

10.4 Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten

Bisher haben wir die Thermodynamik idealer Gase behandelt, wo die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und das endliche Volumen der Moleküle vernachlässigt wurden.

Wir wollen nun sehen, welche Gesetze erweitert werden müssen und welche immer noch gültig bleiben, wenn wir reale Gase betrachten, bei denen sowohl das Molekülvolumen als auch die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen den Gasmolekülen berücksichtigt werden.

Während ein ideales Gas bei jeder Temperatur gasförmig bleibt, können reale Gase, je nach Temperatur und äußerem Druck, in den verschiedenen Phasen gasförmig, flüssig oder fest vorkommen. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, unter welchen Bedingungen Übergänge zwischen den verschiedenen Phasen auftreten und wie Gleichgewichtszustände der einzelnen Phasen aussehen.

10.4.1 Van-der-Waalsche Zustandsgleichung

Bei sehr hohen Drücken werden die Gasdichten so groß, dass das Eigenvolumen der Gasmoleküle nicht mehr vernachlässigbar ist gegenüber dem Volumen V , das dem Gas zur Verfügung steht.

Wenn wir die Gasatome durch starre Kugeln mit dem Radius r beschreiben, so können sich zwei Atome nie näher kommen als der Mindestabstand $d = 2r$ ihrer Mittelpunkte. Wenn sich ein Atom im Volumen V befindet, so können die anderen Atome nicht in das Volumen $V_{\text{verboten}} = \frac{4}{3}\pi d^3 = 8V_a$ eindringen, wobei V_a das Volumen eines Atoms im Modell der starren Kugel ist (Abb. 10.65a). Außerdem müssen die Mittelpunkte aller Kugeln den Mindestabstand r von der Wand haben. Wenn wir also nur zwei Atome im Volumen hätten, so stünde dem zweiten Atom in einem Kasten mit Volumen $V = L^3$ nur ein freies Volumen

$$V_2 = (L - 2r)^3 - 8V_a$$

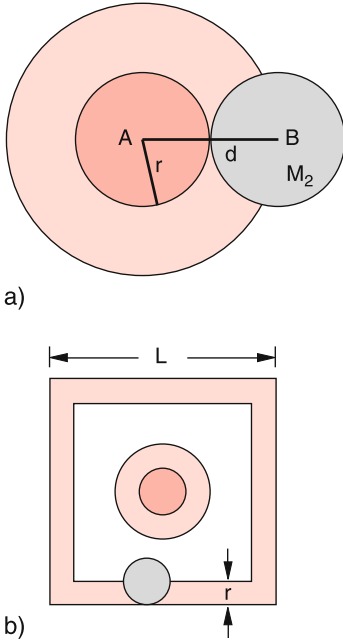


Abb. 10.65a,b. Illustration des Kovolumens. **(a)** In das um das Atom A hellrot gezeichnete Volumen kann der Mittelpunkt von B nicht eindringen; **(b)** Verbotenes Volumen für Atom B (hellrot) im Volumen L^3 , in dem bereits ein anderes Atom anwesend ist

zur Verfügung (Abb. 10.65b), einem dritten Atom

$$V_3 = (L - 2r)^3 - 2 \cdot 8V_a$$

und dem n -ten Atom

$$V_n = (L - 2r)^3 - (n - 1)8V_a.$$

Allerdings sieht man, dass z. B. für 1 dm^3 -Volumen ($L = 0,1 \text{ m}$, $r \approx 10^{-10} \text{ m}$) „das verbotene“ Randvolumen völlig vernachlässigbar ist gegenüber $N \cdot V_a$. Die Mittelung über alle N Atome im Volumen $V = L^3$ gibt damit wegen $r \ll L$ für das mittlere freie Volumen pro Atom

$$\begin{aligned} V_N &= \sum_{n=1}^N V_n = (L - 2r)^3 - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (n - 1) \cdot 8V_a \\ &\approx L^3 - 4NV_a \quad \text{für } N \gg 1. \end{aligned} \quad (10.124)$$

Wir müssen also in der allgemeinen Gasgleichung (10.22) von Volumen $V = L^3$, das einem idealen Gas (punktförmige Gasteilchen) zur Verfügung stünde, das vierfache Eigenvolumen $b = 4NV_a$ der Atome abziehen.

Welche Korrekturen müssen wir am Druck p auf Grund der Wechselwirkung zwischen realen Gasatomen anbringen?

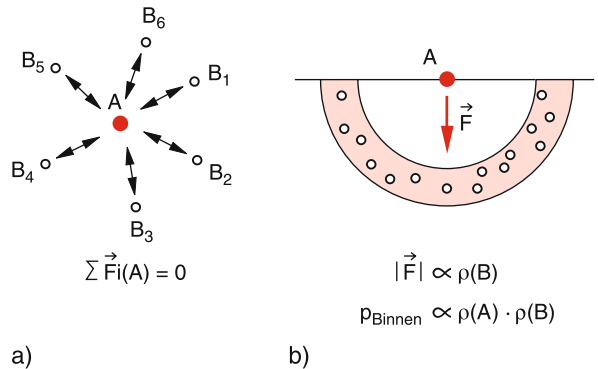
Bei tiefen Temperaturen oder bei großen Dichten ist die potentielle Energie der Atome auf Grund ihrer gegenseitigen Anziehung *nicht* mehr vernachlässigbar gegenüber ihrer kinetischen Energie. Die aus dieser Wechselwirkung resultierende Kraft auf ein beliebig herausgegriffenes Atom A hebt sich zwar im Inneren des Gases im Mittel auf (vergleiche die analoge Diskussion bei der Oberflächenspannung in Kap. 6). An den Grenzflächen Gas–Flüssigkeit oder Gas–feste Wand wirkt jedoch eine resultierende Kraft F_A , weil die Verteilung der umgebenden anderen Atome nicht mehr kugelsymmetrisch ist (Abb. 10.66). Diese Kraft ist proportional zur Zahl der anziehenden Atome im Volumen der Halbkugel in Abb. 10.66b, d. h. proportional zur Dichte $\rho = M/V$, wobei M die Gesamtmasse des Gases im Volumen V ist.

Die Gesamtkraft $F = |\mathbf{F}|$ auf alle Atome A in der Volumeneinheit ist dann $F \propto n_a \cdot F_A$, also proportional zum Quadrat der Dichte ρ . Hierbei ist n_a die Teilchenzahldichte im Volumen um das Atom A. Sie ist von der Grenzfläche nach innen gerichtet und bewirkt auf sie einen **Binnendruck**

$$p_B = \frac{a}{V^2},$$

der zusätzlich zum äußeren Druck p auf das Gas wirkt. Die Konstante a hängt von der Art und Stärke der anziehenden Wechselwirkung zwischen den Atomen bzw. Molekülen des realen Gases ab. Sie ist also eine Stoffkonstante.

Wenn wir diesen Binnendruck und das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigen, müssen wir die



a)

b)

Abb. 10.66a,b. Zur Erläuterung des Binnendrucks. Kräfte auf ein Atom A **(a)** im Inneren des Gases, **(b)** an der begrenzenden Wand

allgemeine Gasgleichung

$$p \cdot V_M = R \cdot T$$

für 1 mol eines idealen Gases modifizieren in die **van-der-Waals-Gleichung** eines realen Gases

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T, \quad (10.125)$$

wobei die Konstante $b = 4 \cdot N_A \cdot V_a$ das vierfache Eigenvolumen der N_A Moleküle im Molvolumen V_M darstellt.

Der Verlauf der Isothermen $p(V)$ für $T = \text{const}$ eines realen Gases, das durch (10.125) beschrieben wird, hängt vom Wert der Konstanten a und b und damit von der Gasart ab. In Abb. 10.67 sind solche Isothermen für CO_2 bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Man sieht daraus, dass sie für hohe Temperaturen denen eines idealen Gases ähnlich sehen ($E_{\text{kin}} \gg -E_p$), für tiefe Temperaturen (direkt über der Kondensationstemperatur) stark davon abweichen.

Löst man (10.125) nach p auf, so erhält man für eine konstante Temperatur T die Funktion $p(V)$ als Polynom dritter Ordnung, welche für genügend große Korrekturterme a/V^2 und b in (10.125), d. h. für genügend tiefe Temperaturen $T < T_k(a, b)$ sowohl ein Maximum als auch ein Minimum aufweist (Abb. 10.67). Wie sieht die Realität, d. h. der Vergleich mit dem Experiment aus?

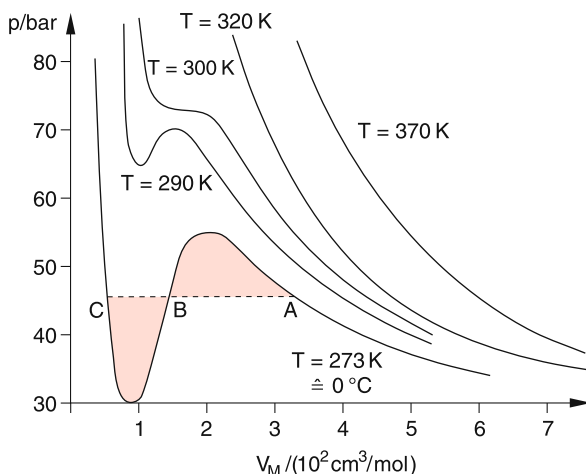


Abb. 10.67. Van-der-Waals-Isothermen von CO_2 für verschiedene Temperaturen

Komprimiert man z. B. bei $T = 0^\circ\text{C}$ 1 mol CO_2 -Gas kontinuierlich von kleinen Dichten kommend, so folgt die gemessene Kurve $p(V)$ in der Tat der durch (10.107) beschriebenen Kurve in Abb. 10.67 bis zum Punkte A. Dann jedoch bleibt p konstant bis zum Punkte C. Danach steigt der Druck bei weiterer Kompression sehr steil an und folgt dabei der van-der-Waals-Kurve einigermaßen.

Der Grund für dieses von (10.125) abweichende Verhalten ist die im Punkte A beginnende Verflüssigung des CO_2 -Dampfes. Entlang der Geraden ABC steigt der Anteil der Flüssigkeit ständig an, bis im Punkte C das ganze Gas verflüssigt ist. Zwischen A und C können also Gas und Flüssigkeit gleichzeitig existieren (Koexistenzbereich). Der steile Anstieg von $p(V)$ nach Erreichen des Punktes C liegt an der im Vergleich mit Gasen sehr kleinen Kompressibilität von Flüssigkeiten (siehe Kap. 6 und 7).

Um diesen Vorgang der Verflüssigung quantitativ zu beschreiben, müssen wir uns deshalb zuerst mit den verschiedenen Aggregatzuständen (Phasen) realer Stoffe und ihren Phasenübergängen befassen.

10.4.2 Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen

Die verschiedenen **Aggregatzustände** (fest, flüssig, gasförmig) eines Stoffes nennt man seine **Phasen**. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, unter welchen Bedingungen ein Phasenübergang flüssig \leftrightarrow gasförmig, fest \leftrightarrow flüssig oder fest \leftrightarrow gasförmig auftreten kann und wann ein Stoff gleichzeitig in zwei oder drei Phasen im Gleichgewicht existieren kann.

a) Dampfdruck und Flüssig–Gas–Gleichgewicht

Bringt man eine Flüssigkeit in ein abgeschlossenes Gefäß, das sie nur teilweise ausfüllt, so stellt man fest, dass ein Teil der Flüssigkeit verdampft und sich im Volumen oberhalb der Flüssigkeit eine Dampfphase bildet, die einen Druck $p_s(T)$ auf die Wände und die Flüssigkeitsoberfläche ausübt, dessen Größe von der Temperatur T abhängt.

Die Abhängigkeit $p_s(T)$ lässt sich mit dem in Abb. 10.68 gezeigten heizbaren Druckbehälter mit Thermometer und Manometer messen.

Bei fester Temperatur T stellt sich ein konstanter Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ ein, bei dem die flüssige

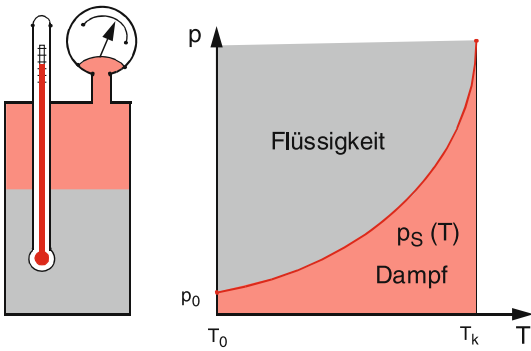


Abb. 10.68. Messung der Dampfdruckkurve $p_s(T)$

und die gasförmige Phase gleichzeitig stabil existieren können.

Die molekülphysikalische Erklärung basiert auf der kinetischen Gastheorie (Kap. 7). Genau wie in einem Gas haben auch in einer Flüssigkeit die Moleküle Geschwindigkeiten und kinetische Energien, die einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgen. Die schnellsten Moleküle (aus dem „Boltzmann-Schwanz“) können die Flüssigkeit verlassen, wenn ihre Energie größer ist als die Oberflächenenergie (siehe Abschn. 6.4). Treffen sie wieder auf die Flüssigkeitsoberfläche, so können sie wieder in die Flüssigkeit eintreten.

Beim Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$ befinden sich Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht, d. h., pro Zeiteinheit verdampfen genauso viele Flüssigkeitsmoleküle, wie Dampfmoleküle wieder kondensieren.

Je höher die Temperatur ist, desto mehr Moleküle erlangen die notwendige Mindestenergie, um die Flüssigkeit zu verlassen, d. h., der Dampfdruck steigt mit der Temperatur (Abb. 10.68).

Der quantitative Verlauf der Dampfdruckkurve $p_s(T)$ kann folgendermaßen berechnet werden: Wir betrachten in Abb. 10.69 für 1 mol der verdampfenden Flüssigkeit einen Carnotschen Kreisprozess im p_s , V -Diagramm der Abb. 10.67. Im Zustand $C'(T + dT, p_s + dp_s)$ sei aller Dampf kondensiert. Er nimmt das Volumen V_{FI} ein. Jetzt wird bei konstanter Temperatur $(T + dT)$ und konstantem Druck $(p_s + dp_s)$ isotherm expandiert. Dabei muss dem System die Wärmemenge $dQ_1 = \Lambda$ zugeführt werden, die zur Verdampfung der Flüssigkeit von 1 mol benutzt wird. Im Punkt A' möge die gesamte Flüssigkeit verdampft sein. Nun werden bei der adiabatischen Expansion $A' \rightarrow A$ Druck und Temperatur um infinitesimal kleine

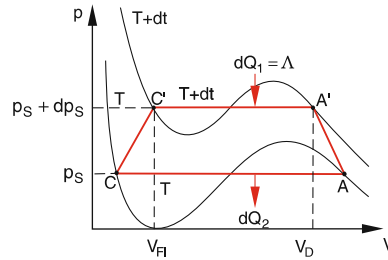


Abb. 10.69. Carnotscher Kreisprozess $C'A'ACC'$ im p - V -Diagramm der Abb. 10.67 zur Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

Beträge erniedrigt. Das System bleibt in der Dampfphase und gelangt zum Punkt A (p_s, T). Von hier aus wird isotherm komprimiert bei konstantem Druck bis zum Punkt C . Dabei wird der Dampf kondensiert. Die dabei freiwerdende Wärmemenge dQ_2 wird abgeführt. Der Schritt $A \rightarrow C$ entspricht der Kurve ABC in Abb. 10.67. Die in C vorhandene Flüssigkeit wird durch eine infinitesimale Erhöhung von Druck und Temperatur wieder in den Ausgangszustand C' überführt.

Die Temperatur ändert sich nur auf den kurzen adiabatischen Teilstücken $A'A$ und CC' . Bei der isothermen Expansion $C'A'$ wird die Arbeit $\Delta W_1 = (p_s + dp_s)(V_{FI} - V_D)$ vom System geleistet, bei der Kompression $A \rightarrow C$ die Arbeit $\Delta W_2 = p_s (V_D - V_{FI})$ vom System aufgenommen. Die Nettoarbeitsleistung ist daher $\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = (V_{FI} - V_D) dp_s$.

Nach Abschn. 10.3.5 ist der Wirkungsgrad beim Carnot-Prozess für ein beliebiges Arbeitsmedium

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{(V_D - V_{FI}) dp_s}{\Lambda} = \frac{T + dT - T}{T + dT} \approx \frac{dT}{T},$$

weil hier $dT \ll T$ gilt. Daraus folgt für die Verdampfungswärme Λ pro Mol verdampfter Flüssigkeit die

Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\Lambda = T \frac{dp_s}{dT} (V_D - V_{FI}). \quad (10.126)$$

Die Verdampfungswärme ist also proportional zur Differenz der Molvolumina in der Dampfphase bzw. der flüssigen Phase und zur Steigung der Dampfdruckkurve $p_S(T)$.

Anmerkung

Oft wird statt der molaren Verdampfungswärme Λ in kJ/mol die spezifische Verdampfungswärme λ in kJ/kg verwendet. Die Umrechnung ist

$$1 \text{ kJ/mol} \hat{=} (1000 M) \text{ kJ/kg},$$

wenn M die Molmasse in g mol⁻¹ der Substanz ist. Die molekulare Verdampfungswärme (pro Molekül) ist $w = \Lambda/N_A$, wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.

Die Verdampfungswärme Λ hat zwei physikalische Ursachen: Die erste kommt von der Energie, die notwendig ist, um das Volumen von V_{Fl} auf V_{D} zu vergrößern gegen den äußeren Druck p . Die zweite ist die Arbeit, die man bei Vergrößerung des mittleren Molekülabstandes gegen die Anziehungskräfte der Moleküle leisten muss. Der zweite Anteil ist viel größer als der erste.

BEISPIEL

1 kg Wasser dehnt sich von $V_{\text{Fl}} = 1 \text{ dm}^3$ auf $V_{\text{D}} = 1700 \text{ dm}^3$ bei 100 °C aus (V_{Fl} und V_{D} sind hier nicht die Molvolumina). Gegen den äußeren Druck von 1 bar wird die dazu notwendige Arbeit $p \cdot \Delta V = 10^5 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot 1,7 \text{ m}^3 = 170 \text{ kJ}$. Die gemessene spezifische Verdampfungswärme λ ist aber 2080 kJ/kg. Deshalb macht der erste Anteil nur etwa 8% aus.

Als Anwendungsbeispiel für die thermodynamischen Potentiale soll die Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung (10.126) noch einmal mit Hilfe der thermodynamischen Potentiale illustriert werden, wobei hier das Gibbsche Potential $G(p, T)$ aus (10.107) verwendet wird:

Differentiation ergibt:

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT.$$

Aus dem Merkschema im Abschn. 10.3.11 ergibt sich:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S.$$

Beim Phasengleichgewicht ist $dG_1 = dG_2$

$$\begin{aligned} \rightarrow dG_1 &= V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT = dG_2 \\ (S_2 - S_1) dT &= (V_2 - V_1) dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \end{aligned}$$

Aus der Definition der Entropie folgt für die Entropieänderung beim Phasenübergang:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Lambda}{T},$$

woraus man schließlich (10.126) erhält:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda}{T(V_2 - V_1)}.$$

Die zugeführte Verdampfungswärme erhöht *nicht* die kinetische Energie der Moleküle, wenn die Verdampfung bei konstanter Temperatur erfolgt. Deshalb erscheint in Abb. 10.18 in der Kurve $T(t)$ das lange horizontale Geradenstück bei $T = T_S$.

Dieses Beispiel hat auch illustriert, dass im Allgemeinen $V_{\text{D}} \gg V_{\text{Fl}}$, sodass wir in (10.126) V_{Fl} vernachlässigen können.

Bei genügend hoher Temperatur kann man dann näherungsweise die Gasgleichung für 1 mol

$$p_S V_{\text{D}} \approx RT$$

ansetzen, und wir erhalten durch Einsetzen von V_{D} aus (10.126)

$$\frac{1}{p_S} \frac{dp_S}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2}.$$

Integration ergibt:

$$\ln p_S = -\frac{\Lambda}{RT} + C$$

mit der Integrationskonstanten C . Durch Delogarithmieren erhält man dann mit der Randbedingung $p_S(T_0) = p_0$:

$$p_S = p_0 \cdot A \cdot e^{-\Lambda/(RT)} \quad \text{mit} \quad A = e^{\Lambda/RT_0}. \quad (10.127)$$

Diese **van't-Hoffsche-Gleichung** zeigt, dass der Dampfdruck mit $\exp(-1/T)$ anwächst.

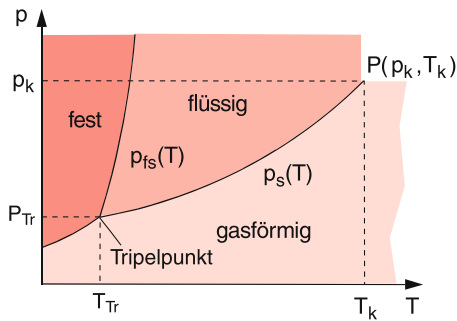


Abb. 10.70. Phasendiagramm mit Dampfdruckkurve $p_s(T)$ als Trennlinie zwischen flüssiger und gasförmiger Phase vom Tripelpunkt T_{Tr} bis zum kritischen Punkt T_k und Schmelzkurve $p_{fs}(T)$ als Trennlinie zwischen fester und flüssiger Phase

Entlang der Dampfdruckkurve $p_s(T)$ sind gasförmige und flüssige Phase miteinander im Gleichgewicht, d.h. zu jeder Temperatur T gibt es einen bestimmten Dampfdruck $p_s(T)$, bei dem beide Phasen stabil sind.

Die Dampfdruckkurve $p_s(T)$ teilt die Ebene im p, T -Diagramm in zwei Bereiche (Abb. 10.70). Für $p(T) < p_s(T)$ gibt es im stationären Gleichgewicht nur die Gasphase, für $p(T) > p_s(T)$ nur die flüssige Phase. Oberhalb einer **kritischen Temperatur** T_k kann überhaupt keine flüssige Phase stationär existieren. Der dazugehörige Dampfdruck $p_s(T_k) = p_k$ heißt **kritischer Druck**. Die Dampfdruckkurve $p_s(T)$ hört im Punkte $P(p_k, T_k)$ auf. Sie hat dort eine Steigung

$$\left(\frac{dp_s}{dT}\right)_{T_k} = \frac{p_k \cdot \Delta}{RT_k^2}. \quad (10.128)$$

Die kritische Temperatur T_k eines Gases muss mit dem Wechselwirkungspotential der Gasmoleküle zusammenhängen. Oberhalb T_k ist die mittlere kinetische Energie aller Moleküle größer als die negative mittlere potentielle Energie. Im p - V -Diagramm der **van-der-Waals-Isothermen** (Abb. 10.71) hat die Kurve $p(V)$ für $T < T_k$ drei Schnittpunkte mit der Geraden $p = \text{const.} < p_k$. Wenn man das Volumen V komprimiert, hat der reale Druckverlauf $p(V)$ bei V_2 einen Knick, folgt bis V_1 einer Geraden $p = \text{const.}$ (Kondensation) und steigt für $V < V_1$ steil an (siehe auch Abb. 10.67). Die schwarze gestrichelte Kurve in Abb. 10.71 gibt für die Kurven $p(V)$ bei verschiedenen Temperaturen T die Volumina V_2, V_1 an, bei denen die Verflüssigung beginnt und vollständig erfolgt ist,

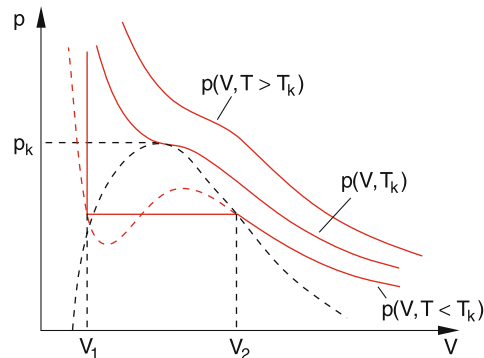


Abb. 10.71. Verlauf der van-der-Waals-Isothermen $p(V)$ in der Umgebung des kritischen Punktes (p_k, T_k)

und die den Knicken in den realen Kurven $p(V, T)$ entsprechen. Für $T = T_k$ hat die Kurve $p(V)$ kein Minimum mehr, d.h., der kritische Punkt (p_k, T_k) muss Wendepunkt der Kurve $p(V)$ sein. Die Tangente an die Kurve $p(V)$ ist im Punkte (p_k, V_k) waagrecht. Mit den Bedingungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k, V_k} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_k, V_k} = 0$$

erhält man für kritischen Druck p_k , kritisches Volumen V_k und kritische Temperatur T_k bei 1 Mol des Gases:

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad (10.129a)$$

und daraus mit (10.125) die **van-der-Waals-Konstanten** a und b zu

$$a = 3p_k V_k^2; \quad b = \frac{1}{3} V_k. \quad (10.129b)$$

Man kann also aus der Messung des kritischen Punktes (p_k, V_k) Informationen über die anziehende Wechselwirkung (a) und das Eigenvolumen der Moleküle ($b/4$) erhalten.

b) Sieden und Kondensation

Wenn der Dampfdruck p_s größer wird als der äußere, auf der Flüssigkeitsoberfläche lastende Druck, können sich auch im Inneren der Flüssigkeit Dampfblasen bilden. Diese steigen auf Grund des Auftriebes nach oben.

Man sagt: Die Flüssigkeit siedet. Die Siedetemperatur T_S hängt daher vom äußeren Druck p ab. Aus (10.127) erhält man:

$$T_S(p) = T_S(p_0) \cdot \frac{1}{1 - \frac{RT_S(p_0)}{\Lambda} \ln(p/p_0)}. \quad (10.130)$$

BEISPIEL

Wasser siedet für $p = 1$ bar bei $T = 373 \text{ K} \hat{=} 100^\circ\text{C}$. Bei $p = 400$ mbar wird $T_S = 77^\circ\text{C}$. Da die Garzeit gekochter Speisen stark von der Temperatur abhängt, verwendet man Dampfdrucktöpfe, bei denen z. B. bei $p_S = 2$ bar $T_S = 120^\circ\text{C}$ wird.

Wird der Dampfdruck p_S kleiner als der äußere Druck, so beginnt der Dampf zu kondensieren.

Die Luft unserer Erdatmosphäre erreicht im Allgemeinen keinen Gleichgewichtszustand, bei dem sich der Sättigungsdampfdruck von Wasser einstellen würde, weil sich die Bedingungen (p , T) schneller ändern als die Zeit, die zum Erreichen des Gleichgewichts notwendig ist. Der Wasserdampfgehalt ist deshalb im Allgemeinen niedriger, als es dem Sättigungsdampfdruck entspricht.

Die Konzentration des Wasserdampfes in Luft, gemessen in g/m^3 heißt *absolute Feuchte* φ_a . Die maximal mögliche Konzentration im Sättigungsgleichgewicht, wo der Partialdruck des Wasserdampfes gleich dem Sättigungsdampfdruck p_S ist, heißt *Sättigungsfeuchte* φ_S :

Die **relative Luftfeuchtigkeit** ist der Quotient

$$\varphi_{\text{rel}} = \frac{\varphi_a}{\varphi_S} = \frac{p_W}{p_S} \quad (10.131)$$

aus absoluter Feuchte und Sättigungsfeuchte φ_S . Es herrscht also z. B. eine relative Luftfeuchtigkeit von 40%, wenn der Partialdampfdruck des Wassers $p_W = 0,4 p_S(\text{H}_2\text{O})$ ist.

Bei einer vorgegebenen absoluten Feuchte steigt die relative Luftfeuchtigkeit mit sinkender Temperatur, weil $p_S(T)$ mit T sinkt (Abb. 10.72). Wird $\varphi_{\text{rel}} = 1$, so beginnt es zu regnen. Die Temperatur T_t , bei der $\varphi_{\text{rel}} = 1$ wird, heißt *Taupunkt* oder auch *Kondensationspunkt*.

Dies muss bei der Installation von Klimaanlage berücksichtigt werden, da hier im Sommer warme Luft angesaugt wird, die dann unter Umständen unter

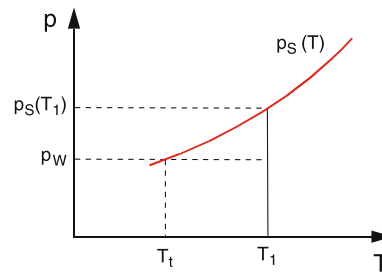


Abb. 10.72. Zur Definition der relativen und absoluten Luftfeuchte und des Taupunktes T_t

den Taupunkt abgekühlt wird. Deshalb muss die Luft vorgetrocknet werden.

c) Verflüssigung von Gasen, Joule-Thomson-Effekt

Um Gase bei einem Druck p verflüssigen zu können, muss man ihre Temperatur T unter die druckabhängige Siedetemperatur $T_S(p)$ absenken. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten:

Die adiabatische Abkühlung bei Arbeitsleistung

Hier wird die innere Energie des Gases erniedrigt, indem ohne Wärmeaustausch ($dQ = 0$) Arbeit bei Expansion des Volumens V gegen einen äußeren Druck p_a geleistet wird, d. h. Energie nach außen abgegeben wird. Aus dem ersten Hauptsatz (10.83) folgt für 1 Mol:

$$dU = C_V dT = -p_a dV.$$

Daraus erhält man die Temperaturniedrigung:

$$dT = -\frac{p_a}{C_V} dV.$$

BEISPIEL

10 mol eines Gases bei Zimmertemperatur werden gegen einen äußeren Druck von $10 \text{ bar} \hat{=} 10^6 \text{ Pa}$ um $\Delta V = 10^{-2} \text{ m}^3$ (entspricht ≈ 5 Molvolumina) vergrößert. Mit $C_V = 20,7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ erhalten wir: $\Delta T = -4,8 \text{ K}$.

Diese adiabatische Abkühlung kann sowohl für ideale als auch für reale Gase erreicht werden. Sie beruht einfach auf der Umwandlung eines Teils der inneren Energie in nach außen geleistete Arbeit.

Joule-Thomson-Effekt

Bei realen Gasen kann eine Abkühlung auch durch Expansion ohne Verrichtung von Arbeit gegen einen äußeren Druck erreicht werden. Hier wird bei Vergrößerung des Volumens der mittlere Abstand zwischen den Gasmolekülen größer. Dabei muss Arbeit gegen die anziehenden zwischenmolekularen Kräfte verrichtet werden; d. h., die potentielle Energie des Systems steigt auf Kosten der kinetischen Energie der Gasmoleküle. Deshalb sinkt die Temperatur.

Lassen wir ein reales Gas vom Volumen V_1 bei einem konstanten Druck p_1 adiabatisch durch ein Drosselventil in ein Volumen V_2 expandieren (Abb. 10.73), in dem der kleinere, konstant gehaltene Druck $p_2 < p_1$ herrscht, so bleibt, wie bei jeder adiabatischen Expansion ($dQ = 0$) die Enthalpie $H = U + pV$ konstant (siehe (10.79)).

Die innere Energie U des realen Gases enthält außer der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = (f/2)R \cdot T$ noch einen Anteil

$$E_p = \int_{\infty}^{V_1} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V_1}$$

der potentiellen Energie, der durch den Binnendruck a/V^2 bewirkt wird und bei idealen Gasen Null ist.

Lösen wir die van-der-Waals-Gleichung (10.125) nach p auf, so erhalten wir

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

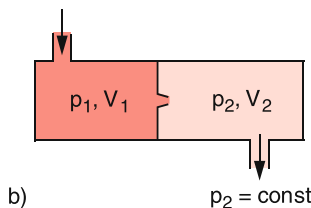
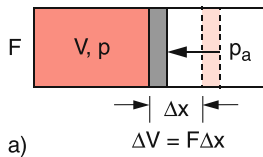


Abb. 10.73a,b. Zum Joule-Thomson-Effekt: (a) adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung $\Delta W = p_a \Delta V$; (b) adiabatische Expansion durch ein Drosselventil ohne äußere Arbeitsleistung

Die Enthalpie H wird daher

$$\begin{aligned} H &= U + p \cdot V = \frac{f}{2} RT - \frac{a}{V} + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot V \\ &= RT \left(\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b} \right) - \frac{2a}{V}. \end{aligned} \quad (10.132)$$

Da die Enthalpie $H(V, T)$ bei unserem Prozess konstant bleibt, gilt:

$$\begin{aligned} dH &= \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial T} dT = 0 \\ \Rightarrow dT &= -\frac{\frac{\partial H}{\partial V} dV}{\frac{\partial H}{\partial T}} = \frac{\frac{bT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RV^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b}} dV \\ &\approx \frac{bRT - 2a}{(\frac{1}{2}f + 1)RV^2} dV. \end{aligned} \quad (10.133)$$

Für Temperaturen unterhalb der **Inversionstemperatur**

$$T_1 = \frac{2a}{bR} \quad (10.134)$$

wird $dT < 0$, d. h. es tritt eine Abkühlung bei der adiabatischen Expansion auf, obwohl keine Energie nach außen abgegeben wurde. Die Größe der Inversionstemperatur hängt ab vom Verhältnis der Größe der anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen (durch die Konstante a beschrieben) und vom Eigenvolumen (Konstante b) der Moleküle. Für ideale Gase ($a = b = 0$) ist $dT = 0$. Für reale Gase folgt aus (10.133) $dT > 0$ für $T > T_1$, d. h. reale Gase werden bei diesem adiabatischen Prozess oberhalb der Inversionstemperatur erwärmt. Um den Joule-Thomson-Effekt zur Abkühlung auszunutzen, muss man reale Gase deshalb erst unter T_1 vorkühlen. Mit der Näherung $b \ll V$ war die Inversionstemperatur T_1 (10.134) unabhängig vom Druck. Bei größeren Drücken (d. h. auch größeren Dichten) muss das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigen, sodass dann T_1 druckabhängig wird. Kurven $T_1(p)$ findet man in [10.14].

In Tabelle 10.7 sind für einige Gase die Maximalwerte von T_1 angegeben.

Man sieht, dass z. B. für Luft die Zimmertemperatur bereits unterhalb der Inversionstemperatur liegt und man daher Luft mit Hilfe des Joule-Thomson-Effektes soweit abkühlen kann, dass T unter die Siedetemperatur von N_2 oder O_2 gebracht werden kann. Dies

Tabelle 10.7. Kritische Temperaturen T_K , kritischer Druck p_K , van-der-Waals-Konstanten a , b , maximale Inversionstemperatur T_I und Siedetemperatur T_S für einige Gase

Gas	T_K/K	p_K/bar	$a/$ $\text{N} \cdot \text{m}^4/\text{mol}^2$	$b/$ $10^6 \text{ m}^3/\text{mol}$	T_I/K	T_S/K bei $p_0 = 1,013 \text{ bar}$
Helium	5,19	2,26	0,0033	24	30	4,2
Wasserstoff	33,2	13	0,025	27	200	20,4
Stickstoff	126	35	0,136	38,5	620	77,4
Sauerstoff	154,6	50,8	0,137	31,6	765	90,2
Luft	132,5	37,2	–	–	650	80,2
CO ₂	304,2	72,9	0,365	42,5	>1000	194,7
NH ₃	405,5	108,9	0,424	37,2	>1000	–
Wasserdampf	647,15	217,0	–	–	–	373,2

geschieht in der **Lindeschen Gasverflüssigungsanlage** mit Hilfe der Vorkühlung nach dem Gegenstromprinzip (Abb. 10.74).

Das Gas wird durch einen Kolben K komprimiert und durch das Ventil VI_1 in das Volumen V_2 bei einem Druck p_2 eingelassen. Dann wird es im Trockner Tr getrocknet und im Kühler Kü vorgekühlt. Das so präparierte Gas wird dann durch ein Drosselventil D entspannt. Dabei kühlt es sich auf Grund des Joule-Thomson-Effektes ab. Die Abkühlung beträgt bei Luft $\Delta T/\Delta p = 0,25 \text{ K/bar}$, d. h. bei einem Druckunterschied von 100 bar erreicht man pro Schritt $\Delta T \approx 25 \text{ K}$.

Die abgekühlte Luft umströmt im Gegenstromprinzip die neu zugeführte komprimierte Luft, kühlt

diese vor und gelangt durch das Ventil VI_2 während der Expansionsphase des Kolbens K wieder in das Volumen V_1 und wird dann erneut komprimiert.

Durch die Gegenkühlung gelangt nun bereits vorgekühlte Luft zur Drossel D, sodass nach der Entspannung eine tiefere Temperatur erreicht wird. Nach einigen Zyklen sinkt die Temperatur unter die Siedetemperatur, sodass im Behälter B das verflüssigte Gas gesammelt werden kann.

Bei der **Luftverflüssigung** (Gasgemisch aus O₂ und N₂) wird zuerst die höhere Siedetemperatur von O₂ erreicht, erst danach die von N₂, sodass man beide Gase trennen kann. Als vielseitig eingesetztes Kühlmittel wird heute ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet, nicht ein N₂/O₂-Gemisch wegen der Explosionsgefahr von flüssigem Sauerstoff, der z. T. auch Ozon O₃ enthält.

Will man Gase wie H₂, He oder Ne verflüssigen, so muss man sie mit flüssigem Stickstoff unter die Inversionstemperatur T_I vorkühlen, ehe man den Joule-Thomson-Effekt zur weiteren Kühlung verwenden kann.

d) Gleichgewicht von fester und flüssiger Phase, Schmelzkurve

Erhöht man die Temperatur eines festen Stoffes, so beginnt bei einer für jeden Stoff charakteristischen Temperatur T_{Schm} , der Schmelztemperatur, die feste in die flüssige Phase überzugehen. Nur bei der Schmelztemperatur T_{Schm} können beide Phasen im Gleichgewicht gleichzeitig existieren. Die Schmelztemperatur hängt wesentlich schwächer vom äußeren Druck p

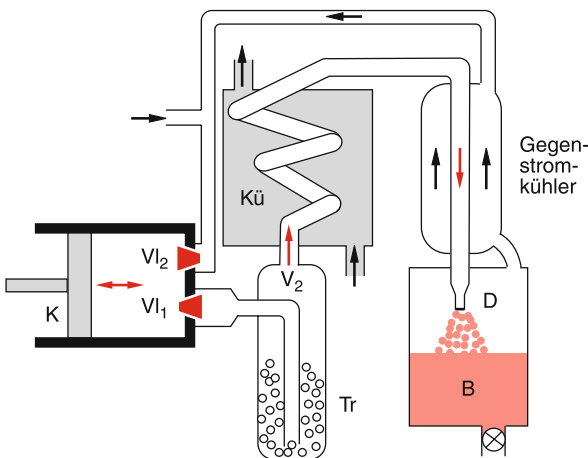


Abb. 10.74. Schematische Darstellung des Linde-Verfahrens zur Luftverflüssigung

ab als der Dampfdruck, d.h. die Schmelzdruckkurve $p(T)$ verläuft im (p, T) -Temperatur wesentlich steiler (Abb. 10.70). Dies liegt daran, dass die Volumenänderung beim Schmelzen viel geringer ist als beim Sieden.

Durch eine analoge Überlegung wie unter b) mit Hilfe eines Carnot-Prozesses erhält man die (10.126) entsprechende molare Schmelzwärme

$$\Lambda_{\text{Schm}} = T \cdot \frac{dp}{dT} (V_{\text{Fl}} - V_{\text{fest}}). \quad (10.135)$$

Bei den meisten Stoffen sinkt die Dichte beim Schmelzen, d.h. $V_{\text{Fl}} > V_{\text{fest}}$. Daraus folgt, dass $dp/dT > 0$, weil die Schmelzwärme Λ_{Schm} eine positive Zahl ist. Es gibt eine Reihe von Substanzen (z. B. Wasser), bei denen gilt: $V_{\text{Fl}} < V_{\text{fest}}$, für die damit $dp/dT < 0$ ist, d.h. die Schmelzkurve hat in diesen Fällen eine negative Steigung (Abb. 10.75b). Bei $p = 10^5 \text{ Pa}$ ($= 1 \text{ bar}$) erreicht sie die Schmelztemperatur $T_{\text{Schm}} = 273,15 \text{ K} = 0^\circ \text{C}$.

Die Tatsache, dass für Wasser $V_{\text{Fl}} < V_{\text{fest}}$, d.h. $\varrho_{\text{fest}} < \varrho_{\text{Fl}}$ gilt, hat eine fundamentale Bedeutung für die Natur: Seen frieren von oben zu und nicht von unten. Sonst würden die Fische nicht überleben. Die

Eisdecke wirkt zudem als Isolator, weil Eis eine kleine Wärmeleitfähigkeit hat.

Die Tatsache, dass Wasser bei $T = 4^\circ \text{C}$ seine größte Dichte hat, und dass $\varrho_{\text{fest}} < \varrho_{\text{Fl}}$ gilt, wird oft als **Anomalie des Wassers** bezeichnet. Sie hängt mit der temperaturabhängigen molekularen Struktur des Wassers zusammen. Wasser besteht nicht nur aus H_2O -Molekülen, sondern es bilden sich $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Multimere, bei denen die H_2O -Moleküle durch Wasserstoffbrücken zu größeren Komplexen miteinander verbunden sind. Bei höheren Temperaturen brechen diese Bindungen auf. Im festen Zustand bilden die H_2O -Moleküle regelmäßige Kristallstrukturen, in denen der Abstand der Moleküle größer ist, als der mittlere Abstand in der Flüssigkeit.

Durch Anwenden von äußeren Druck kann man daher Eis bei nicht zu tiefen Temperaturen schmelzen. Dies wird beim Schlittschuhlaufen ausgenutzt, wo sich unter der Kufe ein Wasserfilm bildet, der die geringe Reibung beim Gleiten bewirkt. Eine genauere Rechnung zeigt allerdings, dass wohl die beim Gleiten erzeugte Reibungswärme den größeren Anteil zum Schmelzen des Eises liefert. Die **Schmelzpunktniedrigung** $\Delta T_{\text{Schm}}(p)$ wird oft, wie in Abb. 10.76 gezeigt, vorgeführt, indem eine mit einem Gewicht beschwerte Drahtschleife durch einen Eisblock gezogen wird, der dann oberhalb des Drahtes wieder gefriert, also nach Durchwandern der Drahtschleife nicht auseinander-

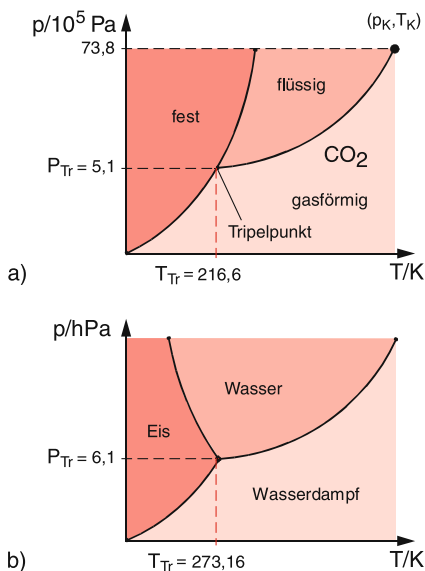


Abb. 10.75a,b. Schmelzkurve, Dampfdruckkurve und Tripelpunkt für (a) positive und (b) negative Steigung der Schmelzkurve. (a) entspricht dem Phasendiagramm von CO_2 , (b) dem von Wasser

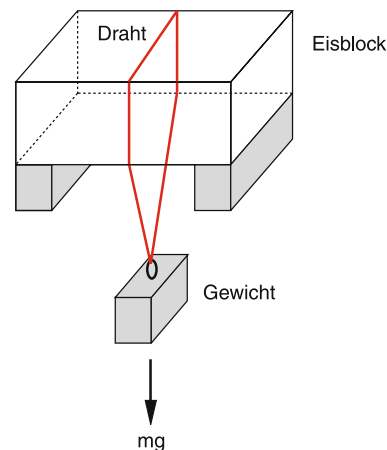


Abb. 10.76. Scheinbar überzeugender Demonstrationsversuch zur Schmelzpunktniedrigung von Wasser durch äußeren Druck (Regelation des Eises), wobei allerdings hauptsächlich Wärmeleitung zum Schmelzen führt

bricht. Auch hier beweisen genauere Untersuchungen jedoch [10.13], dass das Schmelzen eher durch die Wärmeleitung im Metalldraht von der wärmeren Umgebung her bewirkt wird als durch den Druck (siehe Aufgabe 10.11).

e) Koexistenz dreier Phasen, Tripelpunkt

Da die Schmelzdruckkurve im (p, T) -Diagramm eine größere Steigung hat als die Dampfdruckkurve, müssen sich beide Kurven in einem Punkte (p_T, T_T) , dem **Tripelpunkt**, schneiden. In diesem Punkt können alle drei Phasen fest, flüssig und gasförmig gleichzeitig existieren (Abb. 10.75).

Für $T < T_T$ gibt es eine Grenzlinie fest–gasförmig (*Sublimationskurve*), die im (p, T) -Diagramm meist eine positive Steigung hat. Feste Stoffe können also auch direkt in die Gasphase übergehen. Dieser Vorgang heißt Sublimation. Wegen des geringen Dampfdruckes der festen Phase verläuft er allerdings sehr langsam.

Hat man in einem Gefäß gleichzeitig mehr als eine Phase eines Stoffes, so sind Druck und Temperatur als Zustandsvariable nicht mehr unabhängig voneinander. So ist z.B. die Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase nur auf der Dampfdruckkurve $p_S(T)$ möglich, d.h., Druck p und Temperatur T sind nach (10.127) durch die Verdampfungswärme Λ miteinander verknüpft. Wir können zwar T ändern, legen damit aber $p_S(T)$ fest. Am Tripelpunkt sind p und T durch zwei Bedingungen miteinander verknüpft, nämlich die Dampfdruckkurve $p_S(T)$ und die Schmelzdruckkurve $p_{\text{Schm}}(T)$, d.h. man hat keine Möglichkeit, die Bedingungen zu verändern, ohne sich vom Tripelpunkt zu entfernen.

Dies lässt sich ganz allgemein durch die **Gibbssche Phasenregel** ausdrücken, welche die Zahl f der Freiheitsgrade in der Wahl der Zustandsvariablen p und T mit der Zahl q der gleichzeitig existierenden Phasen durch

$$f = 3 - q \quad (10.136)$$

verknüpft.

Am Tripelpunkt ist $q = 3$, also $f = 0$. Man hat keinen Freiheitsgrad der Wahl von T und p mehr. Ist nur eine Phase vorhanden, so ist $q = 1 \Rightarrow f = 2$. Sowohl p als auch T können (innerhalb gewisser Grenzen) beliebig gewählt werden. Entlang der Dampfdruckkurve ist $q = 2 \Rightarrow f = 1$.

Oft hat man ein Gemisch von mehreren chemischen Komponenten vorliegen, die dann wegen ihrer unterschiedlichen Dampfdrucke und Schmelztemperaturen bei einer vorgegebenen Temperatur in verschiedenen Phasen vorliegen können. Für k Komponenten gilt die erweiterte Gibbssche Phasenregel:

$$f = k + 2 - q \quad (10.137)$$

10.4.3 Lösungen und Mischzustände

Wir haben bisher *reine* Stoffe behandelt, die nur eine Stoffkomponente enthalten, welche in den verschiedenen Phasen fest, flüssig oder gasförmig vorkommen können. In der Natur gibt es häufig Mischstoffe, bei denen Moleküle mehrerer verschiedener Arten durchmischt sind. Beispiele sind NaCl-Moleküle oder Zuckermoleküle, die in Wasser gelöst sind, oder auch Legierungen.

Zur Charakterisierung einer solchen Mischung oder Lösung müssen nicht nur Druck und Temperatur angegeben werden, sondern auch die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile.

Die Konzentration einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz wird entweder in g/Liter oder in mol/Liter angegeben. Oft löst sich nicht die gesamte Substanzmenge auf, sondern es bleibt ein Rest als fester Bestandteil übrig, der sich als Bodensatz bildet (wenn $Q_{\text{fest}} > Q_{\text{Fl}}$) oder an der Flüssigkeitsoberfläche schwimmt ($Q_{\text{fest}} < Q_{\text{Fl}}$).

Die Auflösung von Substanzen in einem Lösungsmittel kann die thermodynamischen Eigenschaften des Lösungsmittels erheblich verändern. Wir wollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Erkenntnisse über Lösungen und deren Eigenschaften kurz behandeln.

a) Osmose und osmotischer Druck

Taucht man ein Gefäß, das eine Lösung enthält mit einer Konzentration c_i des gelösten Stoffes und das durch eine dünne Membran verschlossen ist, in ein Gefäß, das nur das reine Lösungsmittel enthält (Abb. 10.77), so steigt die Flüssigkeitssäule im Steigrohr des Innengefäßes über den Flüssigkeitsspiegel des Außengefäßes, wenn die Moleküle des Lösungsmittels durch die

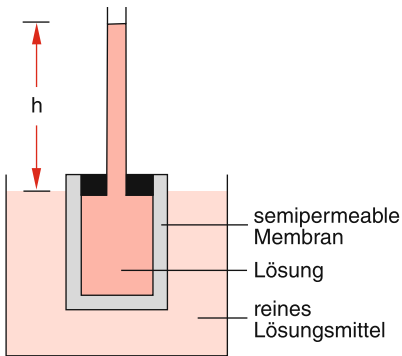


Abb. 10.77. Demonstration der Osmose in einer Pfefferschen Zelle

Membran diffundieren können, die des gelösten Stoffes jedoch nicht.

Solche Membranen mit stoffspezifischer Transmission nennt man *semipermeable Wände*. Beispiele sind die Zellmembranen biologischer Zellen.

Im Beispiel der Abb. 10.77 führt der Konzentrationsunterschied des gelösten Stoffes innerhalb und außerhalb der Zelle zu einer Diffusion der Lösungsmittelmoleküle, die so lange andauert, bis der dadurch entstehende Überdruck

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$$

in der Zelle die Nettodiffusion auf Null bringt, d. h. dann wandern im Gleichgewichtszustand im Mittel genauso viele Moleküle des Lösungsmittels von außen nach innen wie in umgekehrter Richtung.

Die durch den Konzentrationsgradienten bedingte Nettodiffusion heißt **Osmose** und der dadurch entstehende Druckunterschied Δp heißt osmotischer Druck.

Der osmotische Druck einer Lösung ist proportional zur Konzentration der gelösten Teilchen und zur Temperatur. Experimentell findet man das zur allgemeinen Gasgleichung analoge **van't Hoff'sche Gesetz**:

$$p_{\text{osm}} \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad , \quad (10.138)$$

wobei ν die Zahl der Mole der gelösten Substanz im Volumen V der Lösung ist. Der osmotische Druck einer Lösung ist genauso groß wie der Gasdruck, den die gelösten Moleküle in der Gasphase bei der Temperatur T auf die Behälterwand ausüben würden.

b) Dampfdruckerniedrigung

Durch die zusätzlichen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz wird die Austrittsarbeit der Lösungsmittelmoleküle erhöht. Dies bedeutet, dass bei einer Lösung weniger Moleküle des Lösungsmittels von der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen als beim reinen Lösungsmittel bei gleicher Temperatur. Der Dampfdruck p_s der Lösung wird daher abgesenkt.

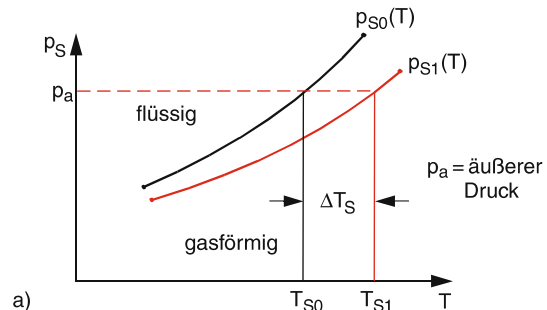
Diese **Dampfdruckerniedrigung** Δp ist proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes (wenn dessen Dampfdruck vernachlässigbar klein ist gegen den des Lösungsmittels).

Es gilt das von *Raoult* gefundene Gesetz:

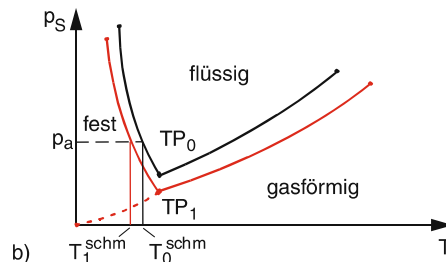
$$\frac{\Delta p_s}{p_{s0}} = - \frac{\nu_1}{\nu_0 + \nu_1} \quad , \quad (10.139a)$$

wobei p_{s0} der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist, ν_0 die Zahl der Mole des Lösungsmittels und ν_1 die des gelösten Stoffes. Bei verdünnten Lösungen ist $\nu_1 \ll \nu_0$, und die Dampfdruckerniedrigung ist dann

$$\Delta p_s = - p_{s0} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_0} \quad . \quad (10.139b)$$



a)



b)

Abb. 10.78. (a) Dampfdruckerniedrigung und Siedepunkterhöhung ΔT_s ; (b) Gefrierpunkterniedrigung ΔT_{Schm}

Die Dampfdruckerniedrigung bewirkt eine Erhöhung der Siedetemperatur T_S , wie in Abb. 10.78a illustriert wird. Man muss nämlich den Dampfdruck um Δp_S erhöhen, damit er beim Siedepunkt wieder gleich dem äußeren Druck p wird. Aus der Dampfdruckkurve (10.127) lässt sich der Zusammenhang zwischen Δp_S und ΔT herleiten.

Differentiation von (10.127) nach T liefert

$$\frac{dp_S}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2} p_S \Rightarrow \Delta T = \frac{RT^2}{\Lambda} \frac{\Delta p_S}{p_S},$$

Mit (10.139b) und $\Delta p_S(v_1/v_0) = -\Delta p_S(\Delta T)$ ergibt dies das **Raoult'sche Gesetz**:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Lambda} \frac{v_1}{v_0}. \quad (10.140a)$$

Sind mehrere Stoffe mit den molaren Konzentrationen v_i gelöst, so wird

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Lambda v_0} \sum_i v_i. \quad (10.140b)$$

Über die molare Verdampfungswärme Λ des Lösungsmittels hängt der Wert ΔT der Siedetemperaturerhöhung auch vom spezifischen Lösungsmittel ab.

Bei gelösten Stoffen, deren Moleküle teilweise in der Lösung dissoziieren (z. B. dissoziiert NaCl in $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), läuft die Summe in (10.140b) über die molaren Konzentrationen der dissoziierten und der nichtdissoziierten Bestandteile. Die Dampfdruckerniedrigung führt auch zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes einer Lösung (Abb. 10.78b). Analog

zu (10.140a) gilt:

$$\Delta T_{\text{Schm}} = -\frac{RT^2}{\Lambda_{\text{Schm}}} \frac{v_1}{v_0}, \quad (10.141)$$

wobei Λ_{Schm} die molare Schmelzwärme des Lösungsmittels ist.

BEISPIEL

Für Wasser ergibt sich bei einer Konzentration von v_1 Mol des gelösten Stoffes in 1 l Wasser eine Schmelzpunkterniedrigung von

$$\Delta T_{\text{Schm}} = -1,85 \text{ K} \cdot v_1.$$

Löst man 50 g NaCl ($M(\text{NaCl}) = 58 \text{ g/mol}$) in 1 l Wasser, so wird bei vollständiger Dissoziation in $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ die Schmelzpunkterniedrigung mit $\sum v_i = 2 \cdot 50/58 \approx 1,72$ mol etwa $\Delta T = -3,2 \text{ K}$.

Meerwasser hat deshalb eine Schmelztemperatur, die, je nach Salzkonzentration, um einige K unter 0°C liegt. Man nutzt diese Erniedrigung der Schmelztemperatur aus, um durch Salzstreuung Eis aufzutauen. Aus (10.2) lässt sich der Nullpunkt der Fahrenheitskala zu $\approx -17,8^\circ\text{C}$ berechnen. Zu seiner Realisierung benutzte man ebenfalls die Schmelzpunkterniedrigung durch Salz.

Lösungen haben also insgesamt einen größeren Temperaturbereich der flüssigen Phase gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

ZUSAMMENFASSUNG

- Die Temperatur eines Körpers wird entweder als absolute Temperatur T in Kelvin oder als Celsius-temperatur $T_C/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273,15$ angegeben. Zur Temperaturmessung können im Prinzip alle temperaturabhängigen Größen verwendet werden (z. B. Flüssigkeitsvolumen, elektrischer Widerstand, Thermospannung).
- Die thermische Ausdehnung von Körpern hat ihren Grund in dem anharmonischen Wechselwirkungspotential zwischen benachbarten Atomen.
- Die absolute Temperatur wird mit dem Gasthermometer bestimmt, das die der Temperatur proportionale Gasdruckerhöhung zur Temperaturmessung ausnutzt.
- Die Wärmeenergie eines Körpers wird bestimmt durch die kinetische und potentielle Energie seiner Atome bzw. Moleküle. Die einem Mol zugeführte Wärmemenge $\Delta Q = C \cdot \Delta T$ ist proportional zu seiner Temperaturerhöhung ΔT . Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_V = R \cdot f/2$ ist gleich dem Produkt aus Gaskonstante $R = k \cdot N_A$ und der halben Zahl f der Freiheitsgrade für die Bewegung der Atome bzw. Moleküle.