

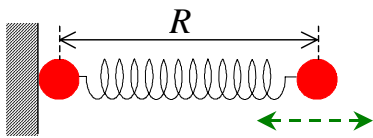
5.2 Thermische Ausdehnung (thermische Zustandsgleichung)

Praktisch alle festen, gasförmigen und flüssigen Stoffe dehnen sich bei Erwärmung bei konstantem Druck aus, vergrößern also ihr Volumen. Alle Stoffe lassen sich unter Anwendung von Druck komprimieren (auch wenn bei Flüssigkeiten und Feststoffen meist ein sehr großer Druck erforderlich ist, um auch nur eine geringe Volumenabnahme zu bewirken). Es gibt also immer eine Beziehung zwischen den drei **Zustandsgrößen Volumen, Druck und Temperatur**. Besonders wichtig ist der durch die **Zustandsgleichung** beschriebene Zusammenhang zwischen p - V - T bei Gasen. Bei Flüssigkeiten und Feststoffen wird wegen der erwähnten geringen Kompressibilität aber oft nur der Zusammenhang zwischen Länge bzw. Volumen und Temperatur betrachtet.

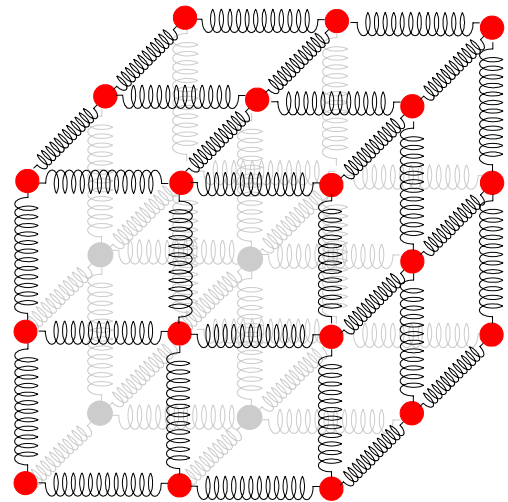
5.2.1 Thermische Ausdehnung – Festkörper

Fast¹ alle Festkörper dehnen sich bei Erwärmung aus - **warum eigentlich** ? Mit zunehmender Temperatur wächst die Energie der ungeordneten Bewegung der Atome. Bei einem Festkörper führen die Atome Schwingungen um ihre „Sollposition“ im Kristallgitter aus. Wenn die Amplitude dieser Schwingungen größer wird, so muss sich daraus noch keine Vergrößerung des mittleren Abstands zwischen den Atomen ergeben.

Federmodell:



- Atome im Kristallgitter
 - ⇒ durch elektrische Kräfte elastisch festgehalten
- Atome können um Gleichgewichtslage **schwingen**
 - ⇒ **„Wärmebewegung“**
- höhere Temperatur
 - ⇒ größere Schwingungsenergie bedeutet auch größere Schwingungsamplitude



Wenn die Bindungskräfte im Kristallgitter nun tatsächlich wie bei einer idealen Feder linear wären (Hookesches Gesetz), dann würde der mittlere Abstand \bar{R} nicht von der Temp. abhängen. Wir betrachten die potentielle Energie als Funktion des Abstands (die Kraft ergibt sich aus

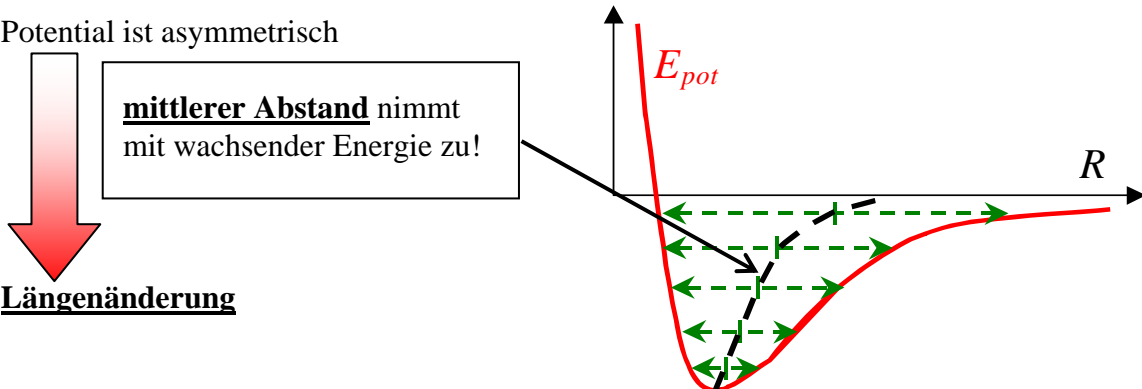
$F = -\frac{dE_{pot}}{dx}$). In der Gleichgewichtslage heben sich abstoßende und anziehende Kräfte auf, das

Potential hat ein Minimum. Bei einem linearen Kraftgesetz erhält man ein parabelförmiges, **symmetrisches** Minimum. Das wirkliche Potential zwischen zwei Atomen sieht anders aus. Die anziehende Kraft zwischen zwei Atomen verschwindet für $R \rightarrow \infty$; dagegen erhält man sehr große Abstoßung für $R \rightarrow 0$. Damit ergibt sich der skizzierte asymmetrische Potentialverlauf. Wenn die Atome nun außer der potentiellen Energie noch kinetische Energie haben, ihre Gesamtenergie also über E_{pot} liegt, dann können sie sich soweit vom Potentialminimum wegbewegen, bis die kinetische

¹ Es gibt auch Ausnahmen, z.B. zeigen gewisse Polymere, Selen oder Zink bei tiefen Temperaturen stark anisotropes Verhalten, d.h. der Längenausdehnungskoeffizient ist für die verschiedenen Richtungen unterschiedlich und teilweise negativ!

Energie durch den Anstieg der potentiellen Energie aufgebraucht ist. Man kann also am Potentialverlauf leicht die Umkehrpunkte der Schwingung ablesen.

- Potentielle Energie eines Atoms als Funktion des Abstands R
- Potential ist asymmetrisch



◆ **Längenänderung**

Aus dem Potentialverlauf ergeben sich übrigens auch weitere wichtige Werkstoffeigenschaften: elastische Konstanten (E-Modul), Zugfestigkeit (für idealen Einkristall!) und Wärmekapazität.

Die Längenänderungen sind relativ klein (selbst bei 100 K Temperaturerhöhung meist nur im Bereich 0,1 % ... 0,2 %). Ein Körper der Länge l dehnt sich bei Erwärmung um ΔT um Δl aus.

- Erwärmung um $\Delta T \Rightarrow$ Ausdehnung um Δl
- Es gilt $\Delta l \propto l$

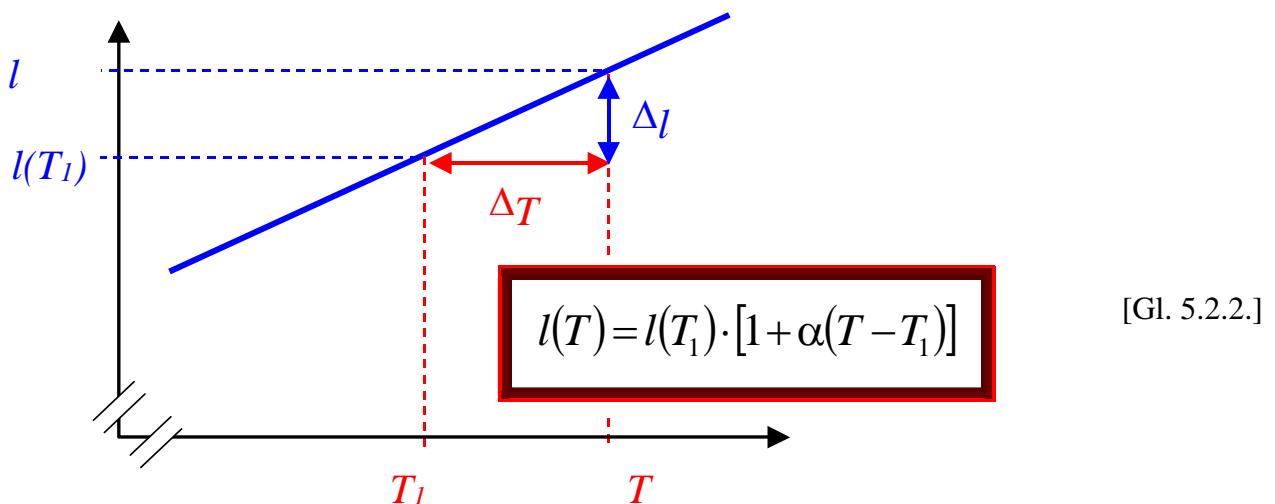
Außerdem ist die Ausdehnung in guter Näherung proportional zur Temperaturänderung :

- $\Delta l \propto \Delta T$

\Rightarrow $\frac{\Delta l}{l} = \alpha \cdot \Delta T$ [Gl. 5.2.1.]

➤ **Längenausdehnungskoeffizient α**

oder mit $\Delta T = T - T_1$; $\Delta l = l(T) - l(T_1)$



- Der Längenausdehnungskoeffizient α ist im Allgemeinen (geringfügig) von der Temperatur abhängig und wird deshalb meist als mittlerer Ausdehnungskoeffizient für einen gewissen Temperaturbereich $T_1 \dots T_2$ angegeben.

➤ Es gibt auch $\alpha < 0$!

Beispiele:

	$\alpha_0 \dots 100^\circ\text{C}$	$\alpha_0 \dots 500^\circ\text{C}$
Aluminium	$23,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$27,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Stahl C 60	$11,1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$13,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Stahl rostfrei	$16,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$18,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Invarstahl	$0,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$1,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Glas	$9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$10,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Quarzglas	$0,51 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	$0,61 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$

Rechenbeispiel: Aluminium-Stab, Länge 1 m, $\Delta T = 100 \text{ K}$
 $\Delta l = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K} \cdot 1000 \text{ mm} \cdot 100 \text{ K} = 2,38 \text{ mm}$

Invar-Legierungen, z.B. $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, sind Werkstoffe mit besonders niedriger thermischer Ausdehnung. Bei diesen Legierungen spielen magnetische Effekte eine große Rolle. Bei Temperaturerhöhung geht das Eisen von einem Zustand mit hohem magnetischen Moment und großem Gitterabstand in einen Zustand mit einem kleinen Moment und geringem Volumen über und kompensiert so die „normale“ Ausdehnung.

Glaskeramik-Werkstoffe („Ceran“, „Zerodur“) bestehen aus einer kristallinen Komponente (mit $\alpha < 0$!), die in eine Glas-Matrix ($\alpha > 0$) eingebettet ist. Durch die Kombination ergibt sich ein sehr geringer (positiver oder negativer) Ausdehnungskoeffizient von $|\alpha| < 0,1 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ bis $|\alpha| < 0,02 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$.

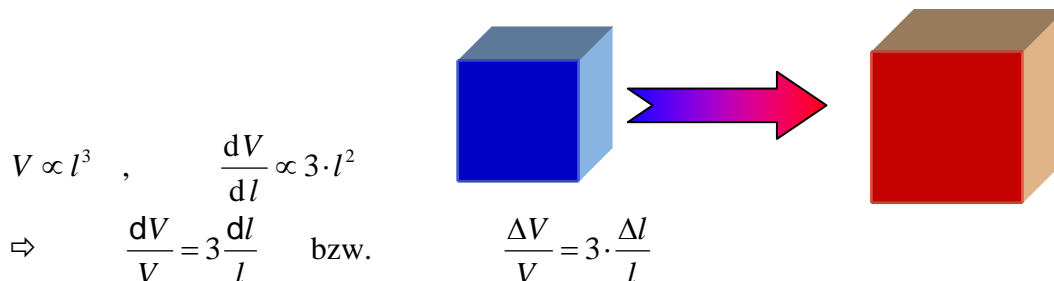
Wenn sich Länge, Breite, Höhe verändern, dann führt dies auch zu einer

➤ **Volumenänderung**,

die durch den Volumenausdehnungskoeffizienten γ beschrieben wird: $\frac{\Delta V}{V} = \gamma \cdot \Delta T$

➤ Erwärmung $\Delta T \Rightarrow$

Länge ↗, Breite ↗, Höhe ↗



➤ Volumenausdehnungskoeffizient: $\underline{\gamma = 3\alpha}$ [Gl. 5.2.3.]

➤ $\frac{\Delta V}{V} = 3\alpha \cdot \Delta T = \gamma \cdot \Delta T$ [Gl. 5.2.4.]

➤ Beispiel: Aluminium, $\alpha = 23,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$; $\gamma = 71,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$

Bemerkungen:

- Vergleichen Sie die Herleitung von $\gamma = 3\alpha$ mit der „Fehlerfortpflanzung“ (siehe Praktikum Physik)!
- Wenn der einen Längenausdehnungskoeffizient $1 \cdot \alpha$ und der Volumenausdehnungskoeffizient $\gamma = 3 \cdot \alpha$ ist, wie groß ist dann der Flächenausdehnungskoeffizient β ?
- Wird eine Bohrung bei Temperaturerhöhung kleiner oder größer?

5.2.2 Thermische Ausdehnung – Flüssigkeiten

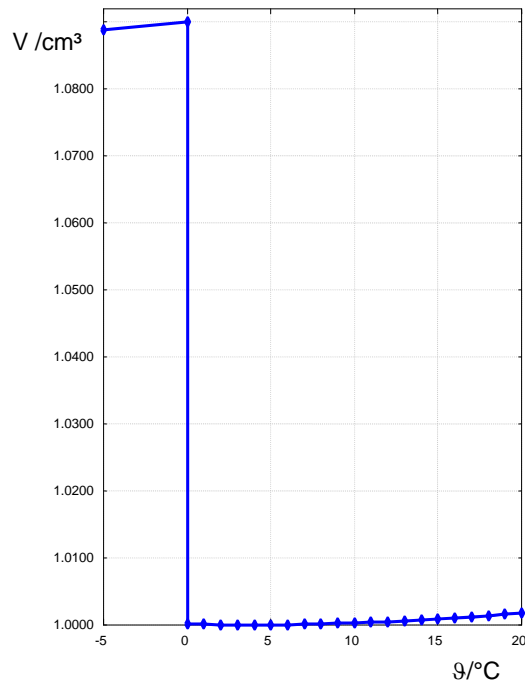
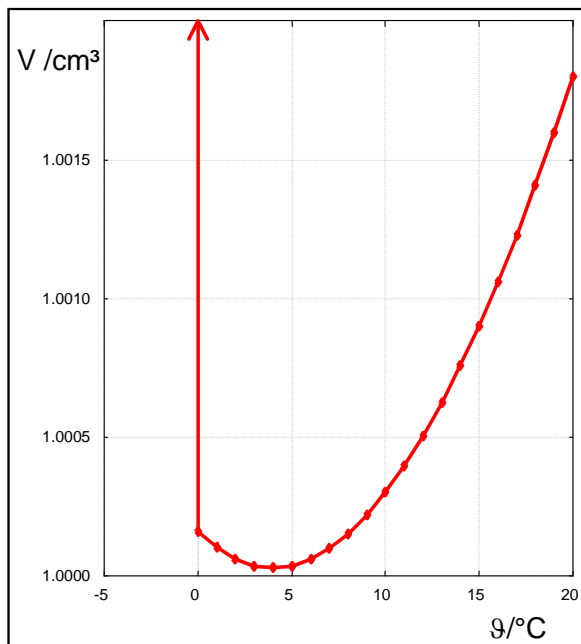
- Flüssigkeiten haben keine feste Form. Es macht deshalb keinen Sinn, einen Längenausdehnungskoeffizienten anzugeben!
- ☞ Bei Flüssigkeiten (und Gasen) wird nur die **Volumenausdehnung** betrachtet. Diese ist (wegen den geringeren Kräften zwischen den Molekülen) deutlich größer als bei Festkörpern.

	γ
Hg	$182 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
H ₂ O	$208 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Paraffinöl	$1000 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Alkohol	$1100 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$

aber : anomales Verhalten!

- Flüssigkeit dehnt sich i. Allg. stärker aus als das Gefäß!
- Autotank im Sommer nicht randvoll machen
- Temperatur-korrigierte Volumenerfassung, z.B. bei Heizöl

Volumenausdehnung bei Wasser / Eis



„Anomalie des Wassers“

- Die größte Dichte hat Wasser bei 4 °C
 - Im Bereich 0°C ... 4°C hat Wasser einen **negativen** Volumenausdehnungskoeffizienten γ ; bei Abkühlung nimmt das Volumen zu!
 - Bei 0 °C hat

1 g Wasser ein Volumen von	$V_{\text{Fl.}} = 1,00016 \text{ cm}^3$
1 g Eis dagegen	$V_{\text{Eis}} = 1,09000 \text{ cm}^3$,
$\gamma_{\text{Eis}} = 230 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$	
- ☞ Sehr große Volumenzunahme um ca. 9 % !

Zustandsgleichung

Die Gleichung $\Delta V/V = \gamma \cdot \Delta T$ beschreibt die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur. Berücksichtigt man auch die (bei Flüssigkeiten und Festkörpern allerdings sehr kleine) Abhängigkeit vom **Druck**, so erhält man eine Zustandsgleichung, d.h. einen Zusammenhang zwischen $V - T - p$, z.B. $V = V(T, p)$. Für kleine Volumenänderungen genügt es, einen linearen Zusammenhang zu betrachten, d.h. das „totale Differential“ (→ Mathe!):

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial p} dp$$

Bezieht man dies nun noch auf das Volumen V so ergibt sich

$$\frac{dV}{V} = \underbrace{\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}}_{=\gamma} dT + \underbrace{\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}}_{=-\kappa} dp .$$

Dabei ist $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ der schon bekannte Volumenausdehnungskoeffizient (γ). $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$ ist negativ (V wird mit wachsendem Druck immer kleiner!). Man definiert die **Kompressibilität** (als positive Größe) deshalb zu $\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$. Der Kehrwert heißt Kompressionsmodul K :

$$K = \frac{1}{\kappa} = \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)^{-1}$$

Geht man schließlich wieder von den Differentialen zu Differenzen über, so erhält man die Volumenveränderung, ausgehend von einem „Referenzzustand“ $\{V_0, T_0, p_0\}$ zu

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \gamma \cdot (T - T_0) - \kappa \cdot (p - p_0) \quad [\text{Gl. 5.2.5.}]$$

bzw.

$$V = V_0 \cdot [1 + \gamma \cdot (T - T_0) - \kappa \cdot (p - p_0)] \quad [\text{Gl. 5.2.6.}]$$

Beispiel: Wasser, 20°C: $\kappa = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ 1/Pa}$. Um wie viel % ändert sich die Dichte von Wasser beim Druck, der in 2000 m Wassertiefe herrscht?

Auch Festkörper sind kompressibel; der Kompressionsmodul K kann durch den E-Modul E und die Querdehnungszahl μ ausgedrückt werden: $K = \frac{1}{\kappa} = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$

5.2.3 Thermische Ausdehnung – Gase

5.2.3.1 Ideales Gas

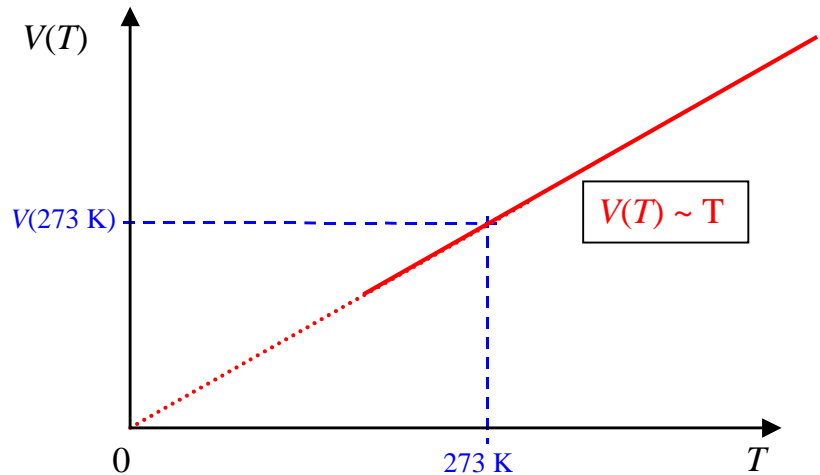
Bei allen Gasen beobachtet man (bei nicht zu großer Dichte, d.h. bei „genügend“ hoher Temperatur und niedrigem Druck) einen linearen Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur (bei konst. Druck!)

- Gay-Lussac: Konstanter Druck \Rightarrow $\frac{\text{Volumen} \sim \text{absolute Temperatur!}}{V(T) = \text{const.} \cdot T}$

Den absoluten Nullpunkt (0 K) der Temperaturskala erhält man durch Extrapolation auf $V = 0$

Ideales Gas:

- Keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander (nur Stöße!)
- Eigenvolumen der Teilchen vernachlässigbar
- $V \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$



Reales Gas (He, H₂, N₂, O₂, ...):

- Abweichung vom linearen Verhalten (bei tiefer Temperatur, großem Druck)
- Bei Abkühlung geht Volumen nicht gegen Null, sondern es tritt **Verflüssigung** ein!
- Alle realen Gase verhalten sich aber in einem eingeschränkten Temperatur-/Druckbereich guter Näherung wie ein **ideales Gas**.

Volumenausdehnungskoeffizient γ beim idealen Gas

Definition von γ über $\frac{\Delta V}{V} = \gamma \cdot \Delta T$ bzw. $\gamma(T) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$.

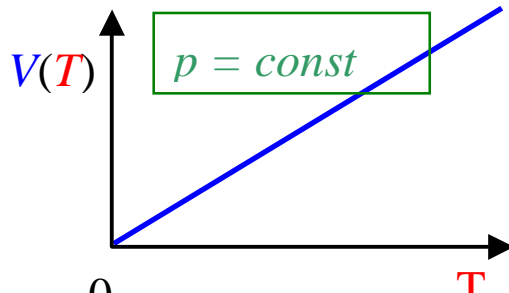
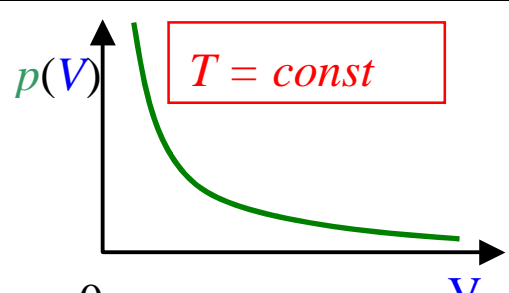
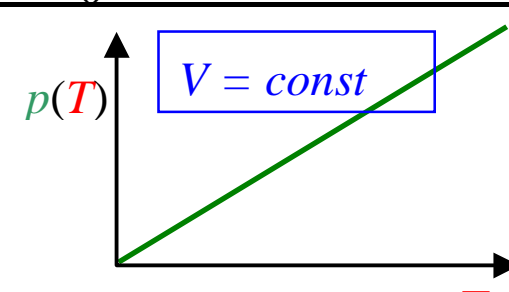
Da $V(T) = \text{const.} \cdot T \Rightarrow \gamma = \frac{\text{const.}}{\text{const.} \cdot T} = \frac{1}{T}$, $\gamma(T) = \frac{1}{T}$ [Gl. 5.2.7.]

Bsp.: γ bei 273 K $\gamma = \frac{1}{273 \text{ K}} = 3663 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$

Im Vergleich zu Flüssigkeiten bzw. Festkörpern ist der Volumenausdehnungskoeffizient γ bei Gasen also **sehr viel größer!**

Zustandsgleichung

- Die Zustandsgleichung des Gases beschreibt den Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen p , V , T ...
- Gasgesetze für ideale Gase für ① $p = const.$, ② $T = const.$, ③ $V = const.$

① J. L. Gay-Lussac (1778 - 1823) (Amontons, 1703) $V \sim T$ ($p = const.$)	 <p style="text-align: center;">$V(T)$ $p = const$</p> <p style="text-align: right;">T</p>
② R. Boyle (1627 - 1691) E. Mariotte (1620 - 1684) $p \sim 1/V$ ($T = const.$)	 <p style="text-align: center;">$p(V)$ $T = const$</p> <p style="text-align: right;">V</p>
③ J. A. C. Charles (1746 - 1823) $p \sim T$ ($V = const.$)	 <p style="text-align: center;">$p(T)$ $V = const$</p> <p style="text-align: right;">T</p>

Diese 3 Beziehungen lassen sich zusammenfassen zur ...

- **Zustandsgleichung für ideale Gase** $\frac{p \cdot V}{T} = const.$ [Gl. 5.2.8.]

☞ Die Konstante ist abhängig von der **Substanzmenge** und kann verschieden ausgedrückt werden; je nachdem; ob sie auf die Stoffmenge n (mol), die Teilchenzahl N oder die Masse m bezogen wird:

Stoffmenge n	$\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R_m$	$R_m = 8,31 \text{ J}/(\text{mol K})$ „universelle (molare) Gaskonstante “	[Gl. 5.2.9.]
Teilchenzahl N	$\frac{p \cdot V}{T} = N \cdot k$	$k = R_m / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ Boltzmann-Konstante	[Gl. 5.2.10.]
Masse m	$\frac{p \cdot V}{T} = m \cdot R_i$	$R_i = R_m / M$ „spezielle (individuelle) Gaskonstante“	[Gl. 5.2.11.]

- Nur R_i hängt von der Gasart ab! Wenn mit **m**olaren Größen gerechnet wird, dann gilt für alle idealen Gase die gleiche Konstante R_m !!!

Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gase kann man ...

- ... bei bekanntem p, V, T die Stoffmenge n oder die Masse m berechnen
(Manchmal brauchen Sie für die weitere Rechnung aber den Zahlenwert von n bzw. m nicht, da in Gleichungen der Thermodynamik oft $(n \cdot R_m)$ bzw. $(m \cdot R_i)$ auftaucht. Dann genügt es, z.B. $n \cdot R_m$ durch bekannte Zustandsgrößen p_1, V_1, T_1 auszudrücken: $n \cdot R_m = p_1 \cdot V_1 / T_1$)
- ...wenn 2 Zustandsgrößen und die Masse/Stoffmenge gegeben sind die 3. Zustandsgröße berechnen.

Beispiele:

Wie groß ist der Druck von 3 mol Luft bei 300 K in einem Gefäß mit 100 l Volumen?

Berechnen Sie das Molvolumen eines beliebigen (idealen) Gases im „Normzustand“:

$p_n = 101325 \text{ Pa}; T_n = 273,15 \text{ K}$

$n = 1 \text{ mol}, V = ?$

- ... die fehlende Größe des Endzustands berechnen, wenn bei einer Zustandsänderung vom Anfangszustand 1 und vom Endzustand 2 Größen gegeben sind:

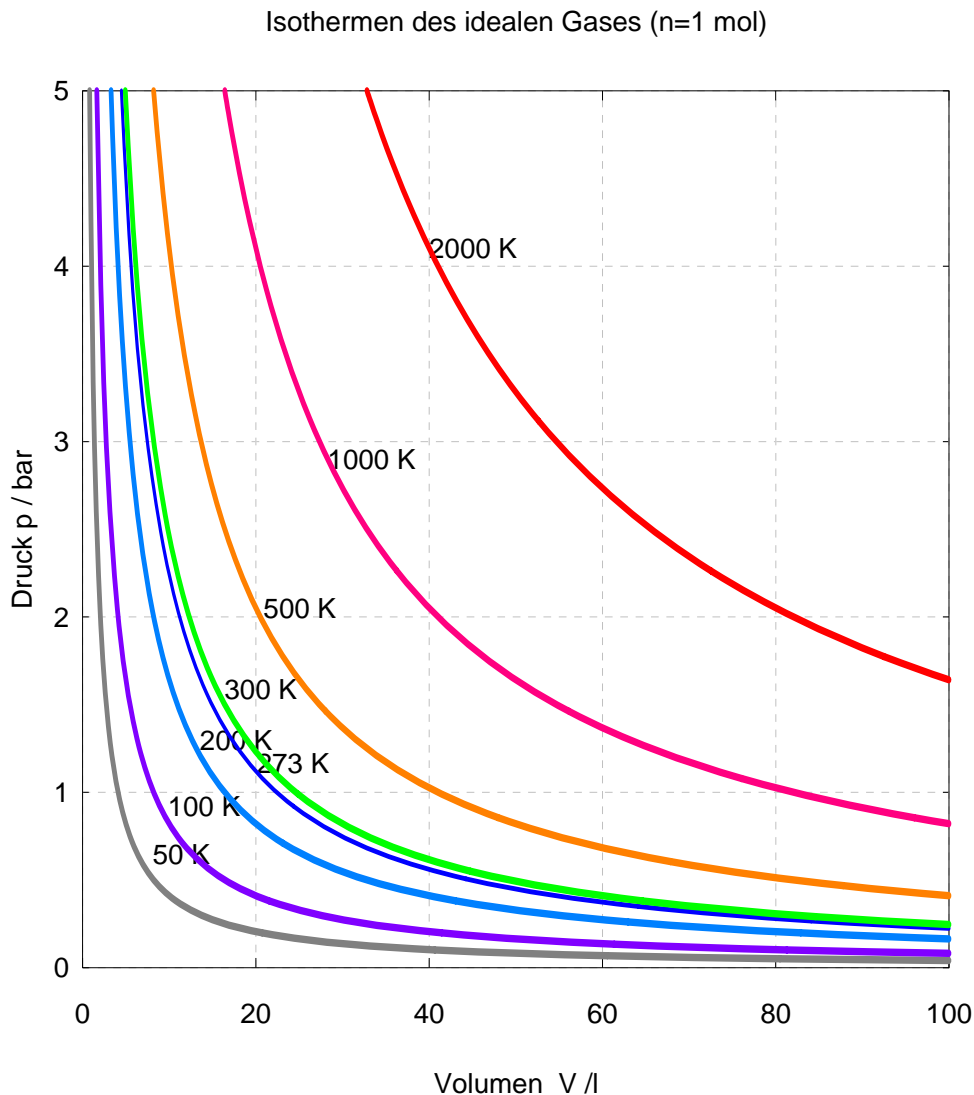
$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Beispiel:

Ein Gefäß mit $0,03 \text{ m}^3$ Volumen enthält ein Gas mit dem Druck 10^5 Pa bei 290 K . Wie groß ist der Druck, wenn die Temperatur auf 400 K erhöht wird?

Der Zusammenhang zwischen den 3 Zustandsvariablen p , V , T kann in Diagrammen dargestellt werden. Bei 2-dimensionalen Darstellungen wird eine Größe konstant gehalten und der Zusammenhang zwischen den beiden anderen als Kurve dargestellt. Wir verwenden hauptsächlich das **p - V -Diagramm**.

- Die Linien konstanter Temperatur heißen **ISOTHERMEN**.
- Die Isothermen des Idealen Gases sind im p - V -Diagramm Hyperbeln, die um so weiter vom Ursprung weg liegen, je höher die Temperatur ist.

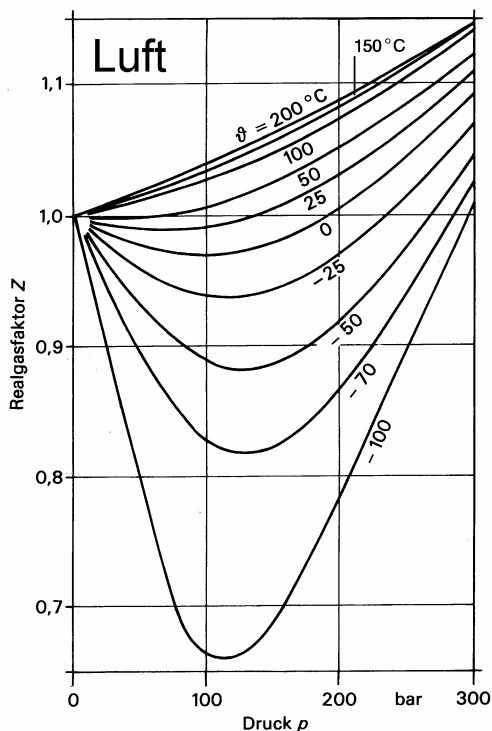


- **Jeder** Punkt im p - V -Diagramm ist ein möglicher Zustand des idealen Gases!
(Nicht nur die eingezeichneten Isothermen)
- Ein Punkt oberhalb/rechts von einer Isotherme hat eine höhere Temperatur als die Isotherme!

5.2.3.2 Reale Gase, van der Waalsche Zustandsgleichung

- **Reale Gase** weichen bei hoher Dichte oder tiefen Temperaturen vom idealen Gas ab!
- Beim idealen Gas gilt $V_{\text{id.G.}} = \frac{nR_m T}{p}$, ein reales Gas hat davon abweichend ein größeres oder kleineres Volumen V .
- Der (empirische) „**Realgasfaktor**“ Z beschreibt das Volumen des realen Gases im Verhältnis zum idealen Gas:

$$Z = \frac{V}{V_{\text{id.G.}}} = \frac{V}{\frac{nR_m T}{p}}$$



ideales Gas: $\frac{p \cdot V}{T \cdot nR_m} = 1$

reales Gas: $\frac{p \cdot V}{T \cdot nR_m} = Z$ [Gl. 5.2.12.]

Bsp.: Luft bei 75°C und 100 bar verhält sich in guter Näherung wie ein ideales Gas ($Z \approx 1$), bei -50°C und 100 bar ist das Volumen aber ca. 11 % kleiner ($Z \approx 0,89$) als das eines idealen Gases.

- **WARUM** gibt es diese Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases?

Beim idealen Gas wird nicht berücksichtigt ...

- ◆ Die gegenseitig **Anziehung** der Moleküle, diese verringert die nach außen messbaren Druck p . In der Zustandsgleichung muss deshalb p um den „Binnendruck“ vergrößert werden: $p \rightarrow p + \text{„Binnendruck“}$
- ◆ Der **Raumbedarf** der Moleküle, dadurch wird das Volumen, das für die Bewegung der Moleküle zur Verfügung steht kleiner als das Gefäßvolumen. In der Zustandsgleichung muss deshalb V um den mittleren Raumbedarf der Moleküle (das sogenannte „Kovolumen“) verringert werden: $V \rightarrow V - \text{„Kovolumen“}$

Berücksichtigt man dies, erhält man aus der Zustandsgleichung des idealen Gases die
 ⇒ „**Van der Waals Gleichung**“

Van der Waals Gleichung

Wir gehen von der Zustandsgleichung des idealen Gases für aus (Molvolumen $V_m = \frac{V}{n}$)

$$p \cdot V_m = R_m \cdot T$$

Zustandsgleichung, **ideales Gas** (für 1 Mol)

Binnendruck

(~Dichte* Anz. Stoßp.

$$\sim 1/V_m^2)$$

$$p \rightarrow p + \frac{a}{V_m^2}$$

Kovolumen

(≈ 4 * Eigenvol. der Moleküle)

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R_m \cdot T \quad \text{(Van der Waals Gleichung)}$$

[Gl. 5.2.13.]

Die van-der-Waalsschen Konstanten a , b sind empirisch bestimmte, gasspezifische Konstanten.

Kurvendiskussion der Van der Waals Gleichung:

➤ Die Isothermen im p - V -Diagramm $\Leftrightarrow p(V_m) = \frac{R_m \cdot T}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$

- unterscheiden sich bei „**hohen Temperaturen**“ nur wenig von den Isothermen des idealen Gases (Hyperbeln): $T \gg T_k$ $p(V_m) \approx \frac{R_m \cdot T}{V_m} \sim \frac{1}{V_m}$

- bei niedrigeren Temperaturen entwickelt sich langsam ein „Schulter“,

- bei der „kritischen Temperatur T_k “ haben die Isothermen einen **Wendepunkt** mit **waagerechter Tangente**, den „**kritischen Punkt K**“:

Die Daten des kritischen Punktes lassen sich aus den Parametern a , b berechnen:

$$T_k = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R_m}, \quad V_{m,k} = 3 \cdot b, \quad p_k = \frac{a}{27 \cdot b^2}$$

[Gl. 5.2.14.]

Beispiel: Für CO_2 ist $a = 0,3656 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$ und $b = 4,282 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

Berechnen Sie Molvolumen, Druck und Temperatur am kritischen Punkt **K**!

- Bei Temperaturen **unterhalb der kritischen Temperatur** ($T < T_k$) haben die Isothermen zunächst ein Druck-Minimum, dann bei größerem Volumen ein Druck-Maximum. Dazwischen steigt bei Expansion der Druck bzw. sinkt der Druck bei Kompression – was so nicht sein kann !!!!

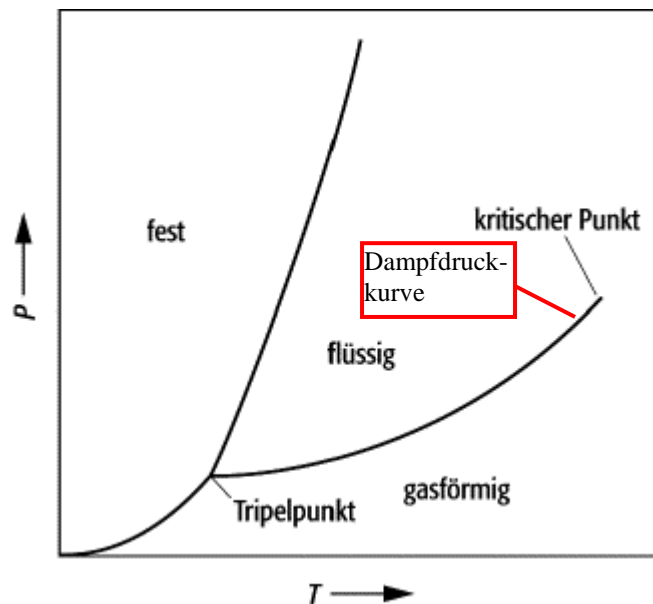
➤ **Verflüssigung:**

Ein reales Gas wird bei Kompression unterhalb der kritischen Temperatur ($T < T_k$) verflüssigt.

Wird ein reales Gas bei konstanter Temperatur (aber $T < T_k$) komprimiert, dann steigt zunächst der Druck. Bei einem bestimmten Druck (dem von T abhängigen **Dampfdruck**) setzt die Verflüssigung ein. Wird das Volumen weiter verringert, dann wird mehr und mehr Gas zu Flüssigkeit (mit größerer Dichte). Der Druck bleibt konstant, bis das gesamte Gas verflüssigt ist. Wird jetzt versucht, das Volumen weiter zu verringern, dann ist das wegen der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten nur mit sehr großem Druck möglich. Die van der Waals Gleichung beschreibt dieses Verhalten schon fast richtig. Lediglich im Bereich des Druck-Minimums/Maximums muss die Kurve durch eine waagrecht verlaufende Gerade (konstanter Druck) ersetzt werden, wobei die Fläche unter der Van-der-Waals-Kurve gleich der Fläche unter der Geraden ist (Energieerhaltung!). Links von dieser Geraden verlaufen die Van-der-Waals-Isothermen steil nach oben (geringe Kompressibilität der Flüssigkeit), da $p \rightarrow \infty$ für $V_m \rightarrow b$!

Aus der Van der Waals Gleichung ergibt sich auch, dass der **Dampfdruck** p_D (Druck, bei dem Verflüssigung bzw. umgekehrt Sieden einsetzt) stark von der Temperatur abhängig ist – bei höheren Temperaturen verläuft das waagerechte Stück der Isotherme weiter oben.

- Verflüssigung ist nur bei $T < T_k$ möglich !
Bei $T < T_k$ können Gase allein durch Druck (ohne Abkühlung) verflüssigt werden!
- Beim kritischen Punkt verschwindet der Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit. Die **Dampfdruckkurve**, die im **Phasendiagramm** flüssig und gasförmig trennt, endet am kritischen Punkt!
- Oberhalb der kritischen Temperatur ($T > T_k$) kann ein Gas nicht verflüssigt werden – auch nicht durch extrem großen Druck!



Phasendiagramm (schematisch)

Bsp.: Propan ($T_k = 370$ K) oder Butan ($T_k = 425$ K) können bei Zimmertemperatur (293 K) mit relativ geringem Druck verflüssigt werden (Dampfdruck bei 20°C: Propan $p_D = 8,36 \cdot 10^5$ Pa, Butan $p_D = 2,08 \cdot 10^5$ Pa). Stickstoff ($T_k = 126$ K) kann dagegen bei Zimmertemperatur nicht verflüssigt werden!

Van-der-Waals Zustandsgleichung CO₂

