

Ideale Gasgleichung, Gaskonstante und Zustandsgleichung

Das ideale Gasgesetz lautet

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}$$

Wählen wir $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$ dann hat 1 Mol eines Gases ein Volumen $V_0 = 22,414 \text{ l}$. Dieser Zusammenhang geht auf die Entdecker Boyle-Mariotte (1662 und 1676) und Gay-Lussac (1778-1850) zurück.

Daraus ergibt sich

$$\frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ l} / \text{mol}}{273,15 \text{ K}} = 0,082057478$$

umgeformt

$$PV = nRT$$

Darin ist $R=0,082057478 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{mol}\cdot\text{K}$. Dies ist die allgemeine Gaskonstante. n ist die Anzahl der Mole. Wenn wir atm in bar umrechnen, gilt $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$. Daraus wird $R= 0,083144739 \text{ bar}\cdot\text{l}/\text{mol}\cdot\text{K}$

Die Gaskonstante ergibt sich auch auf anderem Wege, nämlich der kinetischen Gastheorie.

Die kinetische Gastheorie

Wir betrachten einen Würfel, der mit Gas bei der Temperatur T und dem Druck P gefüllt ist. Die Moleküle werden als unendlich klein betrachtet, d.h. deren Volumen wird vernachlässigt. Des Weiteren werden Kräfte zwischen den Molekülen vernachlässigt. Es wird angenommen, dass $1/3$ aller Moleküle sich auf der x -, $1/3$ auf der y - und $1/3$ auf der z -Achse bewegen.

Trifft ein Molekülteilchen auf eine Wand, erfolgt dort ein elastischer Stoß und es wird auf die betrachtete Wand der Impuls

$$Ft = 2mv$$

übertragen. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Tatsache, dass der Impuls, d.h. sich die Flugrichtung des Teilchens nach dem Stoß umkehrt. Beim unelastischen Stoß ist dies bekanntlich nicht der Fall und das Molekülteilchen würde dann in der Wand stecken bleiben.

Die Kantenlänge des Würfels sei l , d.h. die Würfelfläche $A=l^2$ und das Volumen $V=l^3$. Die Geschwindigkeit eines Teilchens sei v . Die Zeit, die ein Teilchen von einer Wand zur gegenüberliegenden benötigt ist

$$t = \frac{l}{v}$$

Die Zeit eines Teilchens für einen Stoß an der betrachteten Wand ist jedoch doppelt so groß, da die Kantenlänge l zweimal durchflogen werden muss. Nachdem nämlich ein Teilchen gegen die betrachtete Wand gestoßen ist, muss es gegen die gegenüberliegende stoßen und dann wieder zurück, d.h. die doppelte Kantenlänge durchfliegen. Daher ist die Zeit pro Stoß an der betrachteten Wand:

$$t = \frac{2l}{v}$$

Für den Impuls I ergibt sich nun in Kombination mit der Kraft F und der Zeit t

$$F \cdot t = 2mv$$

Setzt man die Zeit t ein und löst nach der Kraft F auf, ergibt sich

$$F = \frac{2mv^2}{2l} = \frac{mv^2}{l}$$

Die kinetische Energie eines Teilchens ist

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$$

Es gilt auch

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$

Die Ableitung ergibt sich aus dem Maxwell-Boltzmann Verteilungsgesetz. Darin ist k_B die Boltzmann Konstante.

Daraus erhalten wir

$$mv^2 = 3k_B T$$

Die Kraft F wird dann

$$F = \frac{k_B T}{l}$$

Bekanntlich gilt für den Druck

$$P = \frac{F}{A}$$

Setzt man darin F und für $A = l^2$ ein, und berücksichtigen wir, $l^3 = V$ ist, dann ergibt sich

$$P = \frac{3k_B T}{l^3} = \frac{3k_B T}{V}$$

Darin ist $A \cdot l = l^3 = V$. P ist der Druck eines einzigen von drei Teilchen. Auf ein Mol bezogen, bedeutet das, dass wir den Nenner mit dem dritten Teil aller Teilchen eines Mols multiplizieren müssen. Dies geht aus der Avogadro-Zahl hervor und ist $= N_L/3$. Die Avogadro-Zahl besagt, wie viele Teilchen sich in einem Mol Gas befinden. So erhalten wir den Druck für ein Mol Gas auf jede der 6 Wände des Würfels:

$$P = \frac{3k_B N_L T}{3V} = \frac{k_B N_L T}{V} = \frac{RT}{V}$$

Falls die Molmenge ungleich 1 ist, gilt mit $n = \text{Molmenge}$:

$$PV = nRT$$

Mit ist $R = k_B \cdot N_L$

Die Boltzmann-Konstante $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und die Avogadro-Zahl $N_L = 6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Die Werte wurden Tipler: Physik, Spektrum Verlag, 6. Auflage 2009, S: 1560 entnommen.

Damit erhalten wir $R = 8,314472673 \text{ J/K.mol}$

Da $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa.m}^3$ und $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l}$ ist, gilt auch

$$R = 8,314472673 \text{ Pa.m}^3/\text{K.mol} = R = 0,08314472673 \text{ bar.l/K.mol}$$

Dieser Wert stimmt mit der o.g. Gaskonstante gut überein.

Die reale Gasgleichung

Die einfachste reale Gasgleichung ist die nach van der Waals.

Man geht von dem Energie-Ansatz aus

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

d.h. die Gesamtenergie ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie.

Für die kinetische Energie kann man

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2}$$

setzen. Für 1 Mol erhält man wie beim idealen Gasgesetz

$$E_{kin} = RT$$

Und für die potentielle Energie gilt in erster Näherung der einfache Ansatz

$$E_{pot} = -a \cdot C$$

Darin ist C die Konzentration, die für 1 Mol wie folgt definiert ist

$$C = \frac{1}{V}$$

Damit wird

$$E_{pot} = \frac{a}{V}$$

$$pV = RT - \frac{a}{V}$$

Nach p aufgelöst ergibt sich

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

Führt man das Eigenvolumen b der Teilchen in die kinetische Energie ein

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

Damit erhält man die van der Waals'sche Gleichung

Im 2. Term ist das Eigenvolumen vernachlässigt. Ansonsten würde van der Waals'sche Gleichung wie folgt lauten

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

In den Weiterentwicklungen wie z.B. Redlich Kwong usw. findet man das Eigenvolumen b im 2. Term wieder, interessanterweise positiv.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)}$$

Die van der Waals'sche Gleichung beschreibt immerhin den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand. Viele thermodynamische Funktionen wie Verdampfungswärme, Fugazitätskoeffizient, Cp, Dichte usw. lassen sich mit der van der Waals Gleichung berechnen. Der kritische Zustand mit seiner horizontalen Wendetangente wird gut wiedergegeben. Das begründet sich darin, dass die Parameter a und b aus den kritischen Daten ermittelt werden.

Die Vereinfachungen der van der Waals'schen Gleichungen sind zugleich deren Schwachstellen. Und das sind die Koeffizienten a und b. Mit dem Eigenvolumen b unterstellt man, dass die Moleküle hart und unelastisch sind, was sich insbesondere bei hoher Dichte und im Flüssigbereich nachteilig auswirkt. Mit der Konstanten a unterstellt man, dass die Wechselwirkungskräfte konstant sind, was sich im selben Bereich ähnlich nachteilig auswirkt. Die Koeffizienten werden aus den kritischen Daten berechnet. Dort ist die Gleichung für viele Anwendungen noch genau genug, jedoch umso ungenauer je weiter man mit dem Druck vom kritischen Druck entfernt ist. Dies ist in der Verfahrenstechnik

jedoch sehr häufig der Fall. Obwohl es 3 kritische Daten gibt, nämlich Druck, Volumen und Temperatur, aber nur 2 Koeffizienten, erfolgt die Anpassung meist nur an der kritischen Temperatur und am kritischen Druck. Es findet also keine Korrelation aller 3 kritischen Werte statt.

Eine Verbesserung stellt die Einführung des azentrischen Faktors dar. So ergeben sich die Zustandsgleichungen nach Soave-Redlich-Kwong oder Peng-Robinson.

Dieser azentrische Faktor ist wie folgt definiert (mit P_s = Sättigungsdampfdruck bei $T_r = 0,7$):

$$\omega = -\log_{10} \left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0,7} - 1$$

Darin bedeutet T_r = reduzierte Temperatur (Index c = kritisch), d.h.

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

In der Praxis wird die van der Waals Gleichung nicht benutzt. Jedoch ist sie für theoretische einfache Betrachtungen gut geeignet.

Potentielle Energie

Wir können aus der van der Waals Gleichung versuchen, die potentielle Energie

$$E_{pot} = \frac{a}{V}$$

zu berechnen.

Dies soll am Beispiel Methan abgeleitet werden. Die kritische Dichte von Methan beträgt 172 kg/m^3 bei -150°C beträgt die Dichte des flüssigen Methans 409 kg/m^3 [VDI-Wärmeatlas]. Dieser Wert ist der niedrigste, der im VDI-Wärmeatlas verfügbar war. Bei höherer Temperatur wird die Dichte deutlich geringer. Das Molgewicht beträgt 16 kg/kmol . Damit wird das Molvolumen des flüssigen Methans $V = 0,0391 \text{ m}^3/\text{kmol}$. Mit $a = 2,253 \cdot 1,01325 \cdot 10^5 \text{ m}^6\text{Pa}/\text{kmol}^2$

$= 2,2829 \cdot 10^5 \text{ m}^6\text{Pa}/\text{kmol}^2$ erhält man $E_{pot} = 5,838 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kmol}$.

Die potentielle Energie ist auf einen Idealgaszustand bezogen. Dort wird sie als μ definiert. Wenn wir hier von der Flüssigphase ausgehen, bedeutet das, dass die potentielle Energie der Verdampfungsenergie gleich oder zumindest ähnlich sein sollte. Diese beträgt für Methan 510 kJ/kg und umgerechnet $= 8,16 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kmol}$ was zumindest die gleiche Größenordnung wie der aus der van der Waals Gleichung berechnete Wert ist. Wenn man bedenkt mit welchem einfachen Ansatz van der Waals ausgegangen ist, dann verdient das Ergebnis durchaus Respekt.

Wolfgang Schmidt

Voerde 2013