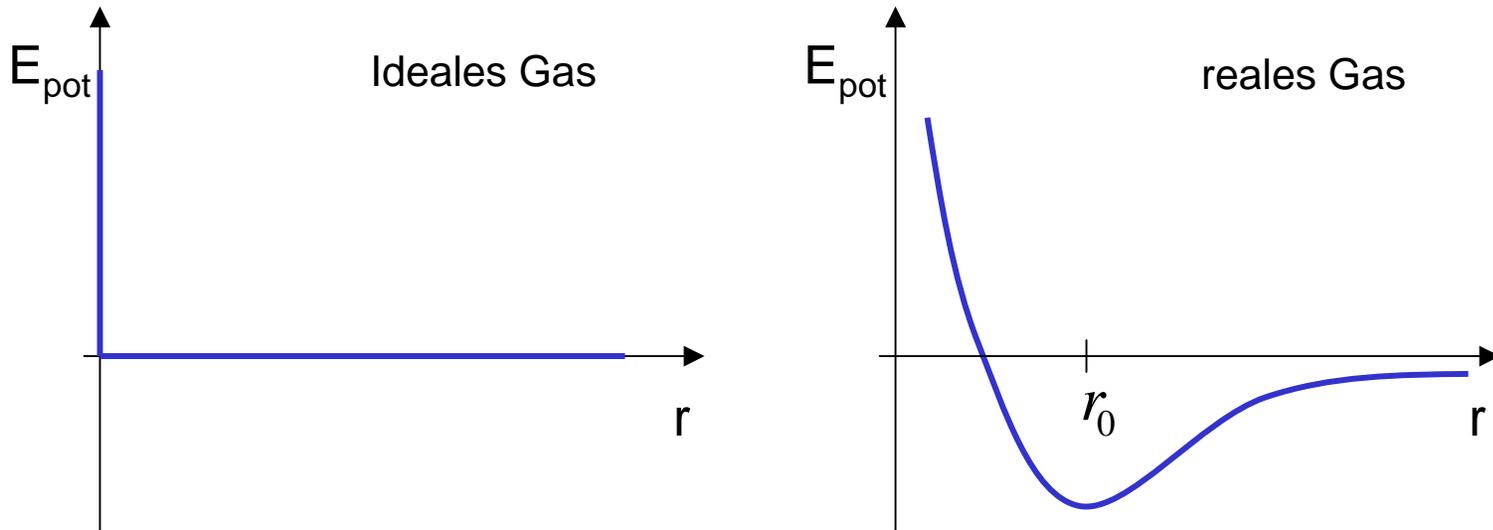


## Aggregatzustände:

Im Gegensatz zum idealen Gas bildet sich bei realen Gasen ein flüssiger und fester Aggregatzustand (Phase) aus.

Dicht benachbarte Atome üben anziehende Kräfte aufeinander aus



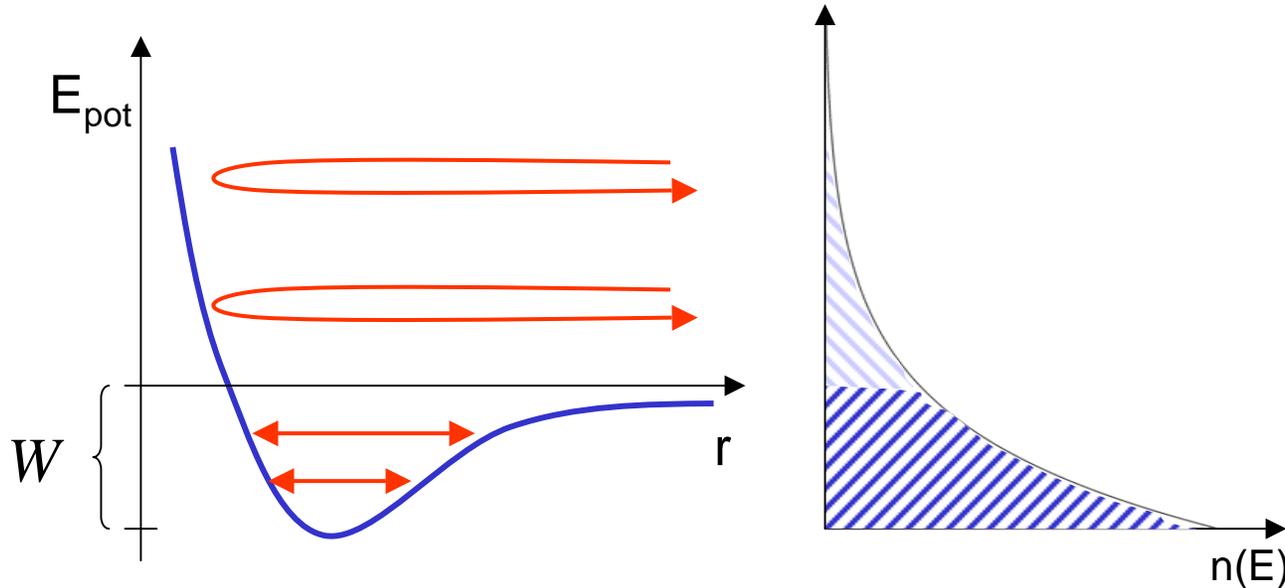
Bei kleiner kinetischer Energie binden Atome aneinander und schwingen um den mittleren Abstand  $r_0$ .

## Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf (Gas):

Die Zahl der Atome mit Energie  $E$  ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben

$$n(E) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Eine gewisse Anzahl Moleküle hat genügend Energie um die Bindungsenergie  $W$  zu überwinden



Bringt man eine Flüssigkeit in eine evakuiertes Gefäß, dann geht ein Teil der Atome in die Gasphase über.

Thermisches Gleichgewicht herrscht, wenn sich ein bestimmter Druck über der Flüssigkeit eingestellt hat → Dampfdruck.

An der Flüssigkeitsoberfläche ist im thermodynamischen Gleichgewicht das Verhältnis von gebundenen und freien Atomen durch die Boltzmann-Verteilung vorgegeben.

Vergrößert man das Volumen verringert sich die Anzahl der Gas-Atome an der Oberfläche → zusätzliche Atome müssen verdampfen.

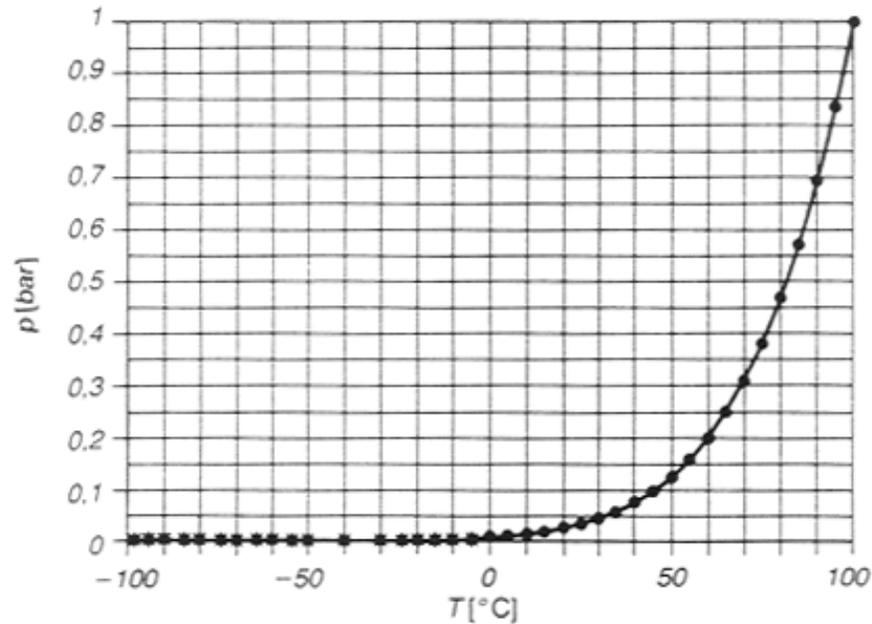
Bei Verkleinerung des Volumens → zu viele Gas-Atome → Kondensation.

Bei konstantem Druck ist die Teilchenzahldichte an der Oberfläche konstant.

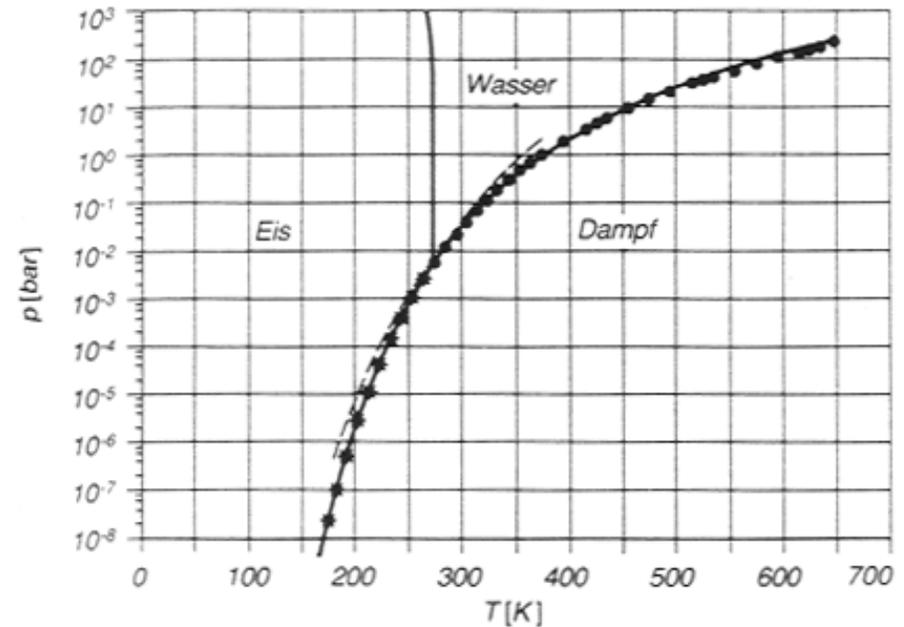
Entweichen die Atome ins Unendliche, kühlt sich die Flüssigkeit ab, da immer die schnellsten Atome entweichen.

Der Dampfdruck hängt nur von der Temperatur ab, nicht vom Volumen.  
Das Volumen bestimmt nur die Anzahl der Atome in der Gasphase.

Im  $p(T)$  Diagramm erhält man



Logarithmische Darstellung



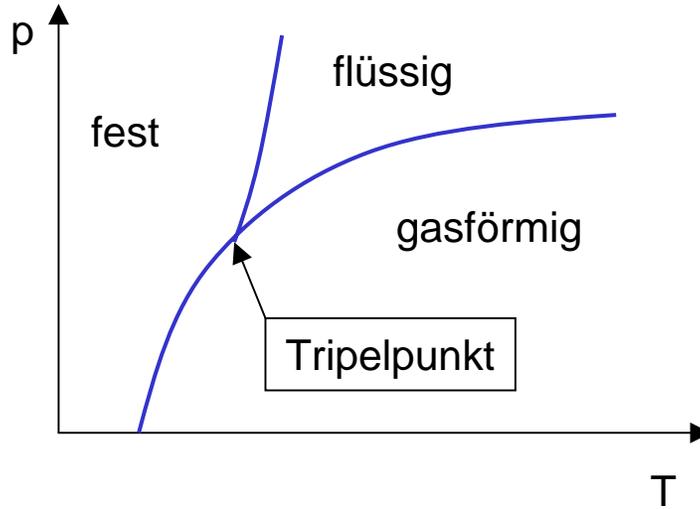
Dampfdruck als Funktion von der Temperatur (Dampfdruckkurve)

Auf der Kurve hat man Koexistenz von Gas und Flüssigkeit.

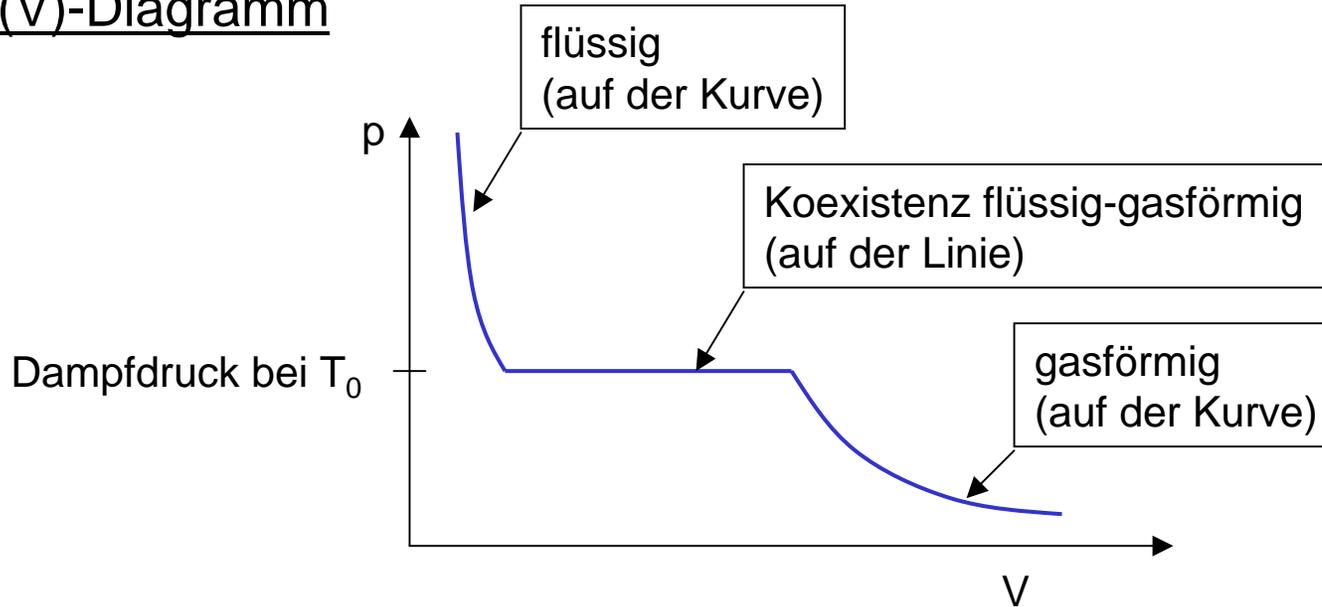
Die gesamte Darstellung nennt man Phasendiagramm

## Phasendiagramm

Es zeigt unter welchen Bedingungen welche der möglichen Phasen vorliegt.



## p(V)-Diagramm



## Luftfeuchtigkeit

Bei einer vorgegebenen Temperatur herrscht über einer Flüssigkeit ihr zugehöriger Dampfdruck.

Sind auch noch andere Gase vorhanden, spricht man von Partialdruck. Der Partialdruck des Dampfes ist im Gleichgewicht gleich dem Dampfdruck.

Der Partialdruck von Wasserdampf in der Umgebungsluft ist nicht immer im Gleichgewicht mit einer Wasseroberfläche.

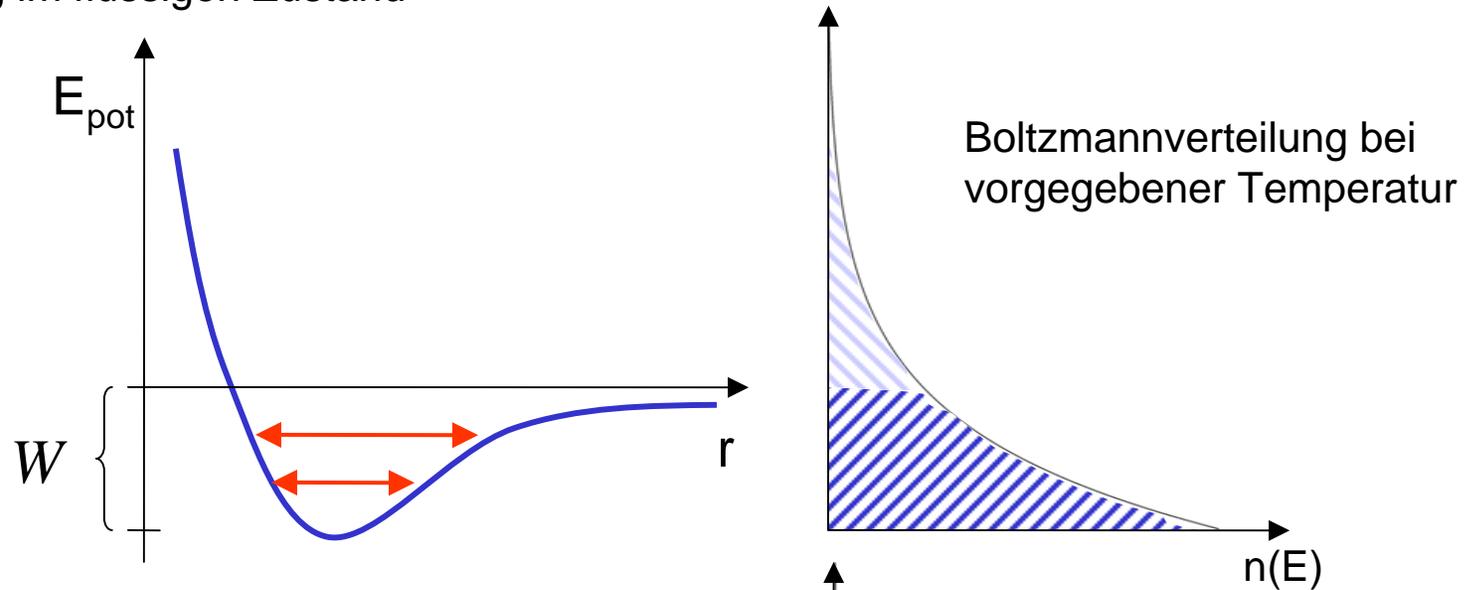
Die relative Luftfeuchtigkeit ist das Verhältnis aus dem tatsächlichen Partialdruck von Wasserdampf zum Dampfdruck von Wasser bei der vorgegebenen Temperatur.

Die Luftfeuchtigkeit ändert sich mit der Temperatur, da sich der Dampfdruck ändert.

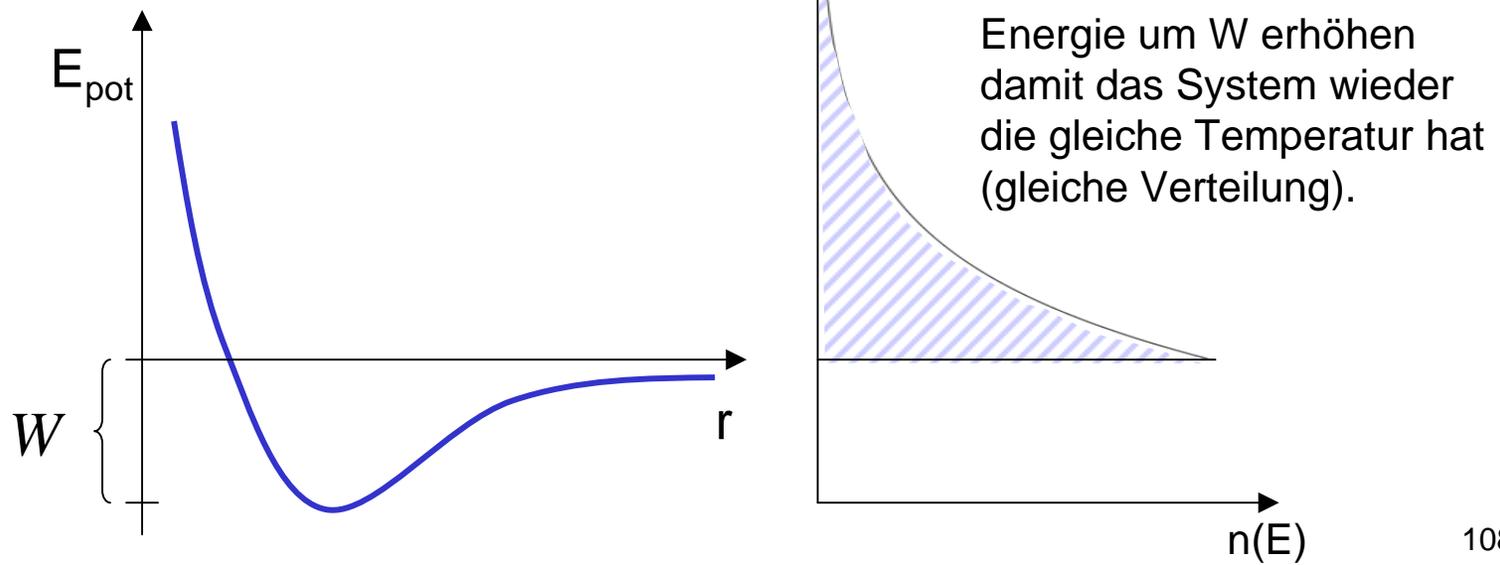
Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der die Luftfeuchtigkeit 100% wird.

# Verdampfungsenergie und Dampfdruckkurve:

Energieverteilung im flüssigen Zustand



Energieverteilung im gasförmigen Zustand (großer Abstand)



Um eine Flüssigkeit zu verdampfen muss ihr eine Verdampfungswärme zugeführt werden.

Beim Zuführen dieser Wärmemenge unter konstantem Druck erhöht sich die Temperatur nicht ( $T = \text{Siedetemperatur}$ ).

Man führt die spezifische Verdampfungswärme  $\lambda$  und die molare Verdampfungswärme  $\Lambda$  ein.

	$\lambda$ J/g	$\Lambda$ J/mol	bei Siedetemperatur K
Wasser	2253	40590	373.2
Ethanol	844	38900	351.6
Quecksilber	283	59400	630.2
Stickstoff	201	5600	77.4
Wasserstoff	466	941	20.4

## Berechnung der Dampfdruckkurve aus der Verdampfungswärme:

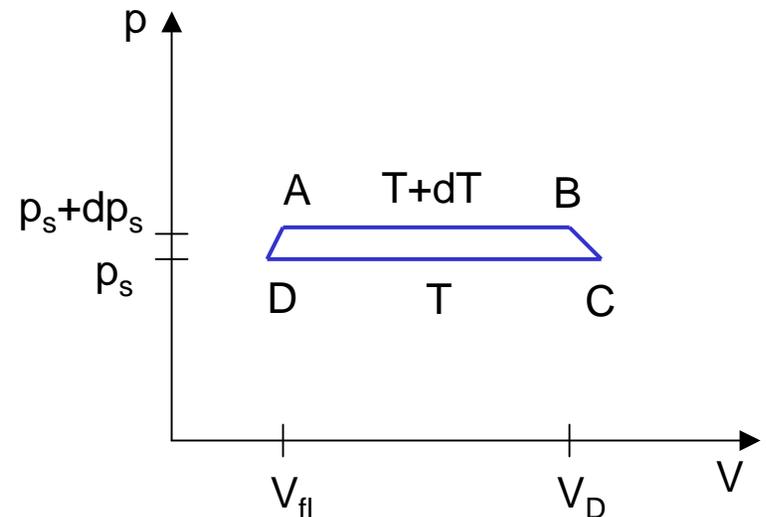
Betrachtung eines Carnot-Kreisprozesses im  $p(V)$ -Diagramm.

Auf dem Weg  $A \rightarrow B$  wird 1 mol Flüssigkeit verdampft (Isobare = Isotherme!).  
Dabei muß die Wärmemenge  $dQ_1 = \Lambda$  zugeführt werden.

$B \rightarrow C$ : adiabatische Temperaturerniedrigung, System bleibt dampfförmig.  
Bei der tieferen Temperatur ist der Dampfdruck geringer.

Auf dem Weg  $C \rightarrow D$  wird wieder ein mol Dampf kondensiert.  
Dabei wird die Wärmemenge  $dQ_2$  abgeführt.

$D \rightarrow A$ : Erwärmung der Flüssigkeit.

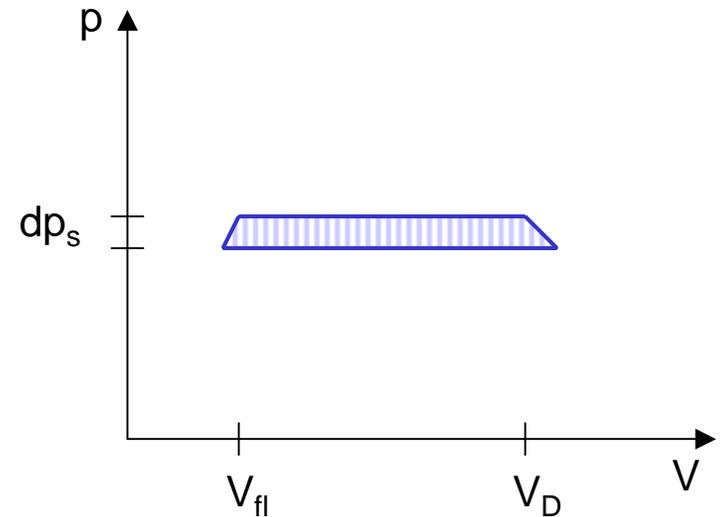


Beim Kreisprozess leistet das System die Arbeit

$$\Delta W = (V_D - V_{fl}) dp_s$$

Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{(V_D - V_{fl}) dp_s}{\Lambda}$$



Daraus folgt die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\Lambda = T \frac{dp_s}{dT} (V_D - V_{fl})$$

Die Steigung der Dampfdruckkurve ist also

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Lambda}{T(V_D - V_{fl})}$$

Ist das Volumen der Flüssigkeit klein gegen das Gasvolumen  
kann man nähern

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Lambda}{TV_D}$$

Und erhält mit der Gasgleichung (1 mol)

$$V_D = \frac{RT}{p_s}$$

Damit ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2} p_s$$

Wenn  $\Lambda$  nur wenig von der Temperatur abhängt, kann man integrieren

$$\frac{1}{p_s} dp_s = \frac{\Lambda}{RT^2} dT$$

Ausgehend von einem bekannten Wert  $p_0, T_0$  ergibt sich  $p_1, T_1$

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{1}{p_s} dp_s = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Lambda}{RT^2} dT$$

Es folgt

$$\ln p_1 - \ln p_0 = -\frac{\Lambda}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Anwenden der Exponentialfunktion liefert

$$p_1 = p_0 e^{-\frac{\Lambda}{RT_1}} e^{\frac{\Lambda}{RT_0}} \quad \text{also} \quad p_1 \propto e^{-\frac{\Lambda}{RT_1}}$$

Für das einzelne Molekül erhält man näherungsweise (  $\Lambda \cong N_A W$  )

$$p_1 \propto e^{-\frac{W}{k_B T_1}} \quad \text{In einem nicht zu großen Temperaturbereich ( } \Lambda = \text{const.)}$$

Die Verdampfungswärme ist selbst von der Temperatur abhängig.

Die Verdampfungswärme von Wasser ist 2253 J/g davon entfallen ca. 170 J/g auf die Druckarbeit und 2083 J/g auf die Bindungsenergie .

Mit steigender Temperatur sinkt die Verdampfungswärme:

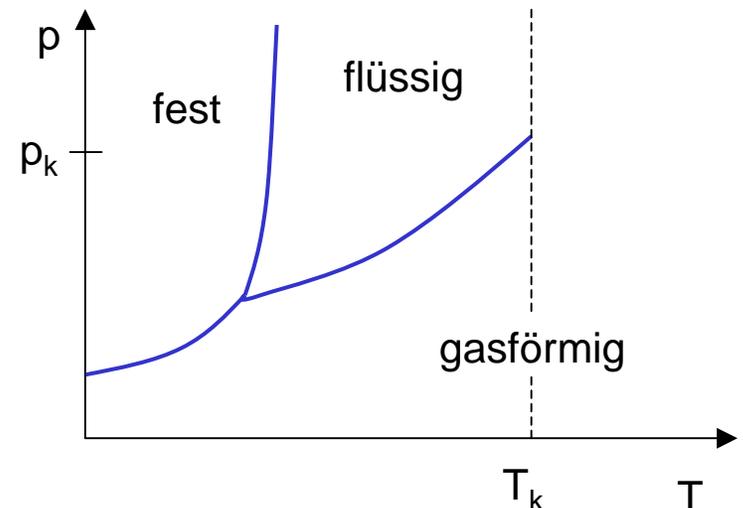
170°C    2015 J/g

254°C    614 J/g

374°C    0 J/g

Oberhalb der kritischen Temperatur (Wasser  $T_k = 374^\circ\text{C}$ ) existiert keine flüssige Phase mehr.

Bei der kritischen Temperatur herrscht der kritische Druck  $p_k$



## Fest-Flüssig

Bei der Schmelztemperatur koexistieren Festkörper und Flüssigkeit.

Beim Phasenübergang fest-flüssig nimmt das Volumen normalerweise zu.  
(Beim Wasser und bei Ge, Ga, Bi nimmt das Volumen ab. →Eis schwimmt.)

Die Schmelztemperatur ist druckabhängig, analog zur Siedetemperatur.

Man führt die spezifische Schmelzenergie  $\lambda'$   
und die molare Schmelzenergie  $\Lambda'$  ein.

Auch hier gilt die Clausius-Clapeyron-Gleichung (1 mol)

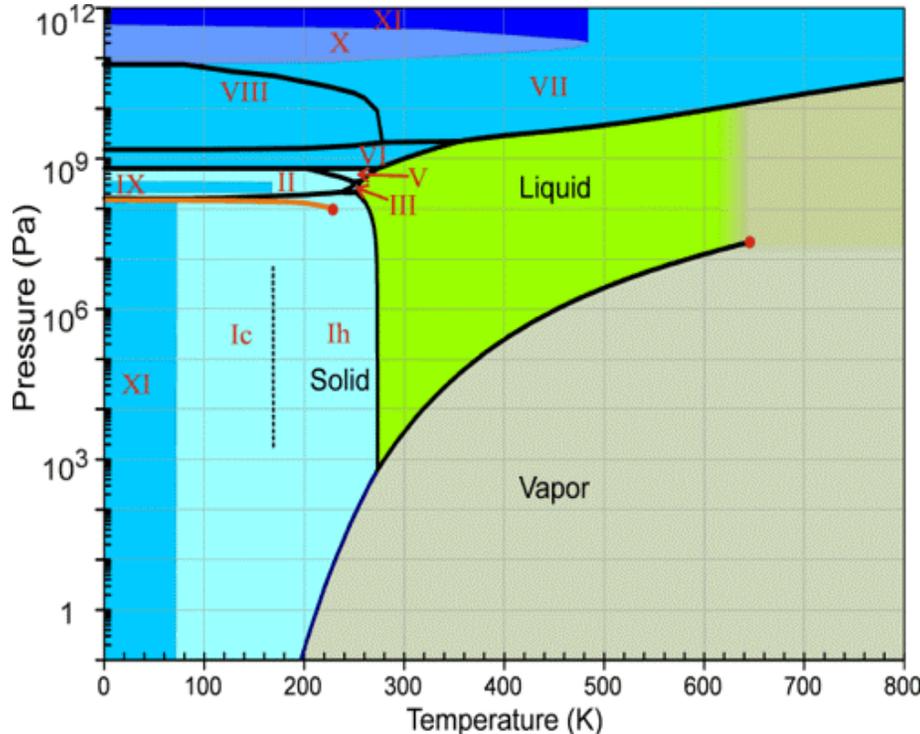
$$\Lambda' = T \frac{dp_{sch}}{dT} (V_{fl} - V_{fest})$$

Mit dem Schmelzdruck  $p_{sch}$  und den Molvolumen  $V_{fl}$  und  $V_{fest}$ .

Dampfdruckkurve und Schmelzkurve schneiden sich, da sie unterschiedliche Steigung haben. Der Schnittpunkt ist der Tripelpunkt .

Beim Wasser ist die Steigung der Schmelzkurve leicht negative, da es sich beim Gefrieren ausdehnt.  $\Delta v > 0$ ,  $dp/dT < 0$  und  $V_{fl} - V_{fest} < 0$ .

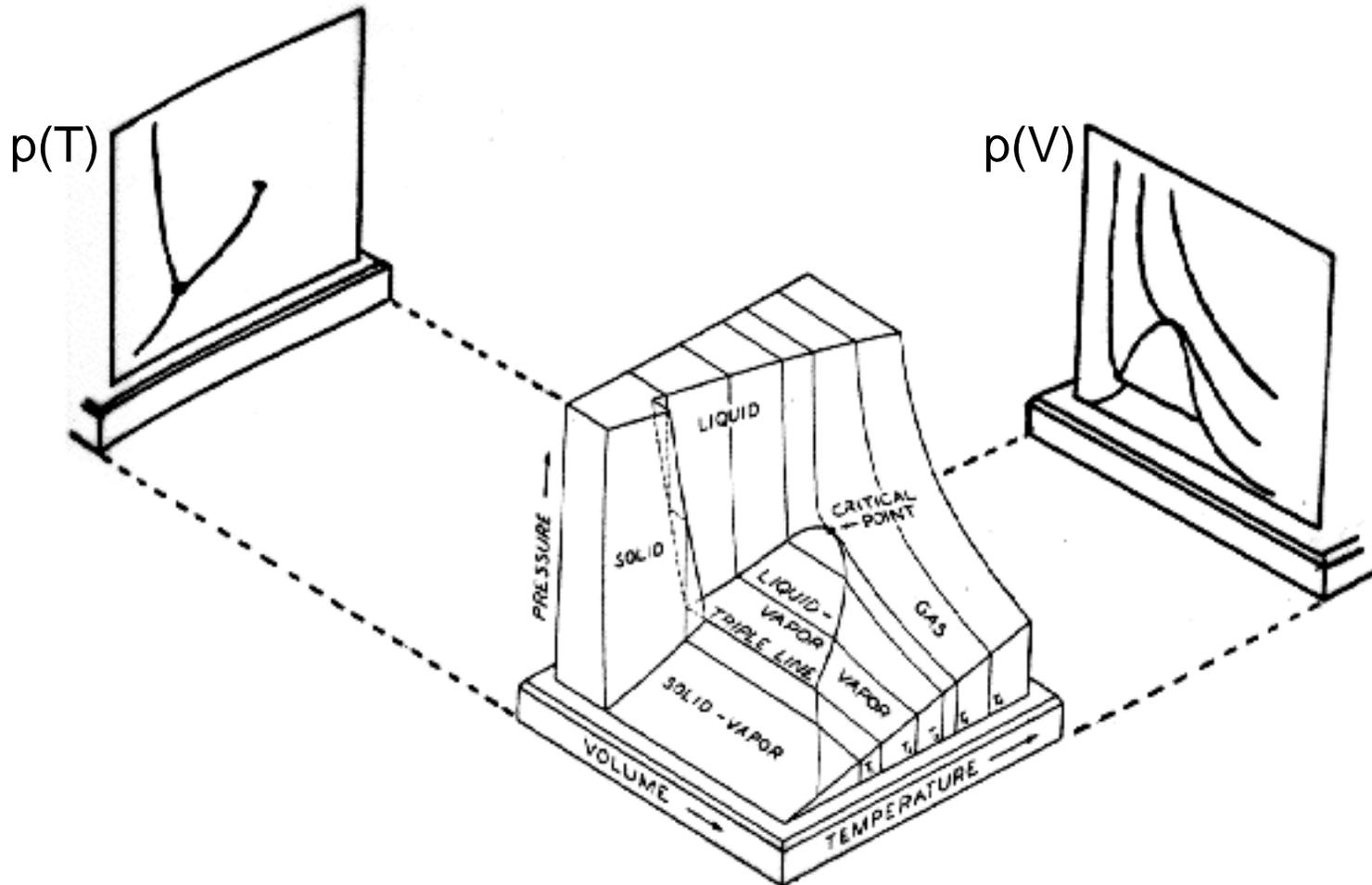
Festes Wasser kann in verschiedenen Kristallmodifikationen vorliegen  
Bei hohen Drücken treten im Phasendiagramm daher weitere Trennungslinien zwischen den verschiedenen festen Phasen auf.



Phasendiagramm von Wasser  
Phasen I – XI entsprechen unterschiedlichen Modifikationen von Eis

# Phasendiagramm von Wasser im 3-dimensionalen Zustandsdiagramm

Gekrümmte Flächen: Zustandsflächen einer einzelnen Phase  
Ebenen: Koexistenz zweier Phasen



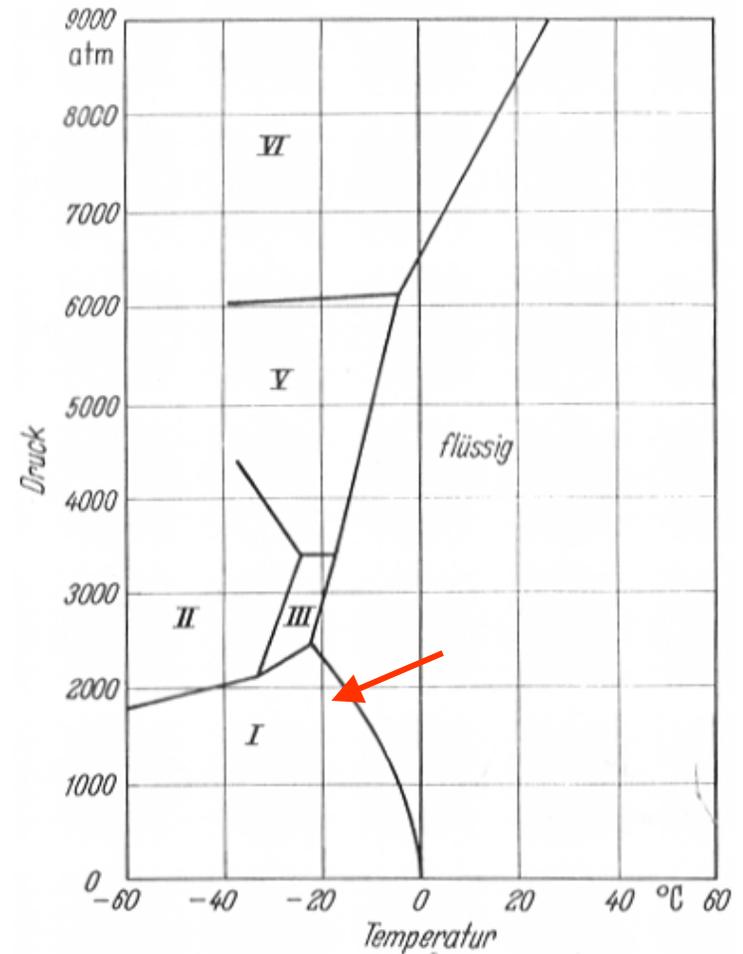
## Schmelzen von Eis unter Druck:

Mit steigendem Druck reduziert sich die Schmelztemperatur von Eis auf bis zu  $-21^{\circ}\text{C}$ . (bei 2400 bar).

Dies wird oft als Voraussetzung zum Schlittschuhfahren angesehen.

Unter einem Schlittschuh von  $1\text{mm} \times 10\text{cm}$  herrscht ein Druck von ca. 100 bar.

Das bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes nur um  $< 1^{\circ}\text{C}$ .



Die Oberfläche von Eis schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur (Faraday 1842). Im Bereich  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  ist eine zunehmend dicke Oberflächenschicht flüssig. Werden zwei Oberflächen in Kontakt gebracht frieren sie zusammen.

Dies ermöglicht Schneemänner und Schlittschuhfahren. Rep. Prog. Phys. **58**, 115 (1995)

## Van der Waals-Gleichung für reale Gase

Bei den idealen Gasen hatte man vorausgesetzt:

- 1.) Eigenvolumen ist Null
- 2.) Wechselwirkung untereinander wie Stöße von harten Kugeln.

Beide Voraussetzungen sind unrealistisch für reale Gase.

Man führt phänomenologisch Korrekturen in die ideale Gasgleichung ein:

- 1.) Das für die Bewegung zur Verfügung stehende Volumen ist kleiner

$$V' = V - b$$

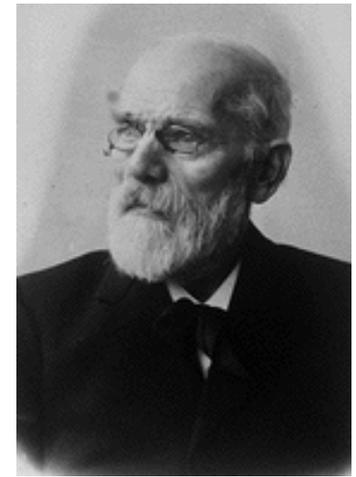
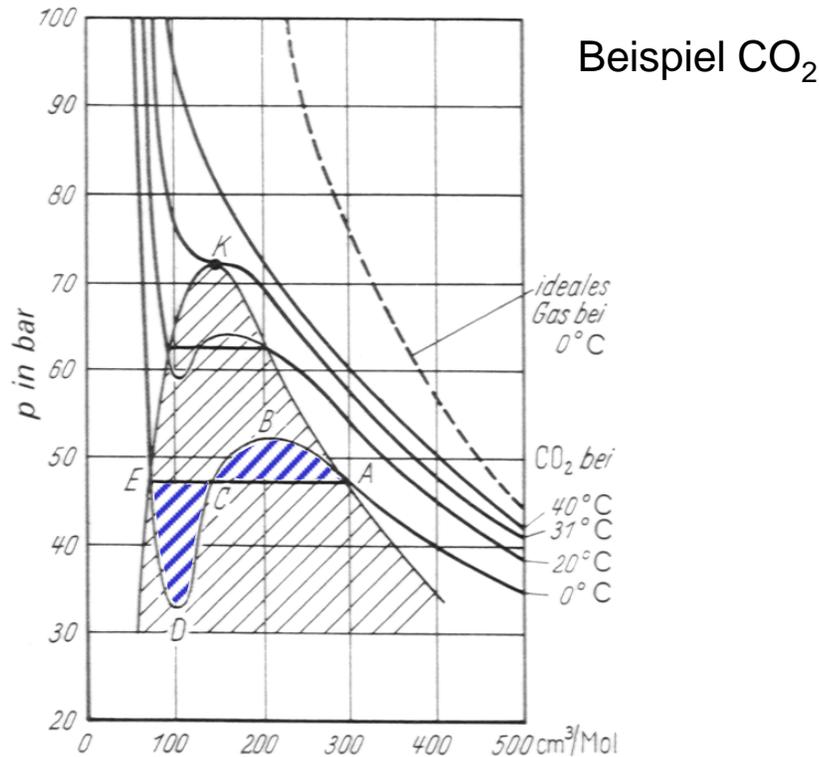
- 2.) Der Druck im Gas wird erhöht durch die Anziehungskräfte zwischen den Atomen. Die Anziehungskräfte sind abstandsabhängig, die Korrektur ist damit volumenabhängig.

Man erhält:

$$\left( p + a \frac{v^2}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

Van der Waals-Gleichung

# Van der Waals-Isothermen im p(V)-Diagramm



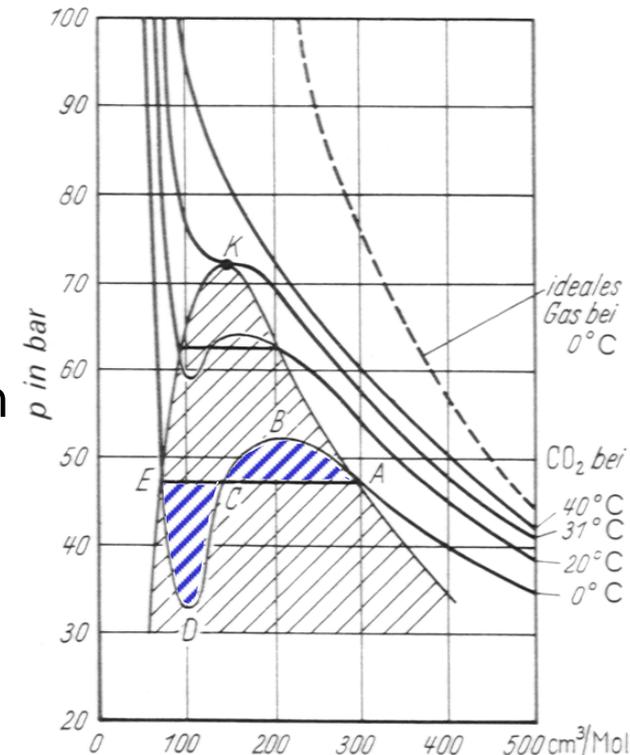
van der Waals 1837-1923

Bei großem Volumen und kleinem Druck Annäherung an ideales Gas  
Im Bereich nahe der Verflüssigung Beschreibung der realen Eigenschaften  
Bei Koexistenz Flüssigkeit-Dampf (schraffierter Bereich) wird statt der  
Van der Waals-Kurve ABCDE die Maxwell-Gerade AE verwendet.  
Fläche oberhalb und unterhalb der Maxwell-Gerade (blau) wählt man gleich.

# Ungleichgewichtszustände beim Phasenübergang

Teile der van der Waals-Gleichung im schraffierten Bereich können realisiert werden (kein thermodynamisches Gleichgewicht).

- Im Bereich AB kann Dampf übersättigt sein  
Kondensation tritt nicht ein, wegen fehlender Kondensationskeime.
- Der Dampfdruck sehr kleiner Tropfen ist höher als der einer ebenen Oberfläche.
- Im Bereich ED kann eine Flüssigkeit überhitzt sein  
Es kommt zum explosionsartigen Siedeverzug.
- Überdruck in kleinen Blasen durch Oberflächen-Spannung der Flüssigkeit:  $p = \sigma / r$
- Oberflächen vom Behälter oder kleiner Körner erleichtert die Dampfblasenbildung.



Anwendung:

*Nebelkammer:*

Ionisierende Strahlung hinterlässt eine Spur aus Ionen in der Luft.

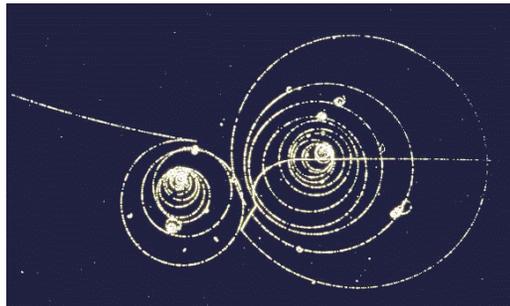
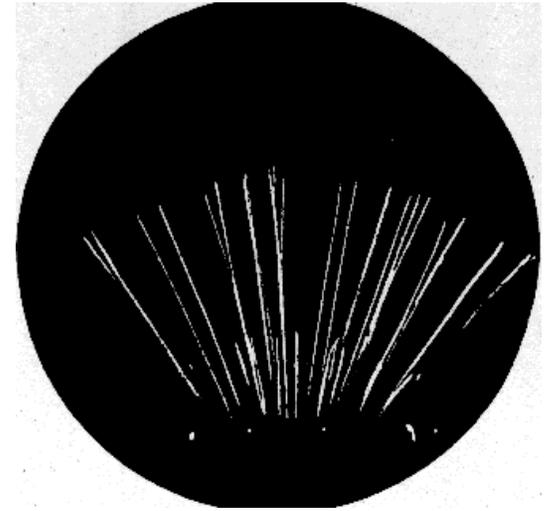
Die Ionen wirken als Kondensationskeime für Tröpfchen im übersättigten Dampf.

*Blasenkammer:*

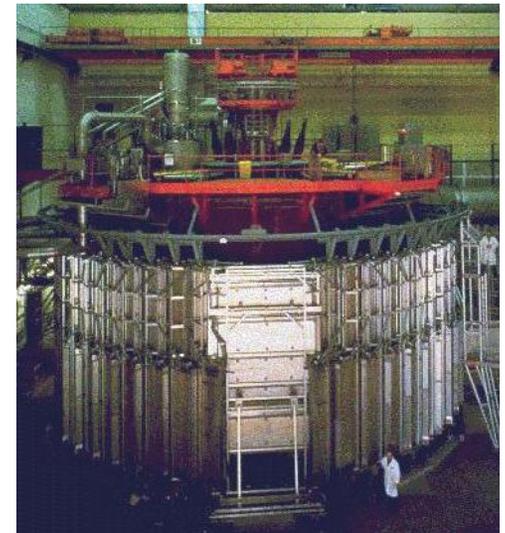
Flüssiger Wasserstoff unter Druck (5 bar) knapp unterhalb des Siedepunktes.

Bei Druckverringerung ergibt sich eine überhitzte Flüssigkeit.

Blasenbildung durch Ionen als Keime.



Spuren von Teilchen in  
Einer Blasenkammer.  
Kreisförmige Bahnen im Magnetfeld.



Ehemalige Blasenkammer am Cern