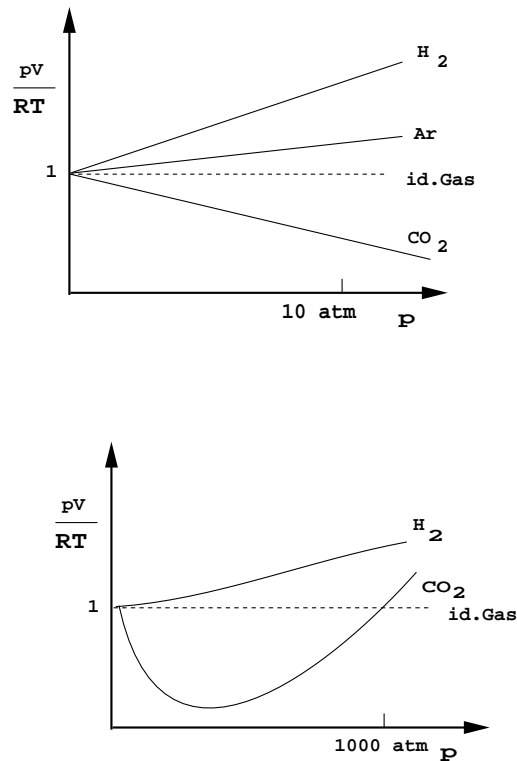


## 2 Nichtideale Systeme: Zustands- oder Phasendiagramme

### 2.1 Zustandsgleichungen in der Gasphase

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen herrschen zwischen allen Teilchen. Deshalb gibt es im Gaszustand Abweichungen von den idealen Gasgesetzen. Diese sind verschieden für kleine und größere Druckbereiche:



**Abb. 2.1** Kompressibilitätsfaktor realer Gase - kleine und größere Druckbereiche, ( $n=1$  mol)

Abweichungen vom Idealgasverhalten werden in speziellen Zustandsgleichungen beschrieben: Man definiert als Kompressibilitätsfaktor (Realgasfaktor)  $Z$

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (1)$$

Für reale Gase gibt es positive und negative Abweichungen vom idealen Wert  $Z = 1$  des Kompressibilitätsfaktors

- Ideale Gasgleichung

$$pV = nRT \quad (2)$$

- Reale Gase -Virialgleichungen:

$$pV = nRT + nB(T)p + nC(T)p^2 + \dots \quad (3)$$

- Darstellung des Realgasfaktors  $Z$ :

$$Z = \frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B(T)}{RT}p + \frac{C(T)}{RT}p^2 + \dots \quad (4)$$

- Van der Waals' sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (5)$$

- Berthelot'sche Zustandsgleichung

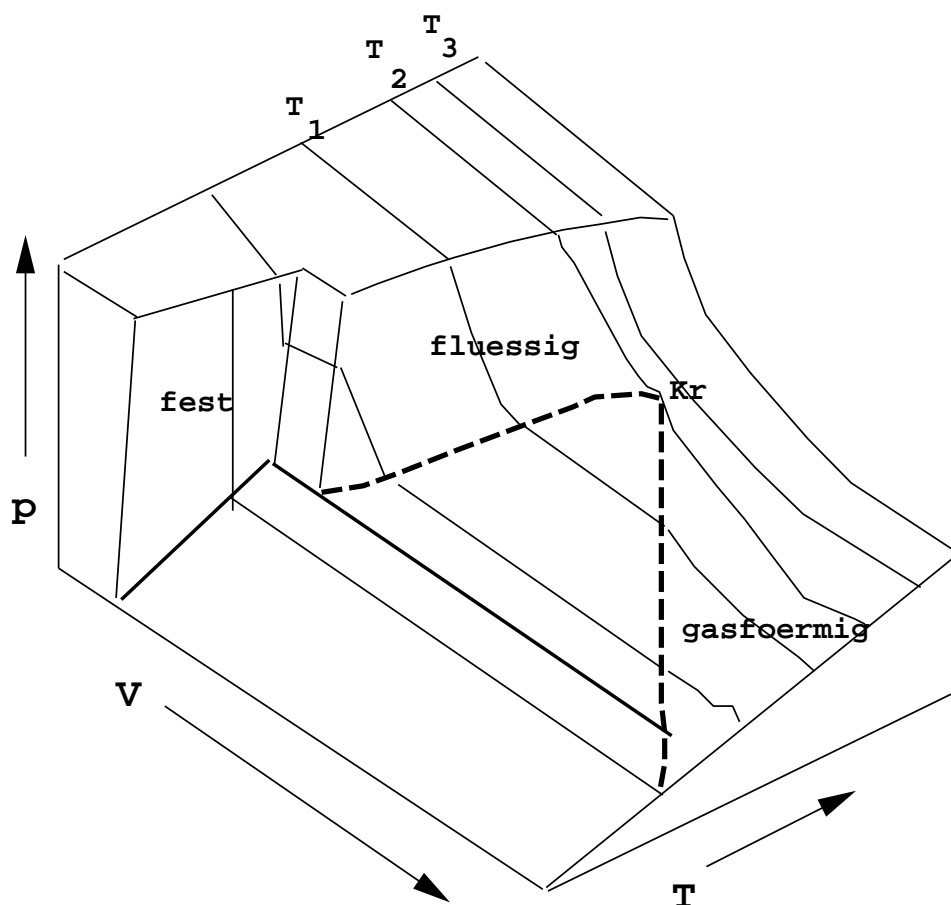
$$\left(p + \frac{n^2 A}{V^2 T}\right) (V - nb) = nRT \quad (6)$$

- weitere Gleichungen von Diterici, Tamman, Redlich - Kwong u.a.

## 2.2 Aggregatzustände und Phasenübergänge

Bei größeren Abweichungen vom idealen Gaszustand, entstehen abhängig von  $p, T$  neue Aggregatzustände, die in einem Phasenübergang erreicht werden. Dabei ändern sich bestimmte Parameter des Systems qualitativ oder quantitativ.

Bereiche, in denen verschiedene Aggregatzustände vorliegen, kennzeichnet man durch Zustands- oder Phasendiagramme. Im  $(p, V, T)$ -Raum gibt ein Zustandsdiagramm die Lage der durch Zustandsgleichungen  $F(p, V, T) = 0$  beschriebenen Flächen an, in denen Gleichgewichtszustände einer Verbindung oder eines Elements existieren.



**Abb. 2.2** Zustandsdiagramm eines einfachen thermodynamischen Systems

Projektionen auf die  $(p, T)$ -,  $(p, V)$ - und  $(V, T)$ -Ebene sind möglich. Betrachtet man  $p$  und  $T$  als unabhängige Zustandsvariable, so hängt bei konstanter Substanzmenge von der Wahl von  $p$

und  $T$  die Anzahl der auftretenden Phasen ab .

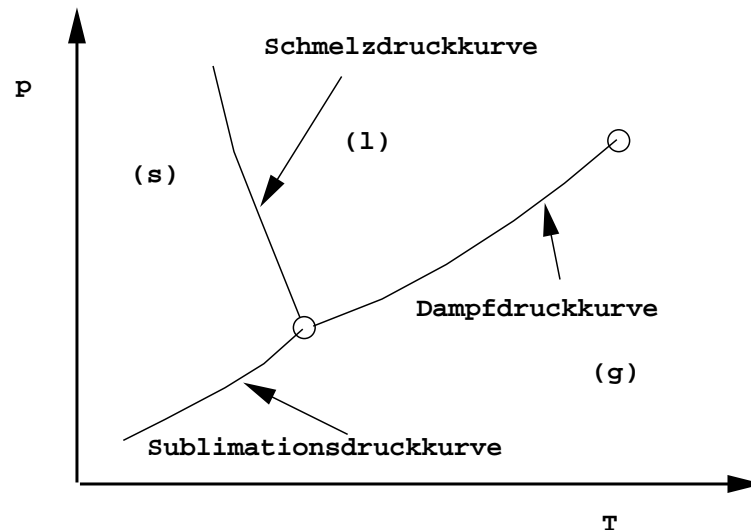
Aggregatzustände:

- gasförmig (g):  
nur eine Phase möglich
- flüssig (l):  
nur eine Phase möglich (Ausnahme: He bei 4 K)
- fest (s) :  
mehrere Phasen unterschiedlicher Struktur sind möglich
  - bei Elementen: Allotropie  
Beispiele: C (Graphit, Diamant), S (rhomb.,monoklin)
  - Verbindungen: Polymorphie  
Beispiel:  $H_2O$  (Eis I,II,..)

### Freiheitsgrade

Die Zahl der frei wählbaren Zustandsvariablen in einem Existenzgebiet heißt Anzahl  $f$  der Freiheitsgrade des Systems. Für ein Reinstoffsystem kann  $f=2,1,0$  sein.

### Darstellung von Phasen in einem (p,T)-Diagramm



**Abb. 2.3**  $p, T$  - Projektion eines Zustandsdiagramms

- Bivarianzgebiet ( $f=2$ ): Existenzgebiet von nur einer Phase;  $p, T$  sind frei wählbar, keine Phasenumwandlung
- Univarianzgebiet ( $f=1$ ): Koexistenzkurve von zwei Phasen:  $p=p(T)$

- Dampfdruckkurve (g-l): Zu einer gegebenen Temperatur gibt es einen bestimmten Druck, den Sättigungsdampfdruck, bei dem Gleichgewicht zwischen Verdampfung und Kondensation herrscht. Bei hohen Dampfdrücken hat der Dampf die gleiche Dichte wie die Flüssigkeit, und oberhalb des kritischen Punktes ( Druckes  $p_k$ , Temperatur  $T_k$  ) verschwindet der Unterschied zwischen flüssiger und Gasphase. An dieser Stelle endet die beim Tripelpunkt ( Druck  $p_t$ , Temperatur  $T_t$  ) beginnende Dampfdruckkurve.
  - Sublimationsdruckkurve (g-s): beginnend beim Nullpunkt ( $T = 0, p = 0$ ), endend im Tripelpunkt.
  - Schmelzdruckkurve (s-l): beginnend beim Tripelpunkt, kein kritischer Punkt.
- Nonvarianzgebiet ( $f=0$ ): Koexistenzpunkt von drei Phasen - Tripelpunkt (l-s-g)

Im Bivarianzgebiet: ( $f=2$ ) gelten Zustandsgleichungen, in denen z.B.  $p$  und  $T$  frei wählbar sind. Dann ist das Volumen eindeutig bestimmt  $V = V(p, T)$ . Beispiel: Ideale Gasgleichung ( $n=1$  mol)

$$V(p, T) = \frac{RT}{p} \quad (7)$$

**Tab. 2.1** Beispiele für kritische Temperaturen  $T_k$  und kritische Drucke  $p_k$ :

System	$T_k$ [°C]	$p_k$ [bar]
$H_2O$	374	220.5
$CO_2$	31	73.7
$N_2$	-147	33.9
$H_2$	-240	13.0
$O_2$	-119	50.3

### 2.3 Van der Waals' sche Zustandsgleichung

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (8)$$

Darstellung für 1 mol ( $n=1$ )

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (9)$$

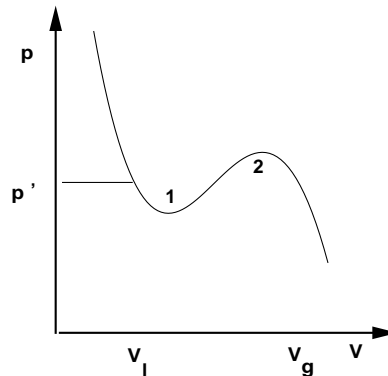
- Physikalische Diskussion - Bedeutung der Konstanten:
  - $b$  - Verminderung des zur Verfügung stehenden Volumens durch den Raumbedarf (gegenseitige Abstoßung) der Moleküle
  - $\frac{a}{V^2}$  - Verminderung des Druckes durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle.
- Mathematische Diskussion: Umformung:

$$V^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (10)$$

- Das ist eine Gleichung 3. Grades in  $V$  - d.h. zu jedem  $p$ -Wert gehören 3  $V$ -Werte.
- Sie sind reell, wenn  $b + \frac{RT}{p}$  klein ist, also bei niedrigen Temperaturen. Mit  $V_1 < V_2 < V_3$  kennzeichnet  $V_1$  die flüssige und  $V_3$  die Gasphase bei gegebenem  $p$ .
- Um  $V_2$  liegen Bereiche, in denen  $\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T > 0$ .

- Ein solches Verhalten wird nicht beobachtet.
- Vielmehr ist  $p=\text{const}$  in diesem Zweiphasenbereich. Warum?

- Phasengleichgewicht und Maxwellkonstruktion



**Abb. 2.5** Maxwell-Konstruktion - Van der Waals' sche Zustandsgleichung

Die maximale reversible mechanische Arbeit muß sowohl im Falle der van der Waals- Gleichung als auch bei realem Druck-verlauf im Zweiphasengebiet (d.h.  $p=\text{const}$ ) die gleiche sein:

$$A_{max}^{rev} = \int_{V_l}^{V_g} p dV = p'(V_g - V_l) \quad (11)$$

d.h. die Flächen (1) und (2) müssen übereinstimmen.

Die Van der Waals - Gleichung lautet nach Umformung ( $n=1$  mol):

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (12)$$

Analyse des p-V Diagramms : Einführung von kritischem Druck  $p_k$ , kritischer Temperatur  $T_k$ , kritischem Volumen  $V_k$ . Am kritischen Punkt gilt:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (13)$$

Bestimmung der kritischen Daten nach:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (15)$$

Hieraus folgen

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad ; \quad V_c = 3b \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad ; \quad \frac{p_c V_c}{T_c} = \frac{3}{8}R \quad (16)$$

sowie die Möglichkeit zur Bestimmung der VdW - Konstanten aus den kritischen Daten eines Stoffes.

**Tab. 2.2** Beispiele für Van der Waals - Konstanten

System	$\frac{a}{l^4 * atm^2 * mol^{-2}}$	$\frac{b}{cm^3 * mol^{-1}}$
He	0.034	23.7
N <sub>2</sub>	1.39	39.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.47	57.1
H <sub>2</sub> O	5.46	30.5

**Tab. 2.3** Van der Waals-Gl. für CO<sub>2</sub>, Isotherme ( $T = 40^\circ C$ ,  $n = 1 mol$ , (krit. Temperatur  $T_c = 31.01^\circ C$ ))

$\frac{p}{atm}$	$\frac{pV}{l * atm}$ (beob.)	$\frac{pV}{l * atm}$ (ber.)
1	25.57	25.60
10	24.49	24.71
50	19.00	19.75
100	6.93	8.89
200	10.50	14.10

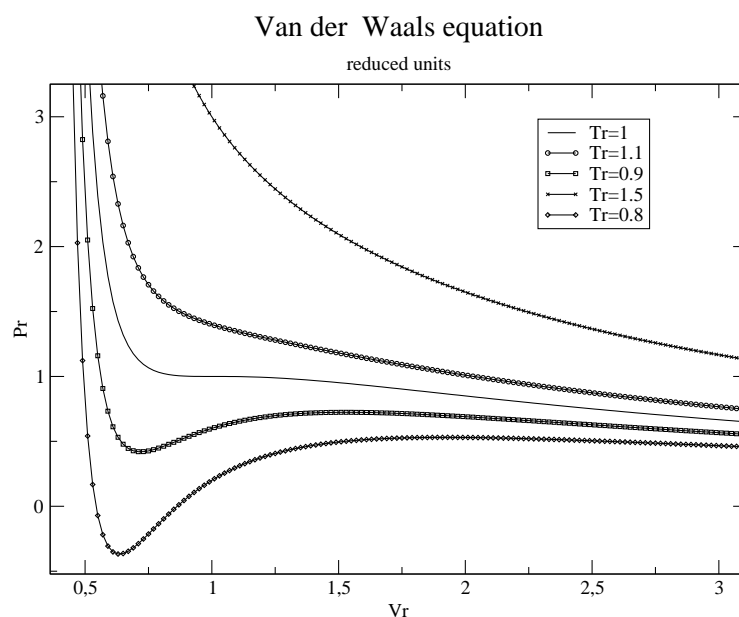
## 2.4 Theorem übereinstimmender Zustände (Nernst)

Dies ist die Darstellung von Zustandsgleichungen in reduzierten Variablen. Die Reduktion erfolgt auf die kritischen Daten.

$$V_r = f(p_r, T_r) \quad ; \quad V_r = \frac{V}{V_k} \quad ; \quad p_r = \frac{p}{p_k} \quad ; \quad T_r = \frac{T}{T_k} \quad (17)$$

Beispiel: Van der Waals Gleichung:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (18)$$



**Abb. 2.6** Van der Waals' sche Zustandsgleichung in reduzierten Variablen  $V_r$  und  $p_r$ .

$T_r = 1$  kennzeichnet die kritische Isotherme, die Koordinaten  $V_r = 1$  und  $p_r = 1$  bestimmen den kritischen Punkt.

Eine andere Darstellung für den Druck kann man in Abhängigkeit von der reduzierten Teilchendichte  $\rho_r = 1/V_r$  angeben. In ihr lautet die reduzierte Van der Waals Gleichung

$$p_r = -3\rho_r^2 + \frac{8\rho_r T_r}{3 - \rho_r} \quad ; \quad 0 \leq \rho_r < 3 \quad (19)$$

Die Relation

$$\left( \frac{\partial p_r}{\partial \rho_r} \right)_{\rho_r = \rho_{rs}} = 0 \quad (20)$$

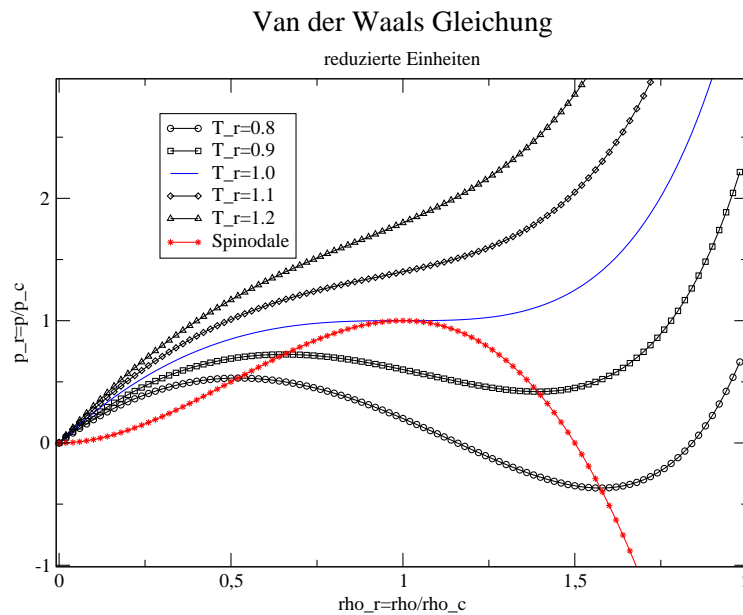
oder

$$T_{rs} = \frac{\rho_{rs}}{4} (3 - \rho_{rs})^2 \quad (21)$$

führt auf die Gleichung der Spinodalkurve in reduzierten Variablen

$$p_{rs} = 3\rho_{rs}^2 - 2\rho_{rs}^3 \quad (22)$$

Diese Kurve verbindet die Punkte, in denen die Ableitung des Druckes nach der Dichte verschwindet. In der folgenden Abbildung ist eine Darstellung der reduzierten Van der Waals Gleichung in der  $(P_r, \rho_r)$  - Abhängigkeit gegeben. Eingezeichnet ist ebenfalls die Spinodalkurve.



**Abb. 2.7** Van der Waals' sche Zustandsgleichung in reduzierten Variablen  $\rho_r$  und  $p_r$ , Spinodalkurve.