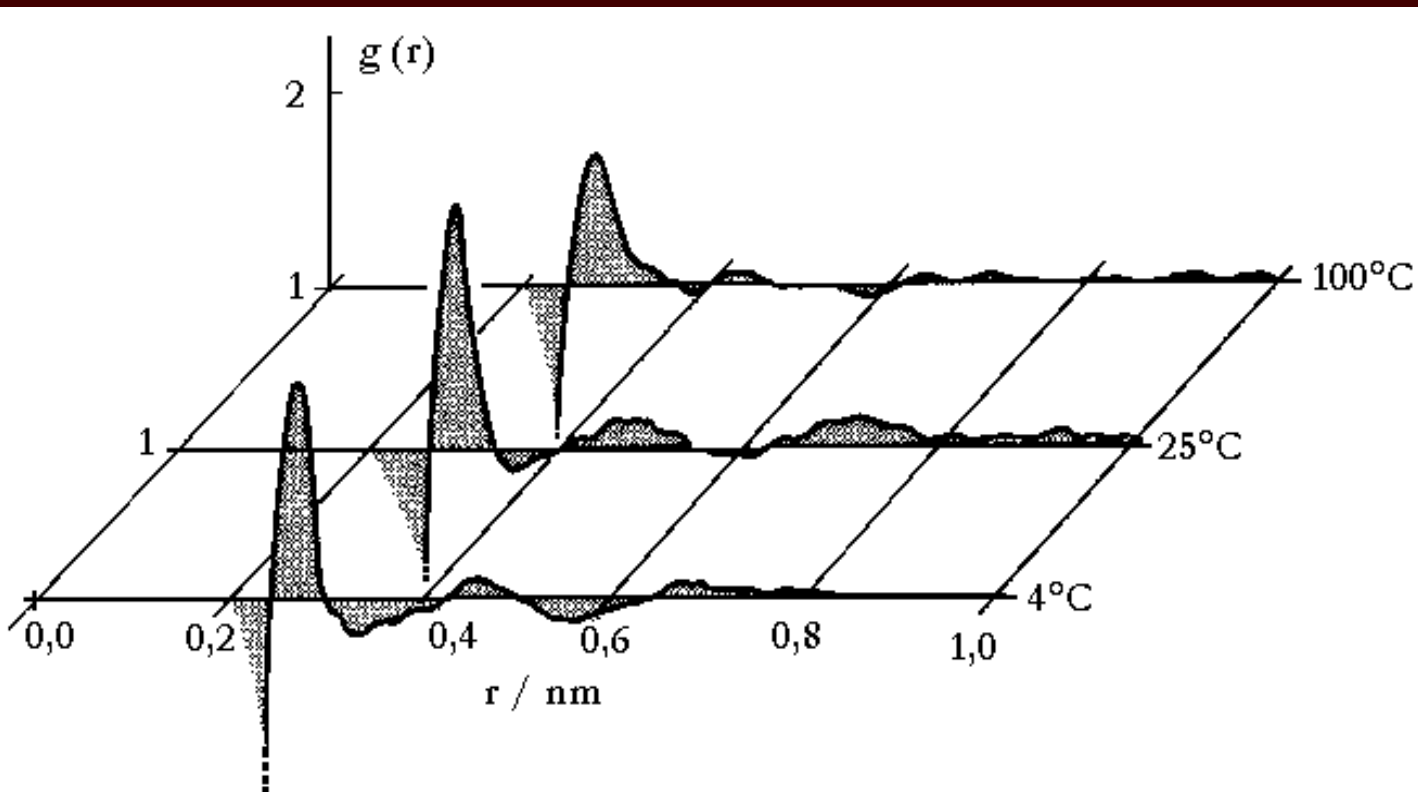
- der Relation von **potentieller und kinetischer Energie** der Teilchen des Systems
- dem Auftreten einer Nah- bzw. Fernordnung, oder genauer...
- ... der Ordnung des Systems als Funktion des Abstandes r von einem fix gedachten Teilchenort zu weiteren Teilchen. Mathematisch gefasst als **radiale Verteilungsfunktion $g(r)$** .

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

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

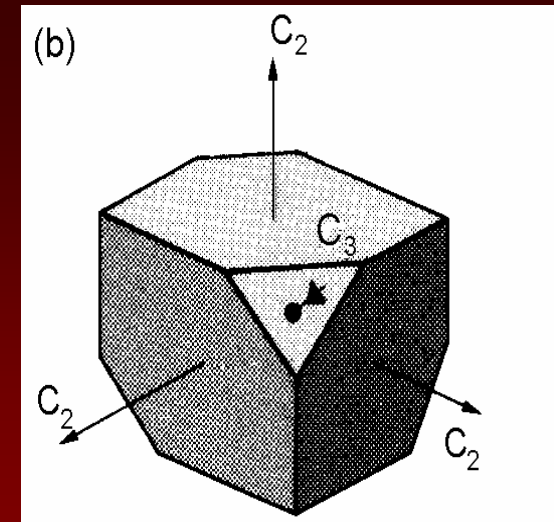
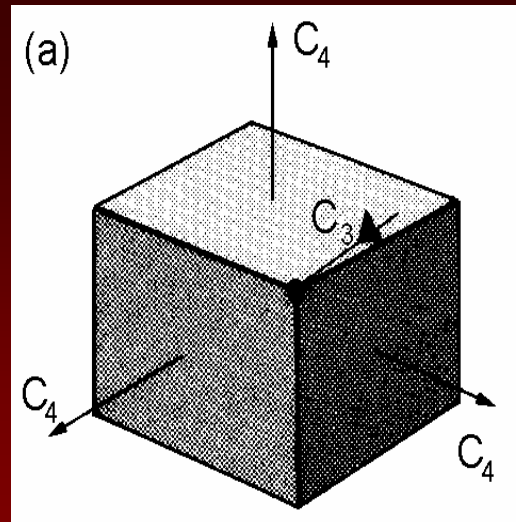
- Druckeffekte

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

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	$\alpha = \gamma = 90^\circ;$ β	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

1. Die *asymmetrische Einheit* ist das Teilchen (Atom, Ion oder Molekül), aus dem der Kristall aufgebaut ist.
2. 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.
3. 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.
4. 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

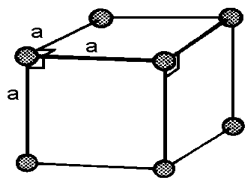
trigonal

P primitiv

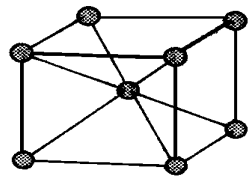
I raumzentriert

F flächenzentriert

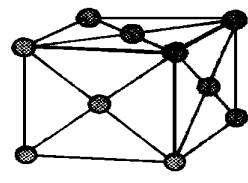
B basiszentriert



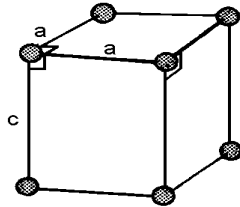
kubisch P



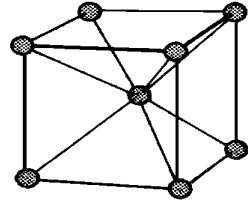
kubisch I



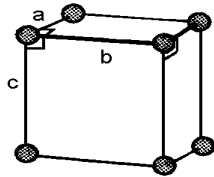
kubisch F



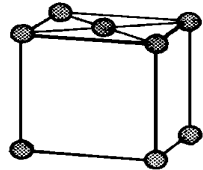
tetragonal P



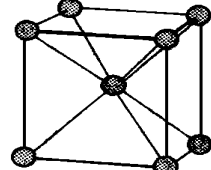
tetragonal I



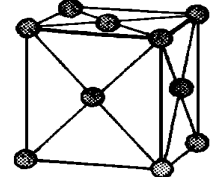
orthorhombisch P



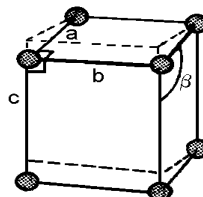
orthorhombisch C



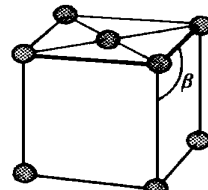
orthorhombisch I



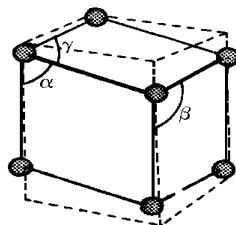
orthorhombisch F



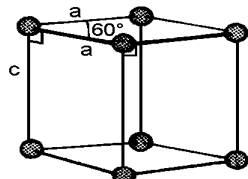
monoklin P



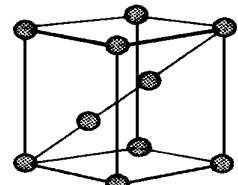
monoklin C



triklin



hexagonal



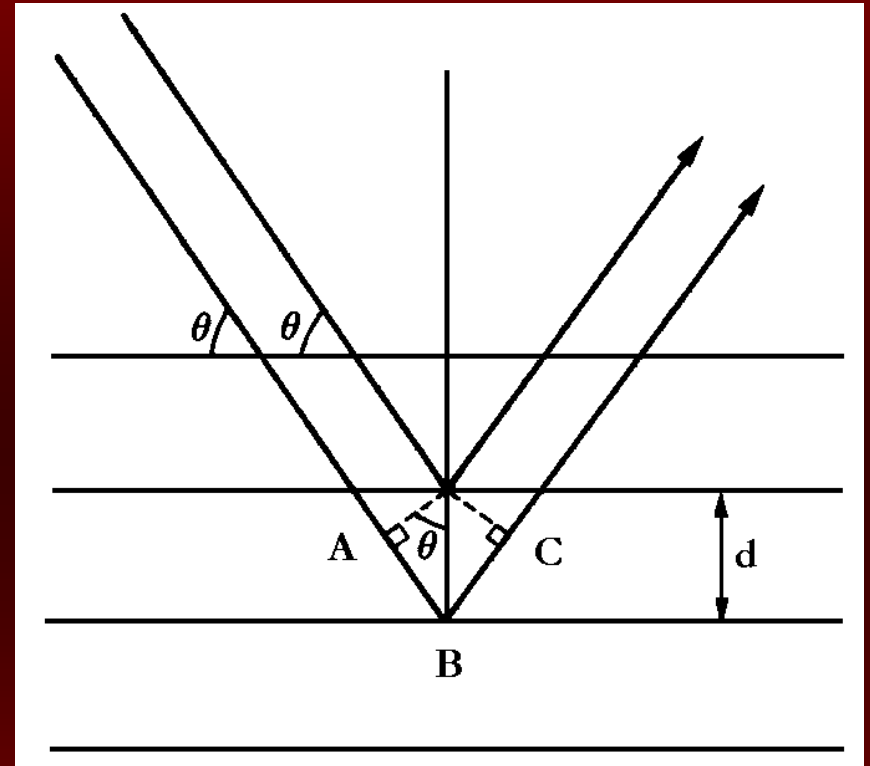
trigonal

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 Θ 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**

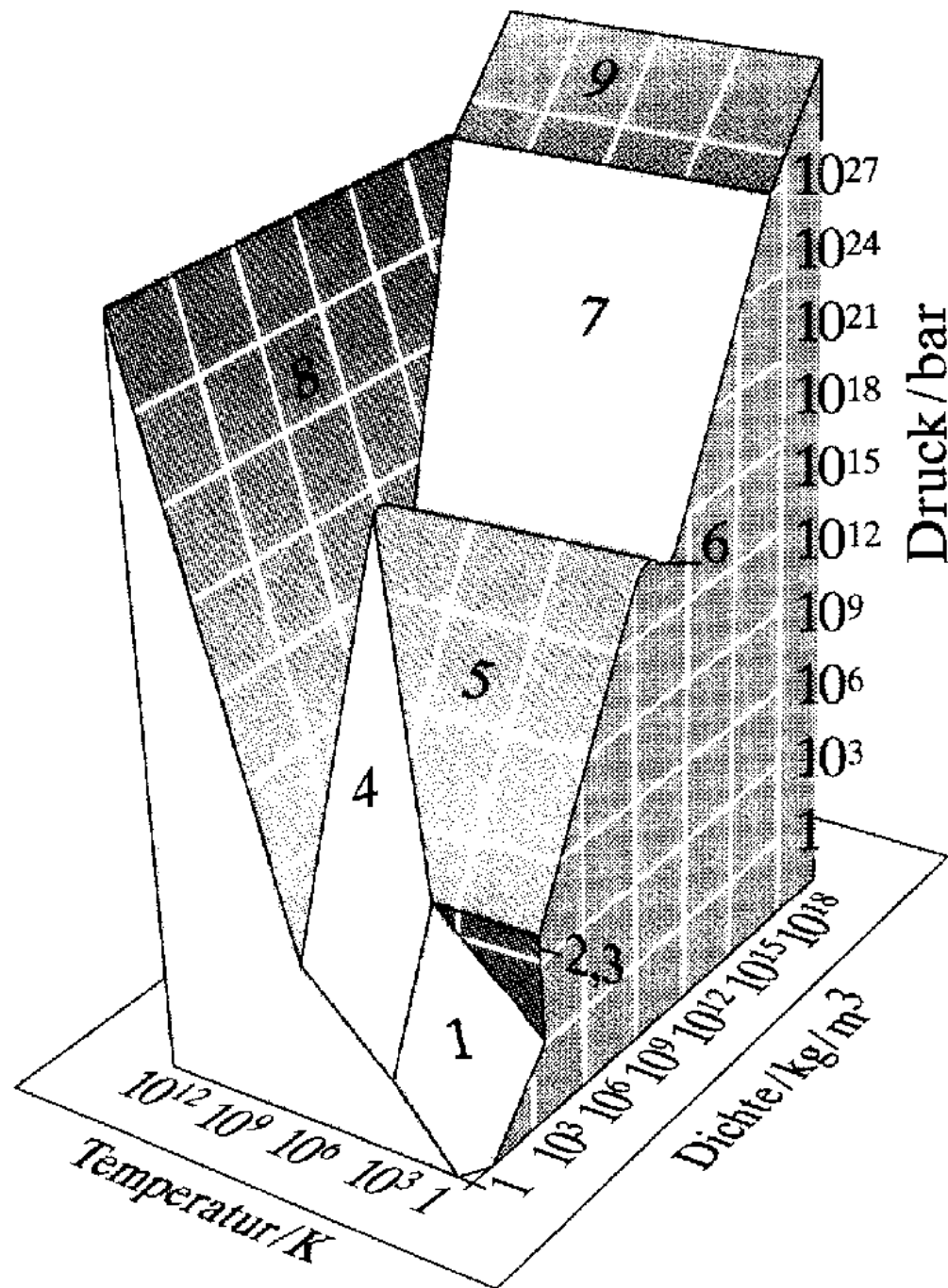
$$n\lambda = d \sin \theta$$

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

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

- 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

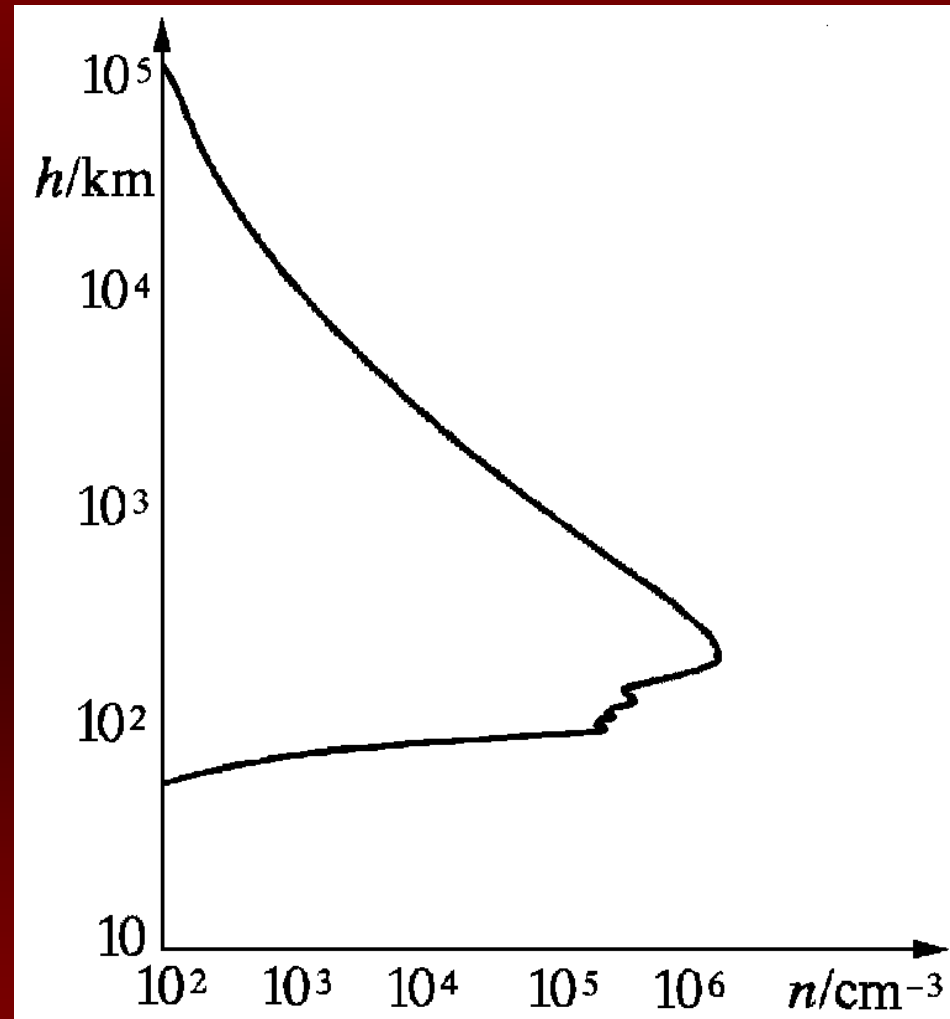
Auf Atmosphärenbestandteile O_2 , O , N_2 , NO wirken kurzwellige Anteile des Sonnenlichtes ionisierend.

→ **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