

FOKUS 1

Die Eigenschaften der Gase

Ein **Gas** ist eine Form von Materie, die einen beliebigen Behälter stets vollständig ausfüllt. In diesem Fokus werden die Eigenschaften der Gase eingeführt, auf die im weiteren Verlauf des Textes zurückgegriffen wird.

1.1 Das ideale Gas

Ein „ideales Gas“ ist ein vereinfachendes, idealisiertes Konzept zur Beschreibung von Gasen. Die Zustandsgleichung des idealen Gases kann aus experimentellen Befunden gewonnen werden, die durch das Boyle'sche Gesetz, das Charles'sche Gesetz und durch das Avogadro-Prinzip beschrieben werden.

1.1.1 Die Zustände der Gase; 1.1.2 Zustandsgleichungen und Gasgesetze

1.2 Die Bewegung von Molekülen in Gasen

Ein zentraler Aspekt der Physikalischen Chemie ist es, Modelle für das Verhalten von Molekülen aufzustellen, um die beobachteten Phänomene erklären zu können. Ein Paradebeispiel hierfür ist die Ableitung eines Modells für das Verhalten der Moleküle (oder Atome) eines idealen Gases, die sich in ständiger, ungerichteter Bewegung befinden. Dieses Modell ist die Grundlage für die molekulare kinetische Gastheorie. Sie liefert nicht nur eine Erklärung für die Gasgesetze, sondern sie kann auch benutzt werden, um die mittlere Geschwindigkeit zu berechnen, mit der sich Moleküle in einem Gas bewegen, sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur. In Kombination mit der Boltzmann-Verteilung (siehe Prolog „Energie, Temperatur und Chemie“) erlaubt uns das Modell darüber hinaus, Geschwindigkeitsverteilungen sowie deren Abhängigkeit von Molekülmasse und Temperatur anzugeben.

1.2.1 Die kinetische Gastheorie; 1.2.2 Intermolekulare Stöße

1.3 Reale Gase

Das ideale Gas ist ein ausgezeichneter Ausgangspunkt für die Betrachtung aller Gase, und dessen Eigenschaften werden uns bei der Betrachtung der Thermodynamik und der Kinetik immer wieder begegnen. Allerdings weicht das tatsächliche Verhalten von „realen Gasen“ von diesen idealisierten Eigenschaften ab. Daher beschäftigen wir uns in diesem Abschnitt mit der Interpretation dieser Abweichungen, und wir verfeinern das Modell, indem wir die Effekte molekularer Anziehungs- und Abstoßungskräfte berücksichtigen. Die Diskussion realer Gase ist ein weiteres Beispiel dafür, dass einfache Modellvorstellungen bald an ihre Grenzen stoßen können, jedoch durch Berücksichtigung weiterer Aspekte und Verfeinerung der Theorie den Beobachtungen in der realen Welt angepasst werden können.

1.3.1 Abweichungen vom idealen Verhalten; 1.3.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Anwendungen

Das ideale Gasgesetz und die kinetische Gastheorie finden Anwendung bei der Betrachtung der Vorgänge in einem einzelnen Reaktionsgefäß, oder sogar auf einem ganzen Planeten. Im Exkurs „Anwendung 1: Umweltwissenschaft – Die Bedeutung der Gasgesetze für das Wetter“ am Ende von Abschn. 1.1 werden wir sehen, wie die Gasgesetze dazu benutzt werden, um meteorologische Phänomene zu beschreiben und zu verstehen. Wie wir in „Anwendung 2: Astrophysik – Die Sonne als Ball aus idealem Gas“ am Ende von Abschn. 1.2 sehen werden, findet die kinetische Gastheorie auch Anwendung in Bereichen, die vielleicht nicht sofort erwarten würden, wie etwa bei der Diskussion der Zusammensetzung von Himmelskörpern.

1.1 Das ideale Gas

Motivation

Die Gleichungen, die das Verhalten eines idealen Gases beschreiben, bilden die Grundlage zur Ableitung vieler, komplexerer Gesetze der Physikalischen Chemie. Das ideale Gasgesetz ist darüber hinaus eine gute erste Näherung, um das Verhalten realer Gase zu beschreiben.

Schlüsselideen

Das ideale Gasgesetz, das eine Reihe empirischer Beobachtungen zusammenfasst, beschreibt die Eigenschaften eines realen Gases umso präziser, je näher sich der Druck eines Gases null nähert.

Voraussetzungen

Zum Verständnis dieses Abschnitts benötigen Sie Kenntnis über Größen und Einheiten sowie ihre Umrechnung, wie in „Toolkit 1: Größen und Einheiten“ beschrieben. Außerdem sollten Sie mit den Konzepten des Drucks, des Volumens, der Stoffmenge und der Temperatur vertraut sein, die in „Toolkit 2: Eigenschaften von Materie“ erläutert werden.

Die Eigenschaften der Gase gehörten zu den ersten physikalischen Größen, die in Experimenten quantifiziert werden konnten. Die technologischen Anforderungen von Ballonfahrten im siebzehnten und achtzehnten Jahrhundert gaben diesen Untersuchungen einen entscheidenden Schub. Dadurch wurden die Grundlagen zur Entwicklung des kinetischen Gasmodells gelegt, das wir in Abschn. 1.2 vorstellen werden.

1.1.1 Die Zustände der Gase

Der **physikalische Zustand** eines Stoffs ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert: Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand. Durch Angabe der Werte für Volumen (V), Stoffmenge (n), Druck (p) und Temperatur (T) wird beispielsweise der Zustand eines reinen Gases spezifiziert.

(a) Druck

Der Ursprung der durch ein Gas ausgeübten Kraft ist das unablässige Aufprallen der Moleküle auf die Gefäßwand. Diese Stöße sind so zahlreich, dass sie praktisch eine gleich bleibende Kraft ausüben, die sich als gleichmäßiger Druck äußert. Die SI-Einheit des

Tab. 1.1 Druckeinheiten.^{*)}

Name	Symbol	Wert
Pascal	Pa	1 Pa = 1 N m⁻², 1 kg m⁻¹ s⁻²
Bar	bar	1 bar = 10⁵ Pa
Physikalische Atmosphäre	atm	1 atm = 101,325 kPa
Torr	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa = 133,32... Pa
Millimeter Quecksilbersäule	mmHg	1 mmHg = 133,322... Pa
Pfund pro Quadratzoll	psi	1 psi = 6,894 757... kPa

*) Die hervorgehobenen Umrechnungsfaktoren sind exakt.

Drucks, das Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$), wird in „Toolkit 1: Größen und Einheiten“ eingeführt. Wir werden sehen, dass auch einige andere Einheiten weit verbreitet sind (Tab. 1.1). Ein Druck von 1 bar ist der **Standarddruck** zur Tabellierung von Daten; wir bezeichnen ihn mit $p^\ominus$.

Wenn sich zwei Gase in voneinander getrennten Behältern mit einer gemeinsamen beweglichen Wand (einem „Kolben“) befinden (Abb. 1.1), wird das Gas mit dem höheren Druck das mit dem kleineren Druck komprimieren (d. h. dessen Volumen verkleinern). Der Druck in dem expandierenden Gas sinkt dabei, während der des anderen Gases durch die Komprimierung ansteigt. Irgendwann sind beide Drücke gleich und die Position der Wand ändert sich nicht mehr. Die beiden Gase befinden sich durch diese Gleichheit der Drücke im **mechanischen Gleichgewicht**. Der Druck eines Gases zeigt demzufolge an, ob sich eine Kammer mit diesem Gas im mechanischen Gleichgewicht mit einer durch eine bewegliche Wand abgeteilten Nachbarkammer befindet.

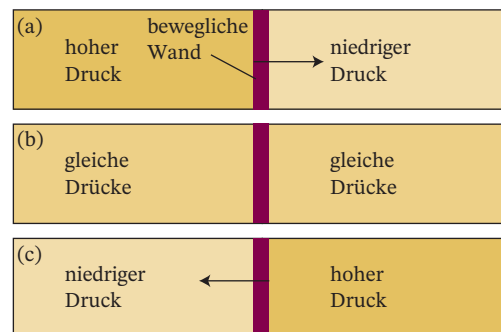


Abb. 1.1 Wenn ein Teilsystem mit hohem Druck von einem zweiten mit niedrigem Druck durch eine bewegliche Wand abgetrennt ist, wird die Wand in Richtung des kleineren Drucks geschoben, wie in (a) und (c). Wenn die Drücke in beiden Teilsystemen gleich sind, bewegt sich die Wand nicht (b); die Systeme befinden sich im mechanischen Gleichgewicht.

Toolkit 1: Größen und Einheiten

Das Ergebnis einer Messung ist eine **physikalische Größe** (zum Beispiel eine Masse oder eine Dichte), die als Vielfaches einer vereinbarten **Einheit** angegeben wird:

$$\text{Physikalische Größe} = \text{Zahlenwert} \times \text{Einheit}.$$

Wir können Einheiten wie algebraische Größen behandeln, können sie miteinander multiplizieren, durch sie dividieren und sie gegeneinander kürzen. Der Ausdruck (physikalische Größe)/Einheit ist einfach der Zahlenwert unserer Messung, d. h. eine dimensionslose Größe. Wir könnten die Masse eines Objektes mit $m = 2,5 \text{ kg}$ oder auch mit $m/\text{kg} = 2,5$ angeben. Das Kilogramm (kg) ist ein Sonderfall: Obwohl es eine Basiseinheit ist, entspricht es 10^3 g und Präfixe werden dem Gramm vorangestellt (z. B. $1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}$). Eine Auflistung weiterer Einheiten finden Sie in Tab. A.1 im Anhang dieses Buchs.

Obwohl es sich bewährt hat, ausschließlich **SI-Einheiten** aus dem internationalen Maßeinheitensystem (SI) zu verwenden, werden historisch bedingt auch einige nicht-SI-Einheiten nach wie vor verwendet und akzeptiert. Physikalische Größen werden kursiv gesetzt oder mit griechischen Buchstaben benannt (m für die Masse, μ für das chemische Potenzial); alle Einheiten und deren Präfixe werden steil gesetzt, um eine Unterscheidung von den Größen zu ermöglichen (m für Meter, μm für Mikrometer).

Einheiten können mit einem Präfix für eine Zehnerpotenz versehen werden. Die am häufigsten verwendeten Präfixe sind in Tab. A.2 im Anhang dieses Buchs aufgeführt. Folgende Beispiele verdeutlichen ihre Verwendung:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}, 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}, 1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}.$$

Potenzen von Einheiten gelten sowohl für die Einheit selbst als auch für den ihr vorangestellten Präfix, z. B. $1 \text{ cm}^3 = 1 (\text{cm})^3 = 1(10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$. Beachten Sie, dass 1 cm^3 nicht $1 \text{ c}(\text{m}^3)$ bedeutet. Wenn wir numerische Berechnungen durchführen, notieren wir die Zahlenwerte von Größen am besten ebenfalls in wissenschaftlicher Schreibweise, also in Zehnerpotenzen (nach dem Schema $n, nnn \times 10^n$).

Im SI-System wurden alle Einheiten auf sieben **Basiseinheiten** zurückgeführt, die in Tab. A.3 im Anhang dieses Buchs aufgeführt sind. Alle anderen physikalischen Größen sind in Zusammensetzungen dieser Einheiten darstellbar und werden in **abgeleiteten Einheiten** angegeben. Die Molarität (formeller auch als Stoffmengenkonzentration bezeichnet), die Menge einer Substanz dividiert durch das

von ihr eingenommene Volumen, wird beispielsweise in mol dm^{-3} angegeben, also durch die Kombination der Einheiten für Stoffmenge und Volumen. Einige abgeleitete Einheiten haben spezielle Namen und Symbole, auf die wir eingehen werden, sobald wir sie verwenden. Die Kraft wird beispielsweise in der abgeleiteten Einheit Newton angegeben, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ (siehe in Tab. A.4 im Anhang dieses Buchs).

Der Atmosphärendruck wird mittels eines *Barometers* gemessen. Die Urform des Barometers (erfunden von Torricelli, einem Schüler Galileis) bestand aus einem umgedrehten, am oberen Ende zugeschmolzenen Rohr, gefüllt mit Quecksilber. Wenn sich die Quecksilbersäule im mechanischen Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet, ist der Druck am unteren Rohrende gleich dem Atmosphärendruck. Daraus folgt, dass die Höhe der Säule proportional zum Atmosphärendruck ist.

Zur Gasdruckmessung in Apparaturen verwendet man Manometer; in der Regel sind dies Geräte, deren elektrische Eigenschaften vom Druck abhängen. Ein Beispiel ist das *Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer*; hier werden die Moleküle im Gas ionisiert, der Ionenstrom gemessen und daraus der Druck ermittelt. Bei einem *Kapazitätsmanometer* verfolgt man die Auslenkung eines Diaphragmas relativ zu einer unbeweglichen Elektrode über den Effekt dieser Auslenkung auf die elektrische Kapazität der Anordnung. Auch bestimmte Halbleitermaterialien reagieren auf Druckänderungen und werden als Transducer (Energiewandler) in Manometern auf Halbleiterbasis eingesetzt.

(b) Temperatur

Das Konzept der Temperatur wird in „Toolkit 2: Eigenschaften der Materie“ eingeführt. In der Frühzeit der Temperaturmessung (und in der Praxis auch heute) wurden Temperaturen mit Bezug auf die Länge einer Flüssigkeitssäule festgelegt: Die Längendifferenz, die sich ergab, wenn das Thermometer erst in schmelzendes Eis und dann in siedendes Wasser getaucht wurde, teilte man in 100 „Grad“-Schritte und bezeichnete den tiefsten Punkt mit 0. So erhielt man die **Celsius-Temperaturskala**. Celsiustemperaturen (Symbol θ , theta) werden in *Grad Celsius* ($^{\circ}\text{C}$) angegeben. Da sich verschiedene Flüssigkeiten bei der Ausdehnung unterschiedlich verhalten, können Thermometer aus verschiedenen Materialien geringfügig verschiedene Temperaturen anzeigen. Eine stoffunabhängige absolute Temperaturskala kann

man mithilfe des Drucks eines **idealen Gases** gewinnen. Sie entspricht, wie wir sehen werden, der **thermodynamischen Temperaturskala**, die wir in Abschn. 3.1 einführen werden; wir verwenden schon ab jetzt diesen Namen, um Verwechslungen zu vermeiden.

Auf dieser thermodynamischen Temperaturskala werden Temperaturen mit T bezeichnet und üblicherweise in *Kelvin* (K, nicht °K!) angegeben. Die exakte Beziehung zwischen thermodynamischer und Celsius-Temperatur ist

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15. \quad (1.1)$$

Diese Beziehung ist die heute gebräuchliche Definition der Celsius-Temperaturskala anhand der grundlegenden Kelvin-Skala. Es folgt unmittelbar, dass eine Temperaturdifferenz von 1 °C einer Differenz von 1 K entspricht.

Illustration 1.1

Um 25,00 °C in Kelvin auszudrücken, schreiben wir mithilfe von Gl. (1.1):

$$\begin{aligned} T/\text{K} &= (25,00)/^{\circ}\text{C} + 273,15 = 25,00 + 273,15 \\ &= 298,15. \end{aligned}$$

Die Einheiten (hier °C) können wie Zahlen gekürzt werden. Einen solchen Ausdruck nennt man *Größengleichung*: Eine physikalische Größe wird als Produkt eines Zahlenwerts (25,00) und einer Einheit (°C) geschrieben (siehe „Toolkit 1: Größen und Einheiten“). Durch Multiplikation beider Seiten mit der Einheit K erhält man das Ergebnis $T = 298,15 \text{ K}$.

Toolkit 2: Eigenschaften der Materie

Der Zustand einer makroskopischen Probe wird festgelegt, indem man die Werte einer Reihe von Eigenschaften angibt. Zu ihnen gehören:

- Die **Masse** m , ein Maß für die Menge einer Substanz (Einheit: Kilogramm, kg).
- Das **Volumen** V , ein Maß für den von der Probe eingenommenen Raum (Einheit: Kubikmeter, m^3).
- Die **Stoffmenge** n , ein Maß für die Zahl von Teilchen (Atome, Moleküle oder Formeleinheiten) in der Probe (Einheit: Mol, mol).

Die Stoffmenge n (umgangssprachlich auch die „Molzahl“ genannt), ist ein Maß für die Zahl der Teilchen in einer Probe. Die offizielle Bezeichnung dieser Größe ist „Stoffmenge“, oft spricht man aber kurz

von der „Menge“. Die Einheit 1 mol ist als die Zahl von Kohlenstoffatomen in exakt 12 g Kohlenstoff-12 definiert. Die Zahl von Teilchen in einem Mol Substanz wird als **Avogadro-Konstante** N_A bezeichnet; ihr Zahlenwert ist $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (N_A ist somit eine Konstante mit einer Einheit und keine reine Zahl, weshalb die gelegentlich anzutreffende Bezeichnung „Avagadro-Zahl“ falsch ist!).

Die **molare Masse** oder **Molmasse** M einer Substanz (Einheit: formal Kilogramm pro Mol, in der Praxis meist Gramm pro Mol, g mol^{-1}) ist die Masse pro Mol Atome, Moleküle oder Formeleinheiten. Die Stoffmenge einer aus bekannten Teilchen bestehenden Probe kann sehr einfach berechnet werden:

$$n = \frac{m}{M}.$$

Hinweis Sie sollten darauf achten, die **atomare** oder **molekulare** Masse (also die Masse eines einzelnen Atoms oder Moleküls; Einheit: kg) sauber von der Molmasse (der Masse pro Mol dieser Atome oder Moleküle; Einheiten: kg mol^{-1}) zu unterscheiden. Relative molekulare Massen von Atomen und Molekülen, $M_r = m/m_u$, wobei m die Masse des Atoms oder Moleküls und m_u die **atomare Masseneinheit** ist (siehe Liste der Naturkonstanten im Einband dieses Buchs), werden in der alltäglichen Praxis immer noch häufig als „Atomgewicht“ oder „Molekulargewicht“ bezeichnet, obwohl es sich um dimensionslose Größen und ganz bestimmt nicht um „Gewichte“ handelt (das Gewicht beschreibt die Kraft, die aufgrund der Gravitation auf ein Objekt wirkt).

Eine Probe kann einem **Druck** p (Einheit Pascal, Pa; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) ausgesetzt werden. Dieser ist definiert als die einwirkende Kraft F dividiert durch die Fläche A , auf die diese Kraft wirkt. Obwohl das Pascal die SI-Einheit des Drucks ist (siehe in Tab. A.3 im Anhang dieses Buchs), werden Drücke oft auch in bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) oder Atmosphären ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ [exakt]) angegeben, die beide dem typischen Druck der uns umgebenden Atmosphäre entsprechen. Da viele physikalische Eigenschaften von Substanzen druckabhängig sind, ist es sinnvoll, einen Standarddruck zu wählen, für den man Werte dieser Größen tabelliert. Dieser **Standarddruck** ist gegenwärtig definiert als $p^{\ominus} = 1 \text{ bar}$ (exakt).

Um den Zustand einer Probe vollständig festzulegen, müssen wir auch ihre **Temperatur** T angeben. Formal ist die Temperatur eine Größe, die angibt, in welcher Richtung Energie in Form von Wärme fließen wird, wenn wir zwei Systeme über eine wärmeleitende Wand miteinander in Kontakt bringen: Energie fließt dann vom System mit der höheren Temperatur in das System mit der niedrigeren Temperatur.

Das Symbol T verwenden wir für die **thermodynamische Temperatur**, die eine absolute Skala mit dem Anfangspunkt $T = 0$ ist. Temperaturen oberhalb von $T = 0$ werden meist auf der **Kelvin-Skala** angegeben, in der die Temperaturintervalle in Kelvin (K) eingeteilt sind. Bis 2019 war die Kelvin-Skala dadurch festgelegt, dass man die Temperatur des *Tripelpunkts von Wasser* (die Temperatur, bei der Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht stehen) als 273,16 K definiert. (Die seit 2019 gültige Definition des Kelvin basiert auf der *Boltzmann-Konstante* k und ist somit materialunabhängig; siehe Liste der Naturkonstanten im Einband dieses Buchs) Experimentell findet man, dass der Gefrierpunkt von Wasser (der Schmelzpunkt von Eis) bei 1 atm gerade 0,01 K unter dem Tripelpunkt liegt, also bei 273,15 K.

Wenn eine Probe in kleinere Einzelproben aufgeteilt wird und eine untersuchte Größe der Gesamtprobe sich nun aus der Summe dieser Größe in den Einzelproben ergibt, spricht man von einer **extensiven Größe**. Beispiele dafür sind die Masse m oder das Volumen V . Wenn eine Größe hingegen auch in den Einzelproben unverändert bleibt, spricht man von einer **intensiven Größe**. Die Summe dieser Größe in den Einzelproben wäre also ungleich der Größe in der ursprünglichen, ungeteilten Probe. Beispiele dafür sind die Temperatur und der Druck. Die **Dichte** ρ , mit $\rho = m/V$, ist ebenfalls eine intensive Größe, da sie in allen Einzelproben gleich groß wäre wie in der ungeteilten Gesamtprobe. Alle molaren Größen, $X_m = X/n$, bei denen sowohl X als auch n extensive Größen sind, stellen intensive Größen dar.

Hinweis Für den Nullpunkt der Temperatur auf der thermodynamischen Skala schreiben wir $T = 0$, nicht $T = 0$ K. Es handelt sich um eine *absolute* Skala; die niedrigste Temperatur ist immer null, ungeachtet der Skalenteilung (genau wie wir $p = 0$ für den Nullpunkt des Drucks schreiben, ohne eine Einheit wie bar oder Pa anzugeben). Da die Celsiusskala nicht absolut ist, müssen wir hingegen 0°C schreiben.

1.1.2 Zustandsgleichungen und Gasgesetze

Der **physikalische Zustand** eines Stoffs ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert: Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand. Durch Angabe der Werte für Stoffmenge (n), Volumen (V), Druck (p) und Temperatur (T) wird beispielsweise der Zustand eines reinen Gases spezifiziert. Wie experimentell nachgewiesen wurde, genügt es allerdings, Werte für drei dieser Variablen an-

zugeben; damit ist der Wert der vierten festgelegt. Mit anderen Worten: Das Experiment zeigt, dass ein reines Gas durch eine **Zustandsgleichung** beschrieben wird, die einen Zusammenhang zwischen den vier Variablen angibt.

Die allgemeine Form einer solchen Zustandsgleichung lautet

$$p = f(T, V, n). \quad (1.2)$$

Sie sagt aus, dass wir den Druck auf eine Substanz berechnen können, wenn wir die Parameter T , V und n kennen. Jede Substanz wird von einer eigenen Zustandsgleichung beschrieben; die explizite Form dieser Beziehung kennen wir aber nur in einigen wenigen Sonderfällen. Ein wichtiges Beispiel ist die Zustandsgleichung des „idealen Gases“: Sie lautet $p = nRT/V$, wobei R eine Konstante ist, die von der Zusammensetzung des Gases unabhängig ist.

Die Zustandsgleichung eines Gases bei niedrigem Druck wurde durch Kombination mehrerer empirisch gefundener Gesetzmäßigkeiten aufgestellt.

(a) Die empirische Basis

Die folgenden einzelnen Gasgesetze werden als bekannt vorausgesetzt:

Das **Gesetz** $pV = \text{konstant}$ (1.3a)

von Boyle: (für n , $T = \text{konst.}$)

Das **Gesetz** $V = \text{Konstante} \times T$ (1.3b)

von Charles: (für n , $p = \text{konst.}$)

$p = \text{Konstante} \times T$ (1.3c)

(für n , $V = \text{konst.}$)

Das **Avogadro-** $V = \text{Konstante} \times n$ (1.3d)

Prinzip: (für p , $T = \text{konst.}$)

Die Gesetze von Boyle und Charles sind Beispiele für **Grenzgesetze**, d. h. sie beschreiben einen Zusammenhang, der nur in einem bestimmten Grenzfall (hier $p \rightarrow 0$) exakt gilt. So finden wir zum Beispiel empirisch, wenn das Volumen einer Substanz der Beziehung $V = aT + bp + cp^2$ gehorcht, dass für den Grenzfall $p \rightarrow 0$ gilt: $V = aT$. Obwohl die gegebenen Beziehungen nur bei $p = 0$ exakt gültig sind, können sie auch bei alltäglichen Druckverhältnissen ($p \approx 1$ bar) sinnvoll angewendet werden, weshalb sie in der Chemie häufig genutzt werden.

In Abb. 1.2 ist die Abhängigkeit des Drucks einer Gasprobe vom Volumen gezeigt. Jede Kurve gehört zu einer bestimmten Temperatur und wird deshalb **Isotherme** genannt. Entsprechend dem Gesetz von Boyle haben die Isothermen die Form von Hyperbeln (Kurven, die man durch Auftragung von y gegen x

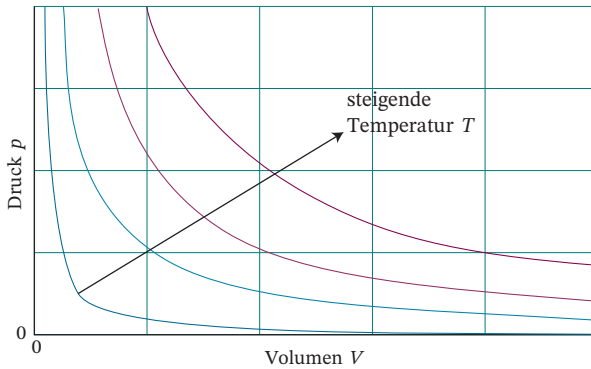


Abb. 1.2 Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen einer konstanten Stoffmenge eines idealen Gases bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind Hyperbeln ($pV = \text{konstant}$); sie werden als **Isothermen** bezeichnet.

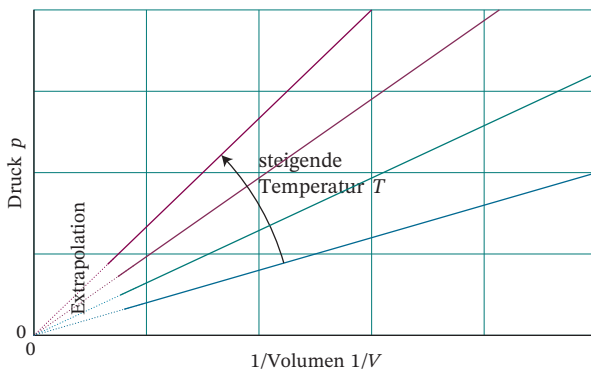


Abb. 1.3 Bei Auftragung des Drucks eines idealen Gases als Funktion von $1/V$ bei konstanter Temperatur ergeben sich Geraden. Diese Geraden erreichen extrapoliert bei $1/V = 0$ einen Druck von $p = 0$.

für $xy = \text{konstant}$ oder $y = \text{Konstante}/x$ erhält). Alternativ kann man den Druck in Abhängigkeit von $(1/\text{Volumen})$ darstellen, wie es in Abb. 1.3 gezeigt ist. In Abb. 1.4 ist die lineare Änderung des Volumens mit der Temperatur gemäß dem Gesetz von Charles dargestellt. Die Linien sind **Isobaren** – Kurven, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem Druck angeben. In Abb. 1.5 ist schließlich die lineare Beziehung zwischen Druck und Temperatur gezeigt, wobei die einzelnen Kurven, die **Isochoren**, die Variation einer Eigenschaft bei konstantem Volumen wiedergeben.

Hinweis Eine Beziehung zwischen zwei Größen, deren Gültigkeit überprüft werden soll, sollte man möglichst in einen linearen Zusammenhang überführen, da man bei der grafischen Auftragung Abweichungen von einer Gerade viel leichter erkennen kann als Abweichungen von einer Kurve. Die Formulierung von Beziehungen, die bei einer grafischen Auftragung in einer Geraden resultieren, ist eine äußerst wichtige

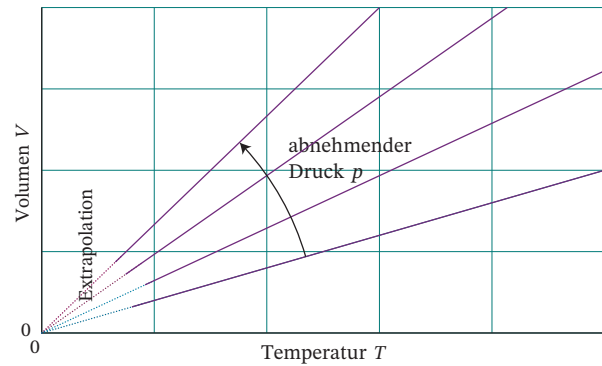


Abb. 1.4 Die Änderung des Volumens einer festen Stoffmenge eines idealen Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck. Für $T \rightarrow 0$ laufen alle **Isobaren** auf $V = 0$ zu, was $\theta = -273,15^\circ\text{C}$ entspricht.

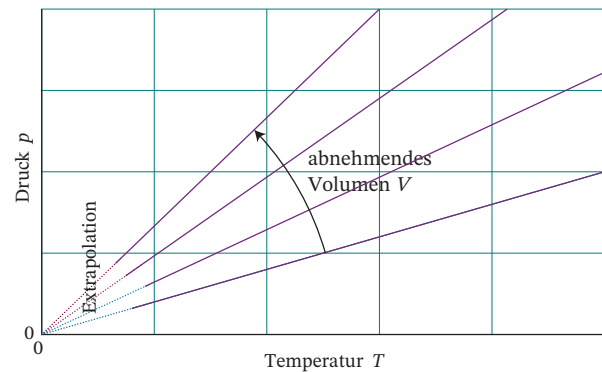


Abb. 1.5 Bei konstantem Volumen ist auch der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur eines idealen Gases linear. Alle hier gezeigten Geraden, die als **Isochoren** bezeichnet werden, laufen bei $T = 0$ ($\theta = -273,15^\circ\text{C}$) auf $p = 0$ zu.

und weit verbreitete Vorgehensweise in der Physikalischen Chemie.

Die durch die Gln. (1.3a) bis (1.3d) beschriebenen empirischen Befunde können wie folgt in einer einzigen Gleichung zusammengefasst werden:

$$pV = \text{Konstante} \times nT.$$

Dieser Ausdruck steht im Einklang mit dem Gesetz von Boyle ($pV = \text{konstant}$) für $n, T = \text{konstant}$, mit beiden Schreibweisen des Gesetzes von Charles ($p \propto T, V \propto T$) für $n, V = \text{konstant}$ bzw. $n, p = \text{konstant}$ sowie mit dem Avogadro-Prinzip ($V \propto n$) für $p, T = \text{konstant}$. Der für alle Gase gleiche Proportionalitätsfaktor wird als (molare) **Gaskonstante** R bezeichnet. Der resultierende Ausdruck

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

heißt **ideales Gasgesetz** (oder **Zustandsgleichung des idealen Gases**). Sie ist die näherungsweise gültige Zustandsgleichung aller Gase und trifft umso exakter zu, je kleiner der Druck des Gases ist. Ein Gas,

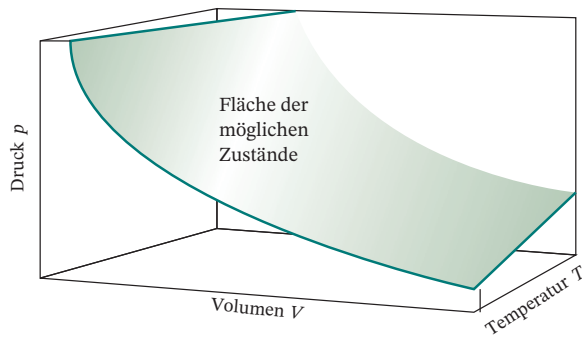


Abb. 1.6 Ausschnitt aus der p, V, T -Fläche einer gegebenen Stoffmenge eines idealen Gases. Zu allen Zuständen, die das Gas annehmen kann, gehört jeweils ein Punkt auf dieser Fläche.

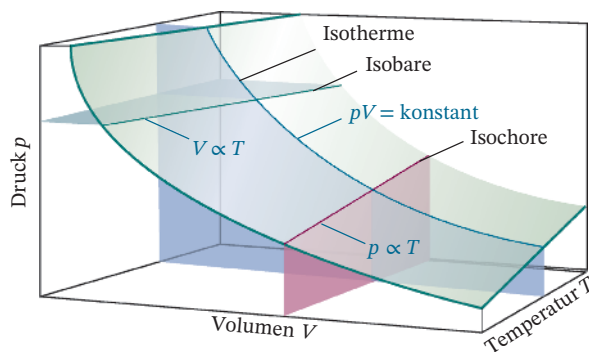


Abb. 1.7 Als Schnitte durch die in Abb. 1.6 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.2, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.4 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.5.

das Gl. (1.4) immer exakt erfüllt, heißt **ideales Gas**. Gase, die durch Gl. (1.4) nur im Grenzfall $p \rightarrow 0$ exakt beschrieben werden, und bei höheren Drücken immer stärker vom idealen Verhalten abweichen, nennt man **reale Gase**. Um den Wert der Gaskonstante zu bestimmen, berechnet man für ein Gas im Grenzfall sehr kleinen Drucks (d. h. bei nahezu idealem Verhalten) $R = pV/nT$.

Die Fläche in Abb. 1.6 zeigt den Verlauf des Drucks einer bestimmten Gasmenge in Abhängigkeit von ihrem Volumen und ihrer thermodynamischen Temperatur entsprechend Gl. (1.4). Ein ideales Gas kann nur Zustände in dieser Fläche annehmen: es kann nicht in Zuständen vorliegen, die Punkten außerhalb dieser Fläche entsprechen. Die Kurven in den Abb. 1.2, 1.4 und 1.5 sind Schnitte durch diese Fläche, wie in Abb. 1.7 dargestellt.

Beispiel 1.1: Anwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases

In einem Industrieprozess wird Stickstoff in einem Gefäß mit konstantem Volumen auf 500 K erhitzt.

Bei Eintritt in den Behälter beträgt sein Druck $p = 100 \text{ atm}$ und seine Temperatur $T = 300 \text{ K}$. Unter welchem Druck steht das Gas bei Arbeitstemperatur, wenn es sich ideal verhält?

Vorgehensweise Da die Temperatur ansteigt, erwarten wir, dass der Druck zunimmt. Die Zustandsgleichung des idealen Gases in der Form $pV/nT = R$ zeigt, dass pV/nT konstant ist und die Werte der Variablen für zwei Zustände durch ein „kombiniertes Gasgesetz“ zusammenhängen:

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (1.5)$$

Diese Beziehung lässt sich einfach nach der unbekannten Größe umstellen (in diesem Fall p_2), um diese aus den drei bekannten Größen zu berechnen. Die bekannten bzw. unbekannten Größen sind:

	n	p	V	T
Anfangszustand	konstant	100 atm	konstant	300 K
Endzustand	konstant	?	konstant	500 K

Lösung Kürzen des Volumens (wegen $V_1 = V_2$) und der Stoffmenge (wegen $n_1 = n_2$) auf beiden Seiten der kombinierten Gleichung liefert

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

oder nach Umstellen

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times (100 \text{ atm}) = 167 \text{ atm}$$

Selbsttest 1.1

Wenn der Enddruck im beschriebenen Prozess 300 atm beträgt, wie hoch ist dann die Temperatur?

[Antwort: 900 K]

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist in der Physikalischen Chemie von zentraler Bedeutung, da auf ihrer Grundlage zahlreiche thermodynamische Beziehungen hergeleitet werden können. Außerdem lässt sie sich in der Praxis zur Berechnung der Eigenschaften von Gasen unter vielfältigen Bedingungen anwenden. So kann man das molare Volumen $V_m = V/n$ eines idealen Gases unter **Standard-Umgebungsbedingungen** (SATP,

298,15 K und $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$) leicht berechnen: $V_m = RT/p = 24,789 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Früher wurden häufig auch die sogenannten **Standardbedingungen** (STP, 0°C und 1 atm) verwendet; das molare Volumen eines idealen Gases ist dann gleich $22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Das Gesetz von Boyle lässt sich auf molekularer Ebene wie folgt erklären: Wenn man eine Gasprobe auf die Hälfte ihres Anfangsvolumens komprimiert, so treffen innerhalb einer bestimmten Zeit doppelt so viele Moleküle auf die Gefäßwand wie vor der Kompression. Folglich ist die mittlere auf die Wand ausgeübte Kraft ebenfalls doppelt so groß wie zuvor. Wenn das Volumen halbiert wird, verdoppelt sich demzufolge der Druck und pV bleibt konstant. Das Gesetz von Boyle gilt für alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung sofern nur der Druck gering genug ist, weil in diesem Fall die mittlere Entfernung zwischen zwei Molekülen so groß ist, dass diese einander nicht beeinflussen, sich also unabhängig voneinander bewegen. Die molekulare Erklärung des Gesetzes von Charles beruht auf der Tatsache, dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases mit steigender Temperatur zunimmt. Folglich treffen die Moleküle häufiger und heftiger auf die Gefäßwand, üben also einen größeren Druck aus. Eine quantitative Betrachtung dieser Beziehungen finden Sie in Abschn. 1.2.

(b) Gasmischungen

Wenn man sich mit Gasmischungen beschäftigt, stellt sich häufig die Frage, welchen Beitrag jede einzelne Komponente zum Gesamtdruck der Mischung liefert. Der **Partialdruck** p_J eines beliebigen (nicht unbedingt idealen) Gases J in einer Mischung ist definiert als

$$p_J = x_J p \quad (1.6)$$

mit dem **Molenbruch** (auch **Stoffmengenanteil**) x_J der Komponente J, der Anzahl von Molekülen J (Stoffmenge n_J im Verhältnis zur Gesamtzahl n der Moleküle in der Probe),

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad \text{mit} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad (1.7)$$

Wenn kein Molekül J vorhanden ist, wird $x_J = 0$; wenn ausschließlich J vorhanden ist, wird $x_J = 1$. Aus der Definition von x_J folgt unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches $x_A + x_B + \dots = 1$; folglich ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke:

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p. \quad (1.8)$$

Diese Beziehung gilt sowohl für ideale als auch für reale Gase.

Wenn sich alle Gase in der Mischung ideal verhalten, so entspricht der in Gl. (1.6) definierte Partialdruck dem Druck, den jede einzelne Komponente ausüben würde, wenn sie sich bei gleicher Temperatur allein im betrachteten Behälter befände (daher die Bezeichnung „Partialdruck“, anteiliger Druck). Diese Feststellung bildet die Grundlage der ursprünglichen Formulierung des **Gesetzes von Dalton**:

Der Druck einer Mischung von Gasen ist gleich der Summe der Drücke, die die Einzelkomponenten ausüben, wenn sie das Volumen der Mischung jeweils allein ausfüllen.

Inzwischen wissen wir, dass die Beziehung zwischen dem Partialdruck (wie in Gl. (1.6) definiert) und dem Gesamtdruck (wie in Gl. (1.8) gegeben) für alle Gase gilt; die Gleichsetzung des Partialdrucks einer Komponente mit dem Druck, den sie allein im Behälter ausüben würde, gilt dagegen nur für ideale Gase.

Beispiel 1.2: Berechnung von Partialdrücken

Die Zusammensetzung trockener Luft in Höhe des Meeresspiegels (in Massen-%) ist etwa: 75,5 % N_2 , 23,2 % O_2 , 1,3 % Ar. Wie groß ist der Partialdruck jeder Komponente bei einem Gesamtdruck von 1,20 atm?

Vorgehensweise Die Definition des Partialdrucks ist durch Gl. (1.7) gegeben; zu ihrer Anwendung benötigen wir die Molenbrüche der Komponenten, definiert durch Gl. (1.8). Zu ihrer Berechnung machen wir uns zunutze, dass die Anzahl der Moleküle J mit der molaren Masse M_J in einer Probe mit der Masse m_J gegeben ist durch $n_J = m_J/M_J$. Da die Molenbrüche relative Größen sind (also nicht von der Gesamtmasse der Probe abhängen), wählen wir eine willkürliche Masse (etwa 100 g), um uns die Rechnung zu erleichtern. Die Masse von N_2 beträgt dann 75,5 % von 100 g, also 75,5 g.

Lösung Für die Masse von N_2 , O_2 und Ar setzen wir 75,5 g, 23,3 g und 1,3 g ein. Die Stoffmengen der Gase in 100 g Luft betragen dann:

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= \frac{75,5 \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{75,5}{28,02} \text{ mol} = 2,69 \text{ mol} , \\ n(\text{O}_2) &= \frac{23,2 \text{ g}}{32,00 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{23,2}{32,00} \text{ mol} = 0,725 \text{ mol} , \\ n(\text{Ar}) &= \frac{1,3 \text{ g}}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1,3}{39,95} \text{ mol} = 0,033 \text{ mol} . \end{aligned}$$

Die Summe der Stoffmengen ist $n = 3,45$ mol. Die Molenbrüche ergeben sich, indem wir jede dieser Stoffmengen durch 3,45 mol teilen, und die Partialdrücke erhalten wir durch Multiplikation des Molenbruchs mit dem Gesamtdruck 1,20 atm. Es ergibt sich:

	N ₂	O ₂	Ar
Molenbruch:	0,780	0,210	0,0096
Partialdruck/atm:	0,936	0,252	0,012

Selbsttest 1.2

Die Partialdrücke bei einem Gesamtdruck von 0,900 atm sollen berechnet werden, wenn man bei der Luftzusammensetzung (in Massen-%) Kohlendioxid mit berücksichtigt: $x = 75,52$ (N₂), 23,15 (O₂), 1,28 (Ar), 0,046 (CO₂).

[Antwort: 0,703 atm, 0,189 atm, 0,0084 atm, 0,00027 atm]

Anwendung 1: Umweltwissenschaft – Die Bedeutung der Gasgesetze für das Wetter

Die umfangreichste uns zugängliche „Gasprobe“ ist die *Atmosphäre*, ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung Sie Tab. A1 entnehmen können. Diffusion und Konvektion (Winde, insbesondere örtliche Turbulenzen oder Wirbel) halten die Zusammensetzung ungefähr konstant. Druck und Temperatur hingegen hängen von der Höhe über dem Meeresspiegel und von den lokalen Gegebenheiten ab, insbesondere in der Troposphäre, die sich bis in 11 km Höhe erstreckt.

Tab. A1 Zusammensetzung der Erdatmosphäre.

Verbindung	Anteil in	
	Volumenprozent	Massenprozent
Stickstoff, N ₂	78,08	75,53
Sauerstoff, O ₂	20,95	23,14
Argon, Ar	0,93	1,28
Kohlendioxid, CO ₂	0,031	0,047
Wasserstoff, H ₂	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Neon, Ne	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Helium, He	$5,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-5}$
Methan, CH ₄	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Krypton, Kr	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$
Stickstoffmonoxid, NO	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
Xenon, Xe	$8,7 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-5}$
Ozon, O ₃ :		
Sommer	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Winter	$2,0 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$

Die Temperatur der Troposphäre fällt von etwa 15 °C in Höhe des Meeresspiegels auf –57 °C am unteren Rand der Tropopause (11 km) ab. Auf der Kelvin-Skala sieht diese Änderung weniger eindrucksvoll aus; Maximum und Minimum liegen bei 288 K bzw. 216 K, der Mittelwert bei 268 K. Wenn wir annehmen, dass die Temperatur in der gesamten Troposphäre dem Mittelwert

entspricht, so hängt der Druck p gemäß der *barometrischen Höhenformel*

$$p = p_0 e^{-h/H}.$$

von der Höhe h ab, wobei p_0 der Druck in Höhe des Meeresspiegels ist. Die Konstante H ist ungefähr gleich 8 km (genauer gesagt $H = RT/Mg$, wenn M die mittlere Molmasse der Luft und T die Temperatur ist). Diese Beziehung resultiert aus dem „Wettstreit“ zwischen der potenziellen Energie der Moleküle im Schwerfeld der Erde und der mischenden Wirkung der thermischen Bewegung; man kann sie auf der Grundlage der Boltzmann-Verteilung (siehe Prolog „Energie, Temperatur und Chemie“, sowie Abschn. 13.1) herleiten. Die barometrische Höhenformel gibt die beobachtete Druckverteilung gut wieder, sogar für Bereiche weit oberhalb der Troposphäre (Abb. A1). Daraus folgt, dass Luftdruck und Luftdichte in einer Höhe von $h = H \ln 2$ (etwa 6 km) halb so hoch sind wie in Höhe des Meeresspiegels.

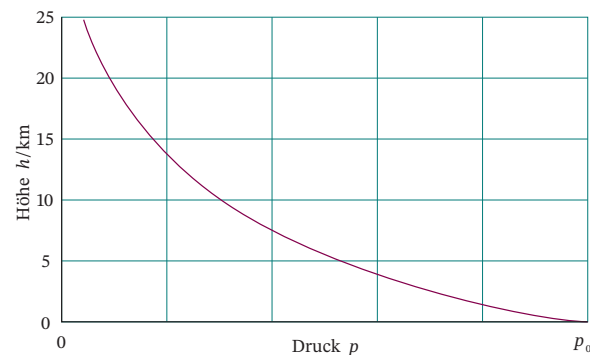


Abb. A1 Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe über dem Boden entsprechend der barometrischen Höhenformel.

Örtliche Variationen des Drucks, der Temperatur und der Zusammensetzung der Troposphäre nehmen wir als „Wetter“ wahr. Als Modell zur Erklärung atmosphärischer Prozesse dient das *Luftpaket*. Je wärmer ein Luftpaket ist, desto geringer ist seine Dichte. Beim Aufsteigen dehnt sich das Paket adiabatisch (d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) aus und kühlt dabei ab. Kalte Luft kann weniger Wasserdampf aufnehmen als warme; in der Höhe kondensiert der Dampf daher zu Wolken. Ein wolkyger Himmel ist deshalb ein Zeichen für aufsteigende Luftmassen, ein wolkenloser Himmel deutet oft auf absteigende Luftmassen hin.

Durch die Luftbewegung in großen Höhen können sich die Gasmoleküle in manchen Regionen anreichern, während andere Regionen Moleküle verlieren. Auf diese Weise entstehen Hochdruck- und Tiefdruckgebiete (Antizyklone bzw. Zyklone). Auf Wetterkarten (Abb. A2) werden Linien konstanten Drucks eingezeichnet, die sogenannten *Isobaren*; die länglichen Hoch- und Tiefdruckzonen nennt man *Hochdruckrücken* bzw. *Tiefdruckrinnen*.

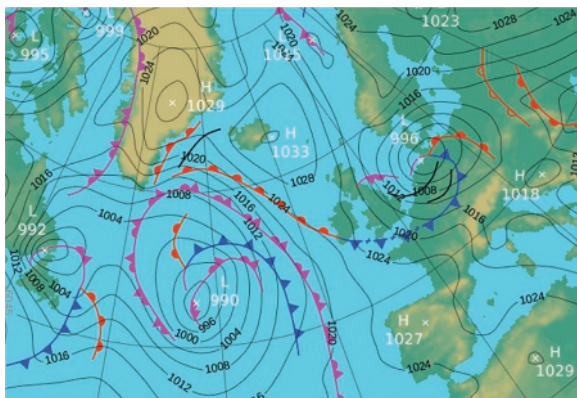


Abb. A2 Eine typische Wetterkarte, hier für den Nordatlantik und angrenzende Gebiete gezeigt. Aktuelle Wetterkarten können Sie jederzeit beim Wetterdienst abrufen.

Horizontale Druckunterschiede führen zu *Winden* (Abb. A3). Die Winde, die auf der Nordhalbkugel aus nördlichen und auf der Südhalbkugel aus südlichen Richtungen wehen, werden nach Westen abgelenkt, während sie aus Gebieten mit langsamer Erdrotation

(an den Polen) in Gebiete mit schneller Rotation (am Äquator) wandern. Dabei ist die Windrichtung ungefähr parallel zu den Isobaren; auf der Nordhalbkugel ist der Luftdruck links von dieser Richtung niedriger, auf der Südhalbkugel rechts davon. Unmittelbar über der Erdoberfläche, wo die Windgeschwindigkeit geringer ist, steht die Windrichtung nahezu senkrecht auf den Isobaren, vom höheren zum niedrigeren Druck zeigend. Insgesamt bewirken diese Luftbewegungen auf der Nordhalbkugel eine in Uhrzeigerrichtung spiralförmig nach außen weisende Strömung der Luft um ein Hochdruckgebiet und eine entgegen der Uhrzeigerrichtung spiralförmig nach innen gerichtete Strömung um ein Tiefdruckgebiet.

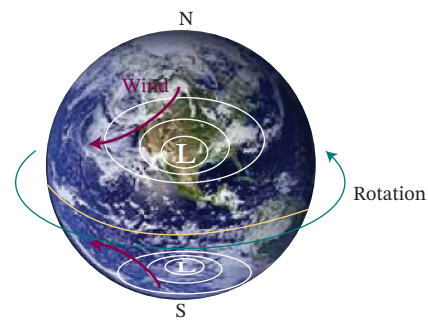


Abb. A3 Luftströmungen („Wind“, angedeutet durch die roten Pfeile) um Hoch- und Tiefdruckgebiete auf der Nord- und der Südhalbkugel der Erde.

Der Verlust an Gasmolekülen in einem Hochdruckgebiet wird durch den Zustrom von Molekülen aus anderen Regionen ausgeglichen. Diese Moleküle sinken nach unten. Wie bereits erwähnt, bewirken absinkende Luftmassen einen wolkenlosen Himmel; da sie sich auf dem Weg nach unten außerdem durch die Kompression erwärmen, sind Hochdruckgebiete mit höheren Temperaturen an der Erdoberfläche verbunden. Im Winter kann kalte Oberflächenluft das Absinken verhindern. Dann kommt es zu einer *Inversionslage*: Eine kalte Luftschicht ist von einer wärmeren überlagert. Auch durch geografische Gegebenheiten kann kühle Oberflächenluft unter wärmeren Schichten eingeschlossen werden. Dort können sich Luftschadstoffe wie z. B. der photochemische *Smog* anreichern.

Schlüsselkonzepte

1. Der **physikalische Zustand** einer Substanzprobe wird durch seine physikalischen Eigenschaften bestimmt.
2. Ein System befindet sich im **mechanischen Gleichgewicht** mit seiner Umgebung, wenn die Drücke auf beiden Seiten einer gemeinsamen, beweglichen Wand identisch sind.
3. Eine **Zustandsgleichung** ist eine Gleichung, die eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen einer Substanz herstellt.
4. Die Gesetze von Boyle und Charles sind Beispiele für ein **Grenzgesetz**, das nur in bestimmten Grenzfällen exakt gültig ist – in den hier genannten Fällen für $p \rightarrow 0$.
5. Eine **Isotherme** ist eine Kurve in einem Graphen, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltener *Temperatur* angibt.
6. Eine **Isobare** ist eine Kurve in einem Graphen, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem *Druck* angibt.
7. Eine **Isochore** ist eine Kurve in einem Graphen, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem *Volumen* angibt.
8. Ein **ideales Gas** ist ein Gas, dass unter allen möglichen äußeren Bedingungen stets der Zustandsgleichung des idealen Gases gehorcht.
9. Das **Gesetz von Dalton** besagt, dass der Gesamtdruck einer Mischung idealer Gase der Summe der Drücke entspricht, den jedes Gas bei gleicher Temperatur allein in dem Gefäß ausüben würde.

Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung	Nummer
Beziehung zwischen Temperaturskalen	$T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$	273,15 K entspricht exakt 0°C	Gl. (1.1)
Zustandsgleichung des idealen Gases	$pV = nRT$	gilt für $p \rightarrow 0$ auch für reale Gase	Gl. (1.4)
Partialdruck	$p_j = x_j p$	gilt für alle Gase	Gl. (1.6)
Molenbruch (Stoffmengenanteil)	$x_j = n_j/n$ $n = n_A + n_B + \dots$	Definition	Gl. (1.7)

1.2 Die Bewegung von Molekülen in Gasen

Motivation

Eine wichtige Aufgabe in der Physikalischen Chemie ist die Entwicklung von strengen Theorien, die auch experimentell überprüfbare quantitative Aussagen erlauben, aus einfachen qualitativen Modellvorstellungen. Die *kinetische Gastheorie* ist ein exzellentes Beispiel für diese Vorgehensweise, und sie liefert darüber hinaus wichtige Erkenntnisse für die Diskussion der Transporteigenschaften von Gasen (siehe Abschn. 16.1), Reaktionsgeschwindigkeiten in der Gasphase (siehe Abschn. 18.1) und der Katalyse (Abschn. 19.3).

Schlüsselideen

Ein Gas besteht aus Molekülen von vernachlässigbar geringer Größe, die sich kontinuierlich und ungeordnet bewegen. Stoßen Moleküle zusammen, gehorchen diese Kollisionen den Gesetzen der klassischen Mechanik.

Voraussetzungen

Sie sollten mit den Gesetzen der klassischen Mechanik vertraut sein, insbesondere mit dem zweiten Newton'schen Gesetz, welches besagt, dass die Beschleunigung eines Körpers proportional zu der auf seine Masse wirkenden Kraft ist. Darüber hinaus sollten Sie den Impulserhaltungssatz kennen (siehe „Toolkit 3: Impuls und Kraft“).

Die **kinetische Gastheorie** (engl. *kinetic molecular theory*, KMT) geht davon aus, dass die Energie eines Gases nur aus der kinetischen Energie seiner Moleküle stammt. Als eine der bemerkenswertesten (und sicherlich auch schönsten) Theorien der Physikalischen Chemie erlaubt uns dieses Modell, aus einigen knapp zu fassenden Annahmen, wichtige quantitative Schlüsse zu ziehen.

1.2.1 Die kinetische Gastheorie

Die kinetische Gastheorie basiert auf drei Annahmen:

1. Ein Gas besteht aus Molekülen, die sich kontinuierlich und ungeordnet bewegen.
2. Die Größe eines Moleküls (der Moleküldurchmesser) ist vernachlässigbar gering im Vergleich zur Strecke, die im Mittel zwischen zwei Stößen zurückgelegt wird.
3. Die Moleküle wechselwirken nicht miteinander, außer bei *elastischen Stößen*.

Die Moleküle wechselwirken nicht miteinander, außer bei *elastischen Stößen*.

Elastisch wird ein Stoß genannt, bei dem die Translationsenergie der Stoßpartner erhalten bleibt, also keine Energie auf innere Freiheitsgrade übertragen wird.

Toolkit 3: Impuls und Kraft

Die **Geschwindigkeit** v eines Teilchens ist definiert als die Änderung der Position pro Zeit. Die **gerichtete Geschwindigkeit** $\mathbf{v}$ (engl. *velocity*) ist eine vektorielle Größe, und besitzt somit sowohl einen Betrag als auch eine Richtung. Teilchen können sich im dreidimensionalen Raum durchaus mit derselben Geschwindigkeit, jedoch in unterschiedliche Richtungen bewegen. Die gerichtete Geschwindigkeit kann als Vektorpfeil dargestellt werden, wobei der Betrag (die „Länge“) des Vektors die Geschwindigkeit v , und die Richtungskomponenten v_x , v_y und v_z die Vektorkoordinaten entlang der jeweiligen Raumachsen bezeichnen (Abb. T1). Dabei handelt es sich um gerichtete Komponenten: $v_x = +5 \text{ m s}^{-1}$ bedeutet, dass sich ein Körper entlang der x -Achse („nach rechts“) bewegt, wohingegen $v_x = -5 \text{ m s}^{-1}$ bedeutet, dass sich der Körper in die entgegengesetzte Richtung („nach links“) bewegt. Die „Länge“ des Vektorpfeils (die Geschwindigkeit v) gehorcht dabei dem Satz des Pythagoras, d.h. der Betrag der Hypotenuse ergibt sich aus dem Quadrat der einzelnen Komponenten des Vektors gemäß $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

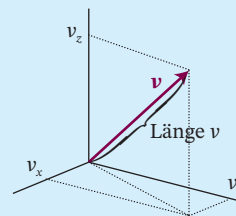


Abb. T1

Die Konzepte der klassischen Mechanik finden ihren Ausdruck in der Definition des **Impulses** $\mathbf{p}$ eines Teilchens, der definiert ist als

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}.$$

Der Impuls berücksichtigt also ebenfalls die Geschwindigkeit als vektorielle Größe (mit Ausbreitungsrichtung). Teilchen derselben Masse, die sich mit identischer Geschwindigkeit v bewegen, jedoch in unterschiedliche Raumrichtungen, besitzen also auch unterschiedliche Impulse.

Die **Beschleunigung** $\mathbf{a}$ (engl. *acceleration*) ist die Änderung der (gerichteten) Geschwindigkeit pro Zeit.

Ein Teilchen beschleunigt, wenn sich die Geschwindigkeit seiner Bewegung erhöht. Ebenso spricht man von einer Beschleunigung des Teilchens, wenn der Betrag seiner Geschwindigkeit zwar unverändert bleibt, sich jedoch seine Bewegungsrichtung ändert. Nach dem **zweiten Newton'schen Gesetz** ist die Beschleunigung eines Teilchens der Masse m proportional zu der Kraft, die auf das Teilchen wirkt:

$$F = ma.$$

Da mv der Impuls ist, und a die zeitliche Änderung der Geschwindigkeit, entspricht ma der zeitlichen Änderung des Impulses. Anders formuliert können wir also feststellen, dass die Kraft, die auf ein beschleunigtes Teilchen wirkt, gleich der Änderungsrate des Impulses ist. Das zweite Newton'sche Gesetz zeigt, dass die Beschleunigung in derselben Raumrichtung verläuft wie die Kraft, die auf ein Teilchen wirkt. In einem isolierten System, auf das keine externen Kräfte einwirken, findet also keinerlei Beschleunigung statt. Diese Feststellung ist nichts anderes als der **Impulserhaltungssatz**: der Impuls eines Teilchens bleibt konstant erhalten, solange keine (externe) Kraft auf ihn einwirkt.

(a) Druck und Molekülgeschwindigkeiten

Aus den recht spärlichen Annahmen, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, lässt sich eine Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen eines Gases herleiten.

Herleitung 1.1: Der Druck eines Gases nach der kinetischen Gastheorie

Wir betrachten zunächst die Anordnung in Abb. 1.8 und gehen dann schrittweise vor.

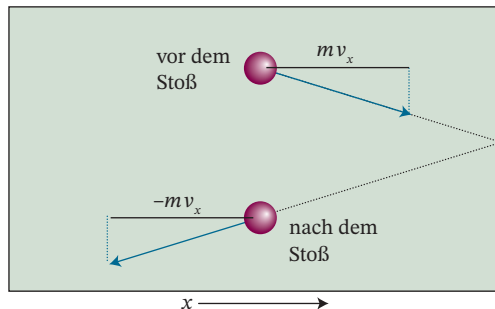


Abb. 1.8 Der Druck eines Gases kommt durch den Aufprall seiner Moleküle auf die Gefäßwände zustande. Beim elastischen Stoß eines Moleküls auf eine senkrecht zur x -Achse stehende Wand kehrt sich das Vorzeichen der Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung um; y - und z -Komponente werden nicht beeinflusst.

Schritt 1 Berechnung der Änderung des Impulses eines Teilchens beim Stoß auf die Wand.

Ein Teilchen der Masse m bewegt sich mit einer Geschwindigkeit v_x parallel zur x -Achse. Beim Aufprall auf die rechte Wand wird es in entgegengesetzter Richtung reflektiert, dabei ändert sich sein Impuls (das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit) von mv_x (vor dem Stoß) auf $-mv_x$ (die Bewegung erfolgt nun in Gegenrichtung). Bei jedem Stoß ändert sich die x -Komponente des Impulses um $2mv_x$ (die y - und z -Komponenten bleiben unverändert). Die Gesamtimpulsänderung innerhalb eines Zeitintervalls Δt für viele Moleküle ist das Produkt aus der Anzahl der innerhalb dieses Intervalls erfolgten Stöße und der jeweiligen Impulsänderung.

Schritt 2 Berechnung der Anzahl der Stöße auf die Wand im Zeitintervall Δt .

Ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v_x bewegt sich in der Zeit Δt eine Strecke $v_x \Delta t$ entlang der x -Achse; daher gelangen alle Moleküle zur Wand, die sich innerhalb einer Entfernung $v_x \Delta t$ von ihr aufhalten und sich auf die Wand zu bewegen (Abb. 1.9). Auf eine Wand der Fläche A treffen somit im Intervall Δt alle Moleküle auf, die sich innerhalb des Volumens $A \times v_x \Delta t$ auf die Wand zu bewegen. Die Zahlendichte der Teilchen beträgt nN_A/V , wobei n die Stoffmenge im Gesamtvolumen V des Behälters und N_A die Avogadro-Konstante ist; die Teilchenzahl im Volumen $A v_x \Delta t$ ist $(nN_A/V) \times A v_x \Delta t$.

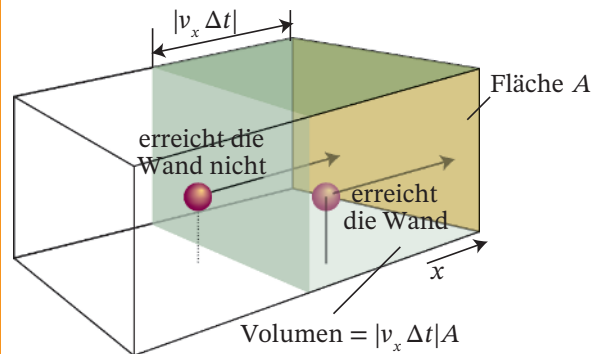


Abb. 1.9 Ein Molekül erreicht die rechte Wand genau dann innerhalb eines Zeitintervalls Δt , wenn es sich in einem Abstand kleiner oder gleich $v_x \Delta t$ von der Wand befindet und sich auf diese zu bewegt.

Zu jedem Zeitpunkt bewegt sich die eine Hälfte der Teilchen in Richtung der rechten, die andere in Richtung der linken Gefäßwand. Die mittlere Stoßzahl auf eine der Wände im Intervall Δt ist demnach $\frac{1}{2} n N_A A v_x \Delta t / V$. Die gesamte Impulsänderung innerhalb dieses Zeitintervalls ergibt sich durch Multiplikation der Anzahl der Stöße mit der Impulsän-

derung $2mv_x$ für ein einzelnes Molekül:

$$\begin{aligned} \text{Impulsänderung} &= \frac{\overbrace{nN_A Av_x \Delta t}^{\text{Anzahl der Stöße}}}{2V} \times \overbrace{2mv_x}^{\text{Impulsänderung bei einem Stoß}} \\ &= \frac{n \overbrace{mN_A}^M Av_x^2 \Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2 \Delta t}{V}. \end{aligned}$$

Schritt 3 Berechnung der Kraft, die auf die Wand ausgeübt wird.

Um die Kraft zu ermitteln, berechnen wir die Geschwindigkeit der Impulsänderung, indem wir durch das Zeitintervall Δt dividieren:

$$\text{Kraft} = \frac{\text{Impulsänderung}}{\text{Zeitintervall}} = \frac{nMAv_x^2}{V}.$$

Diese Geschwindigkeit der Impulsänderung ist (nach dem zweiten Newton'schen Gesetz) gleich der Kraft, die die Moleküle auf die Wand ausüben.

Schritt 4 Berechnung des Drucks, der durch diese Kraft auf die Wand ausgeübt wird.

Somit ergibt sich der Druck als Quotient aus Kraft und Fläche (also nach Division von $nMAv_x^2/V$ durch A , wobei sich die Fläche herauskürzt) zu

$$\text{Druck} = \frac{nMv_x^2}{V}.$$

Da sich nicht alle Moleküle mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen, entspricht der messbare Druck p dem Mittelwert dieser Größe (bezeichnet mit $\langle \dots \rangle$). Somit gilt

$$p = \frac{nM\langle v_x^2 \rangle}{V}.$$

Da sich die Moleküle völlig regellos bewegen, sind alle drei Mittelwerte v_x^2 , v_y^2 und v_z^2 identisch, und wegen $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ folgt $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$.

An dieser Stelle ist es hilfreich, die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit** c zu definieren. Sie ergibt sich aus der Wurzel der Quadrate der Mittelwerte aller Molekülgeschwindigkeiten v :

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2}. \quad (1.9)$$

Durch Einsetzen von $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} c^2$ in den Ausdruck für den Druck, $p = nM\langle v_x^2 \rangle/V$, ergibt sich nun unmittelbar die Beziehung zwischen Druck und Volumen eines Gases:

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2. \quad (1.10)$$

Gleichung (1.10) gibt eines der wichtigsten Resultate der kinetischen Gastheorie wieder. Wenn die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle nur von der Temperatur abhängt, gilt bei konstanter Temperatur offensichtlich

$$pV = \text{konstant}.$$

Dies ist die Aussage des Gesetzes von Boyle (Abschn. 1.1.2). Wenn außerdem Gl. (1.10) die Zustandsgleichung eines idealen Gases sein soll, müssen wir nun noch zeigen, dass ihre rechte Seite gleich nRT ist.

(b) Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

In einem Gas sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle über einen weiten Bereich verteilt und werden durch ständige Stöße permanent neu verteilt: Vor einem Stoß bewegt sich ein Teilchen vielleicht schnell, wird durch den Stoß plötzlich auf sehr hohe Geschwindigkeit beschleunigt und durch den nächsten Stoß wieder abgebremst. Um die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit zu evaluieren, müssen wir zu jedem Zeitpunkt den Anteil der Moleküle kennen, die sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegen. Der Anteil der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ist proportional zur Größe des betrachteten Intervalls; wir schreiben dafür $f(v) dv$ und bezeichnen $f(v)$ als **Geschwindigkeitsverteilung**. Ein Ausdruck für die Geschwindigkeitsverteilung lässt sich finden, indem wir erkennen, dass die Energie der Moleküle rein kinetischer Natur ist; mithilfe der Boltzmann-Verteilung können wir beschreiben, wie sich diese Energie auf die Moleküle verteilt.

Herleitung 1.2: Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Die Boltzmann-Verteilung (siehe Prolog „Energie, Temperatur und Chemie“) bildet den Ausgangspunkt für die folgende Herleitung.

Schritt 1 Formulierung eines Ausdrucks für die Verteilung der kinetischen Energie.

Die wesentliche Aussage der Boltzmann-Verteilung ist, dass der Anteil der Moleküle mit den Geschwindigkeitskomponenten v_x , v_y und v_z proportional zu einer Exponentialfunktion ihrer kinetischen Energie ist: $f(v) = K e^{-E_{\text{kin}}/kT}$, wobei K eine Proportionalitätskonstante ist. Für die kinetische Energie gilt

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2.$$

Mithilfe der Beziehung $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$ können wir dann schreiben:

$$\begin{aligned} f(v) &= K e^{-(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2)/2kT} \\ &= K e^{-mv_x^2/2kT} e^{-mv_y^2/2kT} e^{-mv_z^2/2kT}. \end{aligned}$$

Da dieser Anteil offensichtlich in drei Faktoren zerfällt – je einen für jede Achse –, machen wir den Ansatz $f(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ und $K = K_x K_y K_z$, mit

$$f(v_x) = K_x e^{-mv_x^2/2kT}$$

(und analog für die beiden anderen Richtungen).

Schritt 2 Bestimmung der Konstanten K_x , K_y und K_z . Zur Bestimmung von K_x überlegen wir uns, dass die Geschwindigkeit jedes Moleküls irgendwo im Bereich $-\infty < v_x < \infty$ liegen muss, so dass die Integration über den gesamten Bereich eine Wahrscheinlichkeit von 1 ergibt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1.$$

(Die Grundlagen der Integralrechnung sind in „Toolkit 4: Integralrechnung“ zusammengefasst.) Nun setzen wir den obigen Ausdruck für $f(v_x)$ ein und erhalten

$$1 = K_x \overbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}^{\text{Integral G1}} = K_x \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2};$$

dazu haben wir das Standardintegral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

verwendet. Es folgt nun $K_x = (m/2\pi kT)^{1/2}$, und somit gilt für die x -Komponente

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}. \quad (1.11)$$

Die Beziehungen für $f(v_y)$ und $f(v_z)$ ergeben sich in analoger Weise.

Schritt 3 Formulierung eines vorläufigen Ausdrucks für $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeit eines Moleküls im Intervall v_x bis $v_x + dv_x$, v_y bis $v_y + dv_y$ und v_z bis $v_z + dv_z$ liegt, ist dann das Pro-

dukt dieser einzelnen Wahrscheinlichkeiten,

$$\begin{aligned} &f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \overbrace{e^{-mv_x^2/2kT} e^{-mv_y^2/2kT} e^{-mv_z^2/2kT}}^{e^{-(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2)/2kT}} \\ &\quad \times dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

mit $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Schritt 4 Berechnung der Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit im Bereich v bis $v + dv$ besitzt.

Die Wahrscheinlichkeit $f(v) dv$, dass die Geschwindigkeit unabhängig von ihrer Richtung zwischen v und $v + dv$ liegt, ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten, dass die Geschwindigkeit in einem Volumenelement $dv_x dv_y dv_z$ liegt; diese Volumenelemente haben die Gestalt von Kugelschalen mit dem Radius v und der Dicke dv . Die Summe der Volumenelemente auf der rechten Seite der letzten Gleichung ergibt das Volumen dieser Kugelschale, also $4\pi v^2 dv$ (Abb. 1.10). Da der Term für $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, also $(m/2\pi kT)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$ in der Gleichung aus Schritt 3, nur von v^2 abhängig ist und innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius v den gleichen Wert annimmt, ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit, dass die Moleküle eine Geschwindigkeit im Bereich von v bis $v + dv$ besitzen, aus dem Produkt dieses Terms und dem Volumen einer Kugelschale mit dem Radius v und der Dicke dv . Wenn wir diese Wahrscheinlichkeit mit $f(v) dv$ bezeichnen, gilt also

$$f(v) dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT},$$

und durch Umstellen erhalten wir für die Funktion $f(v)$ selbst

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}.$$

Wegen $R = N_A k$ (siehe Tab. 1.2) und $m/k = mN_A/R = M/R$ folgt schließlich

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}. \quad (1.12)$$

Die Funktion $f(v)$ wird **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung** (auch **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**) genannt. Genau wie andere Verteilungsfunktionen erhält auch $f(v)$ erst durch die Multiplikation mit der Breite des betrachteten Intervalls (hier eines Geschwindigkeitsbereichs) eine konkrete physikalische Bedeutung.

Tab. 1.2 Die (molare) Gaskonstante in verschiedenen Einheiten^{*)}.

R	Einheit
8,314 47	J K ⁻¹ mol ⁻¹
8,205 74 × 10 ⁻²	dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314 47 × 10 ⁻²	dm ³ bar K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314 47	Pa m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹
62,364	dm ³ Torr K ⁻¹ mol ⁻¹
1,987 21	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

^{*)} Die Gaskonstante ist definiert als $R = N_A k$, wobei N_A die Avogadro-Konstante und k die Boltzmann-Konstante ist.

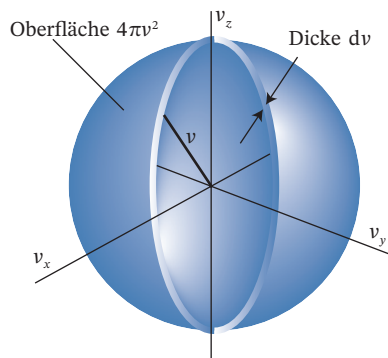


Abb. 1.10 Um die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit im Bereich von v bis $v + dv$ besitzt, berechnen wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Geschwindigkeitsvektor irgendwo auf eine Kugelfläche mit dem Radius $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ zeigt. Dazu addieren wir die Wahrscheinlichkeiten, dass die Geschwindigkeit in einem der Volumenelemente $dv_x dv_y dv_z$ im Abstand v vom Ursprung liegt.

Toolkit 4: Integralrechnung

Mithilfe der Integralrechnung lassen sich die Flächen unterhalb von Graphen analysieren. Das **Integral** einer Funktion $f(x)$, das mit $\int f(x) dx$ symbolisiert wird (die lang gestreckte S-Form des Symbols soll an den Begriff „Summe“ erinnern), zwischen den beiden Werten $x = a$ und $x = b$ ist als die Summe aller infinitesimal kleinen Änderungen dx zwischen dem Anfangs- und Endwert von x definiert. Wenn wir uns die Fläche zwischen a und b zusammengesetzt aus einer endlichen Zahl einzelner Bereiche mit der Breite δx vorstellen (siehe Abb. T1), können wir diese Summe schreiben als

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \sum_i f(x_i) \delta x.$$

Die Funktion, die integriert werden soll, nennt man **Integrand**. Es ist eine erstaunliche Tatsache in der

Mathematik, dass die Integration einer Funktion die Umkehrung der Ableitung dieser Funktion darstellt. Mit anderen Worten: wenn wir eine Funktion f zunächst differenzieren und das Ergebnis nachfolgend integrieren, erhalten wir wieder die ursprüngliche Funktion f (von konstanten Faktoren, die dabei „verloren gehen“ können, einmal abgesehen).

Den Ausdruck links vom Gleichheitszeichen nennt man **bestimmtes Integral** der Funktion $f(x)$. Wenn ein Integral ohne die Integrationsgrenzen a und b angegeben wird, dann sprechen wir von einem **unbestimmten Integral** der Funktion. Wenn das Ergebnis einer unbestimmten Integration $g(x) + C$ lautet, wobei C eine Konstante ist, dann lässt sich das zugehörige bestimmte Integral mithilfe der folgenden Prozedur ermitteln:

$$\begin{aligned} I &= \int_a^b f(x) dx = \{g(x) + C\} \Big|_a^b \\ &= \{g(b) + C\} - \{g(a) + C\} \\ &= g(b) - g(a). \end{aligned}$$

Beachten Sie, dass die Konstante C bei diesem Verfahren „verschwindet“. Die bestimmten und unbestimmten Integrale, die in diesem Buch verwendet werden, sind im Anhang gesammelt aufgelistet. Integrale komplexerer Funktionen können auch mithilfe mathematischer Software berechnet werden.

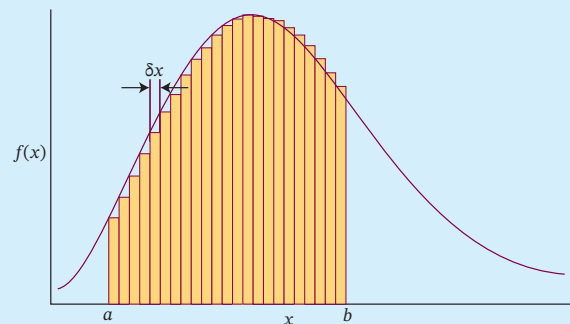


Abb. T1

An dieser Stelle wollen wir die Eigenschaften der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung etwas genauer unter die Lupe nehmen (siehe dazu Abb. 1.11):

- Gleichung (1.12) enthält eine abfallende Exponentialfunktion (genauer gesagt eine Gaußfunktion), nämlich den Term $e^{-Mv^2/2RT}$. Er deutet darauf hin, dass der Anteil der Moleküle mit sehr hoher Geschwindigkeit sehr gering sein wird, da e^{-x^2} für große Werte von x sehr klein wird.

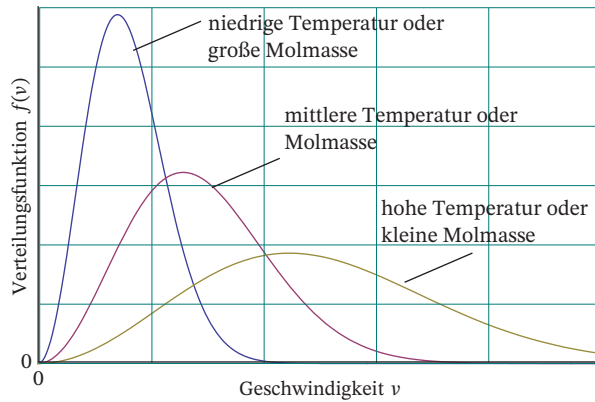


Abb. 1.11 Die Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen als Funktion der Temperatur und der molaren Masse. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (das Maximum der Verteilungskurve) wird mit steigender Temperatur und sinkender Molmasse größer und gleichzeitig wird die Verteilung breiter.

- Der Faktor $M/2RT$, mit dem v^2 im Exponenten multipliziert wird, ist groß, wenn die Molmasse M groß ist; der Exponentialterm geht daher für große M besonders schnell gegen null. Mit anderen Worten: Schwere Moleküle bewegen sich in der Regel nicht sehr schnell.
- Das Gegenteil trifft bei hohen Temperaturen T zu; dann wird der Faktor $M/2RT$ klein und der Exponentialterm strebt mit zunehmendem v nur langsam gegen null. Mit anderen Worten: Bei hohen Temperaturen bewegt sich ein größerer Teil der Moleküle schnell als bei niedrigen Temperaturen.
- Der Exponentialterm wird seinerseits mit einem Faktor v^2 multipliziert, der gegen null geht, wenn die Geschwindigkeit gegen null geht; der Anteil von Molekülen mit sehr geringer Geschwindigkeit ist folglich ebenfalls klein.
- Die verbleibenden Faktoren (der Term in Klammern in Gl. (1.12) sowie 4π) sind lediglich dafür zuständig, dass sich bei der Addition aller Anteile mit Geschwindigkeiten zwischen null und unendlich immer 1 ergibt.

(c) Mittlere Molekülgeschwindigkeiten

Mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ist es möglich, den Mittelwert der Molekülgeschwindigkeit in jedweder Potenzierung zu berechnen, indem wir das entsprechende Integral lösen. Um beispielsweise den Anteil F der Moleküle zu ermitteln, die sich mit Geschwindigkeiten im Bereich von v_1 bis v_2 bewegen, betrachten wir das Integral

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv. \quad (1.13)$$

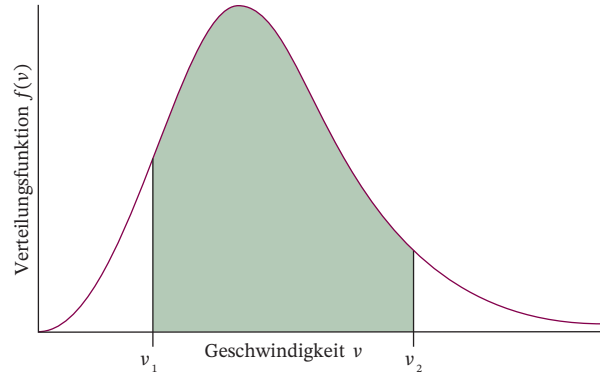


Abb. 1.12 Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen v_1 und v_2 besitzt, integrieren wir die Verteilung in diesen Grenzen; das Integral entspricht der Fläche unter der Kurve zwischen den Begrenzungslinien (hier schattiert).

Dieses Integral entspricht der Fläche unter dem Graphen von f als Funktion von v (Abb. 1.12) und muss (außer in einigen speziellen Fällen) mithilfe mathematischer Software evaluiert werden. Die mittlere Geschwindigkeit von v^n lässt sich gemäß

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v) dv \quad (1.14)$$

berechnen. Die Integration mit $n = 2$ ist von besonderem Interesse, denn durch sie erhalten wir für die Temperatur T über

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \quad (1.15)$$

schließlich aus der Quadratwurzel die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit** der Moleküle in einem Gas:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}. \quad (1.16)$$

Wir sehen also, dass die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases proportional zur Wurzel aus der Temperatur und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Molmasse des Gases ist. Mit steigender Temperatur nimmt folglich die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Teilchen zu, und bei einer gegebenen Temperatur bewegen sich schwerere Moleküle langsamer als leichtere.

Das wichtigste Ergebnis dieser Betrachtungen ist: Wenn wir Gl. (1.16) in die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines Gases (Gl. (1.10)) einsetzen, dann erhalten wir als Ergebnis $pV = nRT$, die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)). Dies bestätigt, dass die kinetische Gastheorie als valides Modell für ein ideales Gas angesehen werden kann.

Beispiel 1.3: Die Berechnung der mittleren Molekülgeschwindigkeit in einem Gas

Wie groß sind die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit c und die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ von N_2 -Molekülen in Luft bei 25 °C?

Vorgehensweise Wir berechnen zunächst die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit c gemäß Gl. (1.16) mit $M = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$ (also $0,02802 \text{ kg mol}^{-1}$) und $T = 298 \text{ K}$. Die *mittlere Geschwindigkeit* $\bar{c}$ erhalten wir dann durch Evaluation des Integrals

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

mit dem Ausdruck für $f(v)$ aus Gl. (1.12). Hierzu können Sie mathematische Software oder die Standardintegrale verwenden, die im Anhang dieses Buchs angegeben sind. Beachten Sie dabei, dass $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ ist.

Lösung Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit ist

$$c = \left\{ \frac{3 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{0,02802 \text{ kg mol}^{-1}} \right\}^{1/2} = 515 \text{ m s}^{-1}.$$

Das erforderliche Integral zur Berechnung von $\bar{c}$ ist

$$\begin{aligned} \bar{c} &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \overbrace{\int_0^{\infty} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv}^{\text{Integral G4}} \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir das Standardintegral

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

verwendet. Einsetzen der Zahlenwerte ergibt nun für die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\pi \times (0,02802 \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = 475 \text{ m s}^{-1}.$$

Selbsttest 1.3

Zeigen Sie, dass sich Gl. (1.15) aus Gl. (1.14) ergibt.

Wie in Beispiel 1.3 gezeigt wurde, können wir mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung die **mittlere Geschwindigkeit** $\bar{c}$ der Moleküle eines Gases berechnen:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} c. \quad (1.17)$$

Die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit** c^* ergibt sich aus der Lage des Maximums der Verteilung durch Ableiten von $f(v)$ nach v und Suche des Werts von v , für den die Ableitung null wird (abgesehen von $v = 0$ und $v = \infty$; siehe Aufgabe S1.2.10 im Übungsteil am Ende dieses Fokus):

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} c. \quad (1.18)$$

In Abb. 1.13 sind diese Ergebnisse veranschaulicht.

Aus der Verteilung können wir auch die **mittlere Relativgeschwindigkeit** $\bar{c}_{\text{rel}}$ ermitteln (die mittlere Geschwindigkeit, mit der ein Molekül sich einem anderen nähert):

$$\bar{c}_{\text{rel}} = 2^{1/2} \bar{c}. \quad (1.19a)$$

Dieses Ergebnis ist wesentlich komplizierter herzuleiten; das Diagramm in Abb. 1.14 soll zumindest zeigen, dass es plausibel ist. Gleichung (1.19a) lässt sich auch zur Beschreibung der mittleren Relativgeschwindigkeit zweier verschiedener Moleküle mit den Massen m_A und m_B verallgemeinern:

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (1.19b)$$

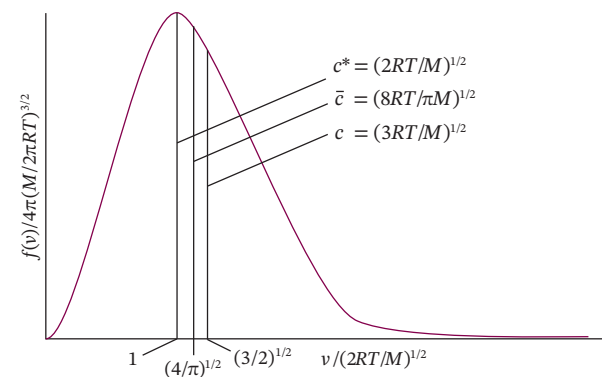


Abb. 1.13 Zusammenfassung der Schlussfolgerungen, die sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung für Moleküle mit der Molmasse M und der Temperatur T ergeben: Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist c^* , die mittlere Geschwindigkeit ist $\bar{c}$ und die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit ist c .

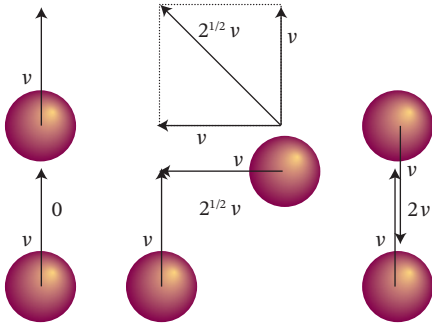


Abb. 1.14 Die vereinfachte Skizze zeigt, dass zwischen der mittleren Relativgeschwindigkeit und der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas ein Zusammenhang besteht. Bewegen sich alle Moleküle in gleicher Richtung, so ist die mittlere Relativgeschwindigkeit null; bewegen sich die Moleküle aufeinander zu, so ist die Relativgeschwindigkeit $2v$. Besonders häufig ist eine seitliche Annäherung zweier Moleküle; die Relativgeschwindigkeit ist in diesem Fall $2^{1/2}v$, weshalb man erwarten kann, dass auch die mittlere Relativgeschwindigkeit bei ungefähr $2^{1/2}v$ liegt. Eine ausführlichere Rechnung bestätigt diese Abschätzung.

Illustration 1.2

Wie wir bereits in Beispiel 1.3 gesehen haben, ist die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ von N_2 -Molekülen bei 25°C 475 m s^{-1} . Aus Gl. (1.19a) folgt für die mittlere Relativgeschwindigkeit der N_2 -Moleküle

$$\bar{c}_{\text{rel}} = 2^{1/2} \times (475\text{ m s}^{-1}) = 671\text{ m s}^{-1}.$$

1.2.2 Intermolekulare Stöße

Die kinetische Gastheorie kann dazu verwendet werden, aus der qualitativen Beschreibung eines idealen Gases als Ansammlung von sich rastlos bewegenden, miteinander stoßenden Molekülen einen quantitativen, überprüfbaren Ausdruck zu entwickeln. Insbesondere können wir die Häufigkeit berechnen, mit der die Teilchen zusammenstoßen, sowie die Weglänge, die ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt.

(a) Die Stoßzahl

Als „Stoß“ zählen wir jedes Zusammentreffen zweier Moleküle, bei dem der Abstand der Mittelpunkte beider Teilchen kleiner oder gleich dem **Stoßdurchmesser** d wird (für harte Kugeln entspricht d gerade ihrem Durchmesser). Wie wir in der folgenden Herleitung 1.3 sehen werden, lässt sich mithilfe der kinetischen Gastheorie die **Stoßzahl** z (auch *Stoßhäufigkeit*) bestimmen, also die Anzahl der Stöße eines Moleküls pro Zeitintervall, in dem diese Stöße gezählt werden.

Herleitung 1.3: Berechnung der Stoßzahl mithilfe der kinetischen Gastheorie

Zu Beginn wollen wir uns vorstellen, dass alle Moleküle mit Ausnahme von einem stationär sind. Wenn sich das eine, mobile Molekül in einem Gas bewegt, durchfliegt es einen sogenannten „Stoßzylinder“ mit dem Querschnitt $\sigma = \pi d^2$ und der Länge $\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$, wobei $\bar{c}_{\text{rel}}$ die Relativgeschwindigkeit des mobilen Moleküls und Δt das Zeitintervall bis zum nächsten Stoß ist. Der Zylinder besitzt also ein Volumen von $V = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$ (Abb. 1.15). Die Anzahl der stationären Moleküle, deren Mittelpunkte innerhalb des Stoßzylinders liegen, ist durch das Produkt aus dem Volumen V des Zylinders und der Zahlendichte $\mathcal{N} = N/V$ gegeben, wobei N die Gesamtanzahl der Moleküle in der Probe ist, und sie beträgt daher $\mathcal{N} \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$. Die Stoßzahl z ergibt sich aus der Anzahl der Moleküle geteilt durch das Zeitintervall Δt . Daher ist

$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N}. \quad (1.20a)$$

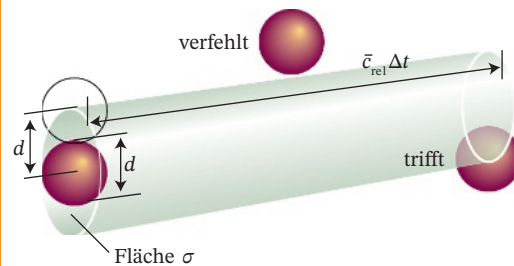


Abb. 1.15 Die Basis zur Berechnung der Stoßzahl und der mittleren freien Weglänge in der kinetischen Gastheorie.

Der Parameter σ (sigma) ist der **Stoßquerschnitt** der Moleküle. Einige typische Stoßquerschnitte sind in Tab. 1.3 aufgeführt.

Einen Ausdruck für die Stoßzahl als Funktion des Drucks erhalten wir, indem wir die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) und die Beziehung $R = N_A k$ für die Gaskonstante verwenden. Für

Tab. 1.3 Stoßquerschnitte.^{*)}

Molekül	σ/nm^2
Benzol, C_6H_6	0,88
Kohlendioxid, CO_2	0,52
Helium, He	0,21
Stickstoff, N_2	0,43

^{*)} Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

die Zahlendichte $\mathcal{N}$ in Abhängigkeit vom Druck gilt dann

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/p} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}.$$

Somit ist die Stoßzahl

$$z = \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT}. \quad (1.20b)$$

Gleichung (1.20a) zeigt, dass die Stoßzahl bei konstantem Volumen (und demzufolge konstanter Zahlendichte der Moleküle) mit der Temperatur zunimmt. Der Grund dafür ist die Zunahme der mittleren Relativgeschwindigkeit bei steigender Temperatur (Gl. (1.19a) und (1.19b)). Andererseits zeigt Gl. (1.20b), dass die Stoßzahl bei konstanter Temperatur proportional zum Druck ist. Dies ist verständlich, da mit steigendem Druck die Anzahl der Moleküle in der Probe wächst und die Zahl der Stöße auch bei gleich bleibender mittlerer Geschwindigkeit größer wird.

Illustration 1.3

Wie wir in Illustration 1.2 berechnet haben, ist die mittlere Relativgeschwindigkeit eines N_2 -Moleküls bei 1,00 atm (101 kPa) und 25 °C $\bar{c}_{\text{rel}} = 671 \text{ m s}^{-1}$. Mit Gl. (1.20b) und einem Stoßquerschnitt von $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$ (dies entspricht $0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2$), den wir aus Tab. 1.3 entnommen haben, erhalten wir für die Stoßzahl

$$z = \frac{(0,43 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (671 \text{ m s}^{-1}) \times (1,01 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = 7,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

d. h. ein Molekül erfährt in jeder Sekunde etwa 7×10^9 Stöße. Dieses Ergebnis vermittelt uns einen ersten Eindruck von der Zeitskala der Prozesse in Gasen.

(b) Die mittlere freie Weglänge

Die **mittlere freie Weglänge** λ (lambda) ist die mittlere Strecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt. Wenn ein Molekül mit der Stoßzahl z mit anderen Molekülen kollidiert, dann verbringt es eine

Zeit von $1/z$ zwischen den Stößen in freiem Flug und legt dabei eine Strecke von $(1/z) \bar{c}_{\text{rel}}$ zurück. Die mittlere freie Weglänge ist daher

$$\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t = \frac{\bar{c}_{\text{rel}}}{z}. \quad (1.21)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für z aus Gl. (1.20b) erhalten wir für ein ideales Gas

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p}. \quad (1.22)$$

Wir erkennen: Eine Verdopplung des Drucks führt zu einer Halbierung von λ .

Illustration 1.4

Wie wir in Illustration 1.2 berechnet haben, ist die mittlere Relativgeschwindigkeit von N_2 -Molekülen bei 25 °C $\bar{c}_{\text{rel}} = 671 \text{ m s}^{-1}$, und aus Illustration 1.3 wissen wir, dass die Stoßzahl bei einem Druck von 1,00 atm $z = 7,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ beträgt. Unter den genannten Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge der N_2 -Moleküle gemäß Gl. (1.21)

$$\lambda = \frac{671 \text{ m s}^{-1}}{7,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 9,5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

oder 95 nm, d. h. etwa 10^3 Moleküldurchmesser.

Die Temperatur ist zwar explizit in Gl. (1.22) enthalten; bei konstantem Volumen ist jedoch der Koeffizient T/p eine Konstante (der Druck ist proportional zur Temperatur), sodass die mittlere freie Weglänge eines Gases in einem geschlossenem Behälter nicht von der Temperatur abhängt. In einem Behälter mit konstantem Volumen ist die Weglänge zwischen zwei Stößen nur eine Funktion der Anzahl der Moleküle im Volumen, nicht ihrer Geschwindigkeit.

Wir fassen zusammen: Ein typisches Gas (z. B. N_2 oder O_2) bei 10^5 Pa (1 atm) und 25 °C ist eine Ansammlung von Molekülen, die sich mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 500 m s^{-1} fortbewegen. Jedes Molekül stößt ungefähr jede Nanosekunde einmal mit einem anderen zusammen und legt zwischen zwei Stößen eine Strecke von etwa 10^3 Moleküldurchmessern zurück.

Anwendung 2: Astrophysik – Die Sonne als Ball aus idealem Gas

Die kinetische Gastheorie kann verwendet werden, wenn die Größe der betrachteten Teilchen gegen ihre mittlere freie Weglänge vernachlässigt werden kann. Dass dies auf die dichte Materie im Inneren von Ster-

nen zutrifft, mag zunächst absurd erscheinen. Die Dichte im Mittelpunkt der Sonne ist z. B. eineinhalb mal so groß wie die von flüssigem Wasser, auf halbem Weg zur Oberfläche entspricht sie immer noch der des

flüssigen Wassers. Wir müssen allerdings bedenken, dass es sich hier um ein *Plasma* handelt – einen Aggregatzustand, in dem die Elektronen aus den Wasserstoff- und Heliumatomen, den Hauptbestandteilen der Sterne, herausgelöst sind. Das Plasma besteht folglich aus Teilchen, deren Abmessungen denen von Kernen (etwa 10 fm) entsprechen. Schon bei einer mittleren freien Weglänge von 0,1 pm ist daher unser Kriterium erfüllt: Die kinetische Gastheorie gilt – das Innere von Sternen kann als ideales Gas behandelt werden und wir dürfen die Zustandsgleichung $pV = nRT$ anwenden. Obwohl die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen stark ist, sind die kinetischen Energien der Teilchen aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren von Sternen noch viel größer, so dass die Annahme, dass die Energie des Systems ausschließlich aus der kinetischen Energie der Teilchen resultiert, ebenfalls akzeptabel ist.

Der Druck im Sterninneren hängt (wie immer bei idealen Gasen) gemäß $p = \rho RT/M$ mit der Massendichte $\rho = m/V$ zusammen. Wenn wir annehmen, dass das Sterninnere aus ionisierten Wasserstoffato-

men besteht, ist die mittlere Molmasse gleich der halben Molmasse von Wasserstoff ($0,5 \text{ g mol}^{-1}$, der Mittelwert der Molmassen von H^+ und e^- , wobei Letztere nahezu null ist). Auf halbem Weg zum Mittelpunkt der Sonne beträgt die Temperatur 3,6 MK und die Massendichte ist $1,20 \text{ g cm}^{-3}$ (etwas mehr als die Dichte von Wasser). Daraus ergibt sich ein Druck von $7,2 \times 10^{13} \text{ Pa}$ oder rund 720 Millionen Atmosphären.

Dieses Resultat können wir mit Gl. (1.10) für den Druck nach der kinetischen Gastheorie kombinieren. Die kinetische Gesamtenergie der Teilchen ist $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}Nmc^2$, folglich ist $p = \frac{2}{3}E_{\text{kin}}/V$. Der Druck des Plasmas hängt demnach gemäß $p = \frac{2}{3}\rho_{\text{kin}}$ mit der kinetischen Energiedichte $\rho_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}/V$ zusammen, der kinetischen Energie der Moleküle in einem bestimmten Volumen dividiert durch dieses Volumen. Daraus berechnen wir eine Energiedichte auf halbem Wege zum Mittelpunkt der Sonne von rund $0,11 \text{ GJ cm}^{-3}$. Im Vergleich dazu beträgt die Dichte der kinetischen (Translations-)Energie in unserer Atmosphäre an einem warmen Sommertag (25°C) nur $0,15 \text{ J cm}^{-3}$.

Schlüsselkonzepte

1. Die **kinetische Gastheorie** berücksichtigt ausschließlich die kinetische Energie der Gasmoleküle.
2. Wichtige Ergebnisse dieses Modells sind die abgeleiteten Beziehungen für den Druck und die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit**.
3. Die **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung** (auch *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*) gibt für jede beliebige Temperatur den Anteil der Moleküle eines Gases an, die Geschwindigkeiten innerhalb eines bestimmten Bereiches besitzen.
4. Die **Stoßzahl** (auch *Stoßhäufigkeit*) ist definiert als die Anzahl der Kollisionen eines Moleküls innerhalb eines Zeitintervalls geteilt durch die Dauer dieses Intervalls.
5. Die **mittlere freie Weglänge** ist die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt.

Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung	Nummer
Druck eines idealen Gases nach dem kinetischen Modell	$pV = \frac{1}{3}nMV_{\text{rms}}^2$	kinetische Gastheorie	Gl. (1.10)
Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2e^{-Mv^2/2RT}$		Gl. (1.12)
Quadratisch gemittelte Geschwindigkeit	$c = (3RT/M)^{1/2}$		Gl. (1.16)
Mittlere Geschwindigkeit	$\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$		Gl. (1.17)
Wahrscheinlichste Geschwindigkeit	$c^* = (2RT/M)^{1/2}$		Gl. (1.18)
Mittlere Relativgeschwindigkeit	$\bar{c}_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$		Gl. (1.19b)
Stoßzahl (Stoßhäufigkeit)	$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p / kT, \sigma = \pi d^2$		Gl. (1.20b)
Mittlere freie Weglänge	$\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} / z$		Gl. (1.21)

1.3 Reale Gase

Motivation

Reale Gase weichen in ihrem Verhalten von der Modellvorstellung des idealen Gases ab, und es ist wichtig, diese real existierenden Eigenschaften beschreiben zu können. Diese Abweichungen vom idealen Verhalten erlauben es, einen tiefer greifenden Einblick in die Natur der Wechselwirkungen zwischen Molekülen zu gewinnen.

Schlüsselideen

Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen Gas-molekülen sind die Ursache für das nicht-ideale Verhalten der Isothermen und das kritische Verhalten realer Gase.

Voraussetzungen

Dieser Abschnitt baut auf unserer Diskussion der idealen Gase in Abschn. 1.1 auf, und wir werden daraus weitergehende Überlegungen ableiten. Hierzu benötigen wir ein neues mathematisches Werkzeug: die Differenzialrechnung, die es uns ermöglicht, Wendepunkte im Verlauf von Kurven zu identifizieren. Dieses wichtige mathematische Verfahren wird im „Toolkit 5: Differenzialrechnung“ vorgestellt.

Reale Gase erfüllen die Zustandsgleichung des idealen Gases nur im Grenzfall $p \rightarrow 0$ genau. Die Abweichungen werden umso deutlicher, je höher der Druck und niedriger die Temperatur ist; am stärksten wirken sie sich am Punkt der Kondensation zur Flüssigkeit aus.

1.3.1 Abweichungen vom idealen Verhalten

Reale Gase weichen von der Zustandsgleichung des idealen Gases ab, weil die Moleküle miteinander wechselwirken: Abstoßungskräfte begünstigen die Expansion, Anziehungskräfte die Kompression.

Die Abstoßung wird nur dann wichtig, wenn sich die Moleküle fast berühren (Abb. 1.16): ihre Reichweite ist kurz, selbst im Vergleich zu typischen Molekülgrößen. Aus diesem Grund sind Abstoßungen nur bei kleinen Abständen der Moleküle von Bedeutung, d. h. bei hohem Druck, wenn sich viele Moleküle in einem kleinen Volumen aufhalten. Anziehungskräfte besitzen dagegen eine relativ große Reichweite, sie wirken über einige Moleküldurchmesser hinweg. Daher sind sie bei Abständen mittlerer Länge (siehe

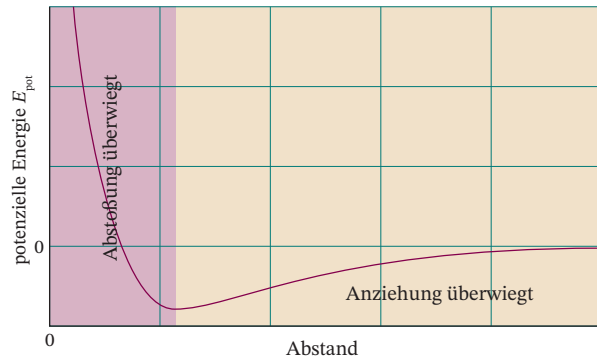


Abb. 1.16 Die Änderung der potenziellen Energie zweier Moleküle mit ihrem Abstand. Große positive Energien bei kleinen Abständen kommen dadurch zustande, dass hier die abstoßenden Wechselwirkungen stark überwiegen. Bei mittleren Abständen ist die potenzielle Energie negativ; die Anziehungskräfte dominieren. Wenn die Entfernung zwischen den Molekülen hinreichend groß wird (rechts), verschwindet die Wechselwirkung und die potenzielle Energie wird null.

Abb. 1.16) interessant, d. h. wenn die Moleküle einander zwar nahe kommen, sich aber nicht unbedingt berühren. Bei großen Entfernungen zwischen den Teilchen (am rechten Rand von Abb. 1.16) spielen sie keine Rolle mehr. Auch bei sehr niedriger Temperatur, wenn sich die Moleküle mit so geringer mittlerer Geschwindigkeit bewegen, dass sie einander „einfangen“ können, werden intermolekulare Kräfte wichtig.

Die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen werden deutlich, wenn wir die experimentellen Isothermen für Kohlendioxid betrachten, die in Abb. 1.17 gezeigt sind. Das Gas verhält sich demzufolge ideal, wenn die Moleküle weit voneinander entfernt sind, sodass zwischenmolekulare Wechselwirkungen keine Rolle spielen – d. h. bei geringem Druck. Bei mäßigem Druck dominiert die Anziehung, da die Entfernung zwischen zwei Molekülen nur einige Teilchendurchmesser beträgt. In diesem Fall sollte das Gas leichter komprimierbar sein als ein ideales Gas, weil die Anziehungskräfte helfen, die Teilchen zusammen zu drücken. Bei weiterer Druckerhöhung überwiegen schließlich die Abstoßungskräfte, weil die mittleren Abstände der Moleküle voneinander sehr klein werden, sodass das Gas schwerer zu komprimieren sein sollte.

Nun soll das Volumen der Gasprobe, die sich zunächst im Zustand A (Abb. 1.17) befand, bei konstanter Temperatur verringert werden (etwa durch Verschieben eines Kolbens). In unmittelbarer Nähe von A nimmt der Druck entsprechend dem Gesetz von Boyle zu. Signifikante Abweichungen machen sich bemerkbar, wenn das Volumen sich dem Zustand B nähert.

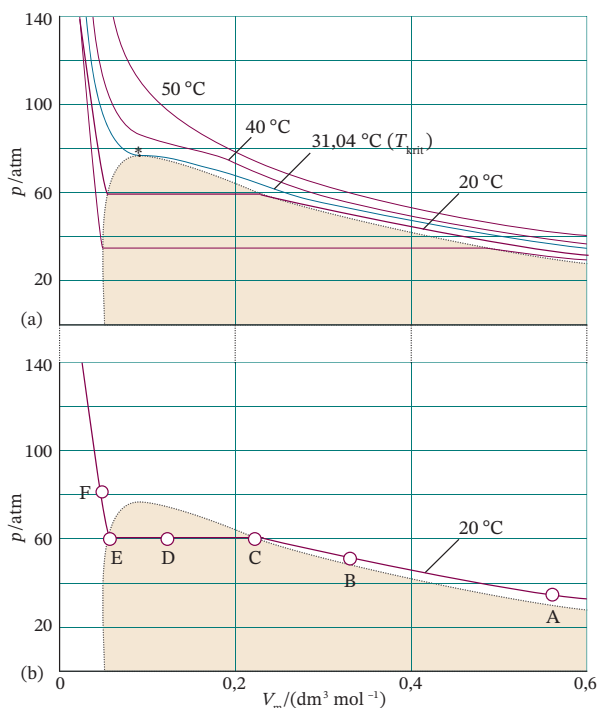


Abb. 1.17 (a) Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen. Zur Temperatur 31,04 °C (kritische Temperatur) gehört die „kritische Isotherme“ (blaue Linie). Der kritische Punkt ist durch einen Stern gekennzeichnet. (b) Ein Gas kann nur bei oder unterhalb seiner kritischen Temperatur zur Flüssigkeit kondensieren, während es komprimiert wird, wie z. B. entlang der horizontalen Linie CDE. Auf der gepunkteten, schwarzen Linie um die schattierte Fläche liegen Punkte wie C und E für alle Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur.

Am Punkt C (für Kohlendioxid etwa 6 MPa oder 60 bar) erinnert nichts mehr an ideales Verhalten: Bei weiterer Bewegung des Kolbens steigt der Druck nicht mehr an, wie es die horizontale Linie CDE zeigt. Wenn man in diesem Bereich den Gefäßinhalt untersucht, findet man, dass unmittelbar links vom Punkt C eine Flüssigkeit erscheint. Zwei *Phasen* mit einer Grenzfläche entstehen. Bei Verringerung des Volumens von C über D nach E nimmt der Anteil der Flüssigkeit im System zu. Durch die Kondensation wird der Widerstand, den das Gas dem Kolben entgegengesetzt, nicht mehr größer. Der Druck, der der Linie CDE entspricht – d. h. der Koexistenz von Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht –, heißt **Dampfdruck** der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur.

Am Punkt E ist die Probe vollständig verflüssigt und der Kolben lässt sich nur unter Aufwendung sehr hohen Drucks weiter bewegen, wie es durch den steilen Anstieg der Kurve links von E nach F wiedergegeben wird. Selbst eine kleine Verringerung des Volumens führt in diesem Bereich unmittelbar zu einem deutlichen Anstieg des Drucks.

(a) Der Kompressionsfaktor

Der **Kompressionsfaktor** oder **Realfaktor** Z eines Gases gibt das Verhältnis seines Molvolumens, $V_m = V/n$, zum Molvolumen V_m° eines idealen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur an:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (1.23)$$

Das Molvolumen eines idealen Gases ist gleich RT/p ; ein äquivalenter Ausdruck für Z ist deshalb $Z = pV_m/RT$ oder

$$pV_m = RTZ \quad (1.24)$$

Für ein ideales Gas erhält man unter allen Bedingungen $Z = 1$; die Abweichung des Kompressionsfaktors von 1 ist daher ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten.

In Abb. 1.18 sind einige experimentelle Werte von Z gezeigt. Bei sehr kleinen Drücken verhalten sich die Gase nahezu ideal: $Z \approx 1$. Für hohe Drücke findet man $Z > 1$: Das Molvolumen solcher Gase ist größer als das eines idealen Gases, da die Abstoßung zwischen den Teilchen hier dominiert. Bei mäßigem Druck ist für die meisten Gase $Z < 1$, da die anziehenden Wechselwirkungen überwiegen und das Molvolumen im Vergleich zum idealen Gas verkleinern.

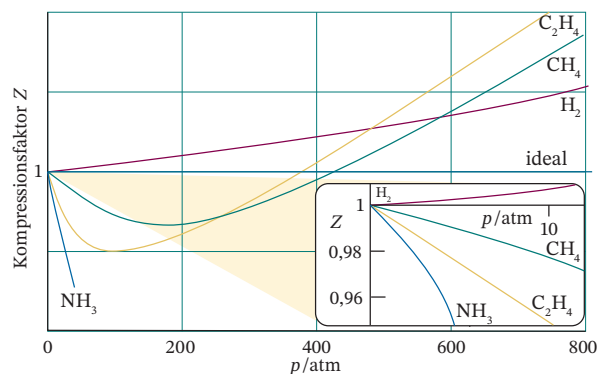


Abb. 1.18 Die Variation des Kompressionsfaktors Z mit dem Druck für verschiedene Gase bei 0 °C. Für ein ideales Gas gilt bei beliebigem Druck $Z = 1$. Für $p \rightarrow 0$ streben zwar alle Kurven dem Wert 1 zu, aber mit unterschiedlichen Steigungen.

Illustration 1.5

Das molare Volumen eines idealen Gases bei 500 K und 100 bar ist $V_m^\circ = 0,416 dm^3 mol^{-1}$. Das molare Volumen von Kohlendioxid unter denselben Bedingungen ist $V_m^\circ = 0,366 dm^3 mol^{-1}$. Für den Kompressionsfaktor bei 500 K ergibt sich

$$\lambda = \frac{671 m s^{-1}}{7,1 \times 10^9 s^{-1}} = 9,5 \times 10^{-8} m.$$

Aus der Tatsache, dass $Z < 1$ ist, können wir schließen, dass unter diesen Bedingungen anziehende Wechselwirkungen dominieren.

(b) Virialkoeffizienten

Bei großen molaren Volumina und hohen Temperaturen unterscheiden sich die Isothermen realer und idealer Gase nur unwesentlich. Wir können daher die Zustandsgleichung des idealen Gases als erstes Glied in einer *Reihenentwicklung* der Form

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1.25a)$$

ansehen. Wir sehen hier ein Beispiel für eine allgemeine Methode in der Physikalischen Chemie, bei der man eine einfache Beziehung (hier $pV_m = RT$), die eine gute erste Näherung für ein bestimmtes Verhalten gibt, als ersten Term in einer Reihenentwicklung in einer geeigneten Variable (hier p) ansetzt. Für viele Anwendungen bevorzugt man die Form

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right). \quad (1.25b)$$

Diese Beziehungen (Gln. (1.25a) und (1.25b)) sind äquivalente Formulierungen der **Virialgleichung**. (Der Name stammt aus dem Lateinischen: *vires*, Kräfte. Gelegentlich werden die Koeffizienten auch mit $B_2, B_3, \dots$ bezeichnet.) Durch Vergleich mit Gl. (1.24) sehen wir, dass der Term in Klammern in Gl. (1.25b) dem Kompressionsfaktor Z entspricht.

Die temperaturabhängigen Koeffizienten $B, C, \dots$ nennt man die zweiten, dritten, ... **Virialkoeffizienten** (Tab. 1.4); der erste Virialkoeffizient ist 1. Da bei typischen Temperaturen $C/V_m^2 \ll B/V_m$ ist, hat der dritte Koeffizient C im Allgemeinen eine geringere Bedeutung als B . Die Virialkoeffizienten eines Gases werden aus Messungen seines Kompressionsfaktors bestimmt.

Tab. 1.4 Zweite Virialkoeffizienten, $B/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$.*

Substanz	Temperatur	
	273 K	600 K
Argon, Ar	-21,7	11,9
Kohlendioxid, CO ₂	-149,7	-12,4
Stickstoff, N ₂	-10,5	21,7
Xenon, Xe	-153,7	-19,6

*) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

Illustration 1.6

Wir verwenden Gl. (1.25b) (bis einschließlich zum B -Term), um den Druck zu berechnen, den 0,104 mol O₂ (g) in einem Gefäß mit dem Volumen 0,225 dm³ bei 100 K ausüben. Zunächst berechnen wir hierzu das molare Volumen des Gases:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n_{\text{O}_2}} = \frac{0,225 \text{ dm}^3}{0,104 \text{ mol}} = 2,16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nun verwenden wir Gl. (1.25b) sowie den Wert für den zweiten Virialkoeffizienten B , den wir Tab. 1.4 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs entnehmen, und erhalten

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) \\ &= \frac{(8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (100 \text{ K})}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \\ &\quad \times \left(1 - \frac{1,975 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right) \\ &= 3,50 \times 10^5 \text{ Pa} = 350 \text{ kPa}. \end{aligned}$$

mit $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$. Hätten wir die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) zur Berechnung des Drucks verwendet, hätten wir hingegen $p = 385 \text{ kPa}$ erhalten; also einen Wert, der etwa 10 % höher ist als bei Verwendung der Virialgleichung. Die Abweichung ist deshalb so groß, weil unter diesen Bedingungen $B/V_m \approx 0,1$ ist; ein Wert, der sich deutlich von 1 unterscheidet.

Anhand der Virialgleichung können wir eine wichtige Tatsache verstehen: Auch wenn ein reales Gas für $p \rightarrow 0$ die Zustandsgleichung eines idealen Gases erfüllt, heißt das nicht, dass dann auch alle seine Eigenschaften mit denen eines idealen Gases übereinstimmen müssen. Betrachten wir beispielsweise die Größe dZ/dp , die Steigung des Kompressionsfaktors als Funktion des Drucks (eine Übersicht zu Ableitungen finden Sie in „Toolkit 5: Differenzialrechnung“). Wir finden, dass für ein ideales Gas $dZ/dp = 0$ gilt (da $Z = 1$ für beliebige Drücke), während für ein reales Gas aus Gl. (1.25a) folgt

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \quad \text{für } p \rightarrow 0. \quad (1.26a)$$

B' ist aber nicht unbedingt null, sodass auch die Steigung von Z in Abhängigkeit von p nicht unbedingt null wird (wie bei idealen Gasen), wie in

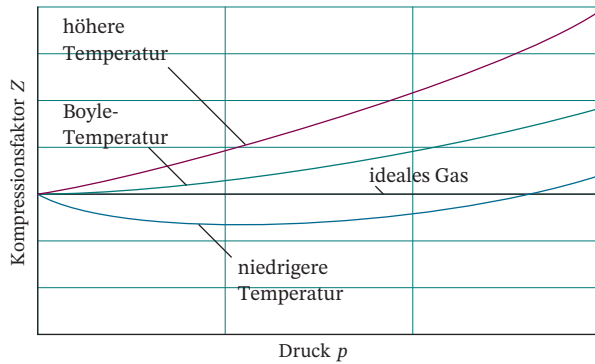


Abb. 1.19 Der Kompressionsfaktor Z wird bei niedrigem Druck gleich 1, aber die Funktion $Z(p)$ kann bei $p = 0$ verschiedene Steigungen besitzen. Für ein ideales Gas erhält man die Steigung null; bei realen Gasen kann sie positiv oder negativ und zudem temperaturabhängig sein. Zur Boyle-Temperatur gehört stets eine Kurve mit der Steigung null bei $p = 0$, und das Verhalten des Gases ist hier über einen relativ großen Zustandsbereich hinweg nahezu ideal.

Abb. 1.19 zu sehen ist. Da eine Reihe von physikalischen Eigenschaften von solchen Ableitungen abhängen, können wir nicht generell erwarten, dass sich reale Gase bei niedrigem Druck wie ein ideales Gas verhalten. In ähnlicher Weise erhält man (siehe „Toolkit 5: Differenzialrechnung“)

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \quad \text{für} \quad V_m \rightarrow \infty. \quad (1.26b)$$

Toolkit 5: Differenzialrechnung

Die Differenzialrechnung befasst sich mit den Steigungen von Funktionen, wie z.B. die Änderung einer Variablen mit der Zeit. Die **erste Ableitung** einer Funktion $f(x)$ wird symbolisiert mit df/dx . Die formale Definition lautet

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x}.$$

Sie gibt die Steigung der Tangenten an den Graphen der Funktion $f(x)$ an jedem Punkt x der Kurve an (Abb. T1). Ein positiver Wert für die erste Ableitung bedeutet einen Anstieg der Kurve von links nach rechts (bei größer werdendem x); ein negativer Wert für die erste Ableitung bedeutet einen Abfall der Kurve. Wenn die erste Ableitung null ist, besitzt die Kurve an der untersuchten Stelle ein Maximum oder ein Minimum (und verläuft parallel zur x -Achse; siehe Abb. T1). Es ist in vielen Fällen äußerst nützlich, die erste Ableitung abkürzend mit $f'(x)$ zu symbolisieren.

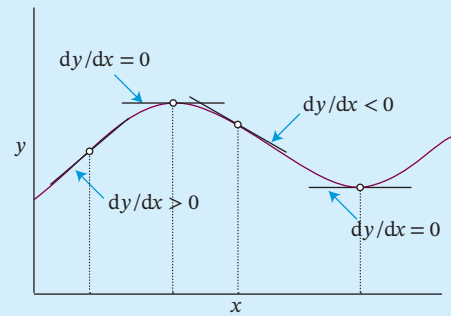


Abb. T1

Die **zweite Ableitung** einer Funktion erhalten wir, wenn das Ergebnis der ersten Ableitung *erneut* abgeleitet wird, geschrieben d^2f/dx^2 . Es handelt sich also um die Ableitung der ersten Ableitung f' :

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f'(x + \delta x) - f'(x)}{\delta x}.$$

Es ist nützlich, diese zweite Ableitung abkürzend mit f'' zu symbolisieren. Wie in Abb. T2 zu erkennen ist, kann die zweite Ableitung einer Funktion als Indikator für das Ausmaß der „Krümmung“ dieser Funktion interpretiert werden. Ein positiver Wert für die zweite Ableitung bedeutet, dass die Funktion an der untersuchten Stelle ein *Minimum* besitzt (Kundenverlauf U-förmig); ein negativer Wert bedeutet hingegen, dass die Funktion dort ein *Maximum* besitzt (Kundenverlauf n-förmig). Wenn die zweite Ableitung null ist, liegt ein **Wendepunkt** vor, an dem die erste Ableitung ihr Vorzeichen ändert; d.h. die „Biegung“ der Kurve ändert ihre Richtung (Abb. T2).

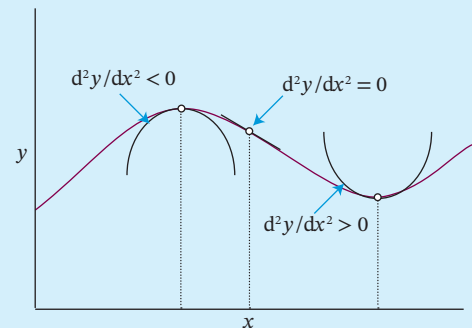


Abb. T2

Die ersten Ableitungen einiger Funktionen, die uns immer wieder begegnen werden, sind:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} x^n &= nx^{n-1} & \frac{d}{dx} e^{ax} &= ae^{ax} \\ \frac{d}{dx} \sin ax &= a \cos ax & \frac{d}{dx} \cos ax &= -a \sin ax \\ \frac{d}{dx} \ln ax &= \frac{1}{x} \end{aligned}$$

Es ist hilfreich, sich einige wichtige Ableitungsregeln einzuprägen, denn aus der Definition der ersten Ableitung ergeben sich eine Reihe weiterer Beziehungen, die wir auf Kombinationen von zwei Funktionen (hier mit u und v bezeichnet) anwenden können:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}(u+v) &= \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx} \\ \frac{d}{dx}uv &= u\frac{dv}{dx} + v\frac{du}{dx} \\ \frac{d}{dx}\frac{u}{v} &= \frac{1}{v}\frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2}\frac{dv}{dx}\end{aligned}$$

Es kommt vor, dass nach einer Funktion von x abgeleitet werden soll, anstelle von x selbst. Betrachten wir beispielsweise die Funktion

$$f(x) = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2},$$

wobei a , b und c Konstanten sind. Nun soll $df/d(1/x)$ evaluiert werden, anstelle von df/dx . Wenn wir zunächst $y = 1/x$ definieren, dann ist $f(y) = a + by + cy^2$, und die erste Ableitung nach y lautet

$$\frac{df}{dy} = b + 2cy.$$

Wegen $y = 1/x$ folgt

$$\frac{df}{d(1/x)} = b + \frac{2c}{x}.$$

Die Virialkoeffizienten hängen, wie bereits erwähnt, von der Temperatur ab. Daher kann es eine Temperatur geben, für die $Z \rightarrow 1$ geht und die Steigung null wird (bei niedrigem Druck bzw. großem Molvolumen; siehe Abb. 1.19). Bei dieser Temperatur, der **Boyle-Temperatur** T_B , stimmen die Eigenschaften des realen Gases für $p \rightarrow 0$ mit denen eines idealen Gases überein. Gemäß Gl. (1.26a) hat Z für $B = 0$ im Fall $p \rightarrow 0$ die Steigung null; also gilt bei der Boyle-Temperatur $B = 0$. Aus Gl. (1.24) folgt dann, dass in einem größeren Druckbereich als bei ande-

ren Temperaturen $pV_m \approx RT_B$ gilt, weil das zweite Glied der Entwicklung ($B'p$) gleich null ist und das dritte ($C'p^2$) sowie alle höheren Glieder vernachlässigt werden können. Für Helium ist $T_B = 22,64$ K, für Luft $T_B = 346,8$ K; weitere Werte sind in Tab. 1.5 angegeben.

(c) Kritische Größen

Eine besondere Rolle für die Beschreibung des Zustandes eines Stoffs spielt die Isotherme bei der **kritischen Temperatur** T_{krit} . Alle Isothermen unterhalb T_{krit} verhalten sich wie bereits zuvor beschrieben: Bei einem bestimmten Druck kondensiert das Gas zur Flüssigkeit, es bildet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze. Wenn die Kompression jedoch genau bei T_{krit} stattfindet, fallen die Volumina an jedem Ende des horizontalen Teils der Isotherme in einem einzigen Punkt zusammen, dem **kritischen Punkt** des Gases; hier tritt keine Phasentrennung auf. Die Zustandsgrößen am kritischen Punkt heißen **kritische Temperatur** T_{krit} , **kritischer Druck** p_{krit} und **kritisches molares Volumen** $V_{m,\text{krit}}$ oder zusammengefasst **kritische Größen** des Stoffs (Tab. 1.5).

Bei und über T_{krit} findet man nur eine einzige Phase, die das gesamte Volumen eines Gefäßes ausfüllt, und die man definitionsgemäß Gas nennt. Das bedeutet: *Oberhalb der kritischen Temperatur kann man eine Substanz nicht verflüssigen*. Die einzelne Phase, die bei $T > T_{\text{krit}}$ das gesamte Gefäßvolumen ausfüllt, kann eine viel größere Dichte aufweisen, als man normalerweise für ein Gas erwartet; man nennt sie **überkritisches Fluid**.

Illustration 1.7

Die kritische Temperatur von Sauerstoff liegt bei 155 K; daher ist es oberhalb dieser Temperatur unmöglich, allein durch Kompression des Gases flüssigen Sauerstoff herzustellen. Um Sauerstoff zu verflüssigen, muss die Temperatur unter 155 K gesenkt werden; dann kann man dieses Gas isotherm komprimieren.

Tab. 1.5 Kritische Größen von Gasen.^{*)}

Substanz	$p_{\text{krit}}/\text{atm}$	$V_{\text{krit}}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_{krit}/K	Z_{krit}	T_B/K
Argon, Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
Kohlendioxid, CO ₂	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
Helium, He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
Sauerstoff, O ₂	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

*) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

1.3.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Aus der Virialgleichung eines Gases können wir nur durch Einsetzen von Zahlenwerten für die Koeffizienten Schlussfolgerungen ziehen. Oft ist es nützlicher, auf Kosten absoluter Genauigkeit ein allgemeines Bild der Zustände von Gasen zu erhalten.

(a) Formulierung der Gleichung

Die im Jahre 1873 von Johannes van der Waals vorgeschlagene Näherungsgleichung ist ein gutes Beispiel für die sinnvolle, auf den physikalischen Inhalt gerichtete Vereinfachung eines komplizierten mathematischen Problems, also für den Aufbau eines geeigneten Modells.

Herleitung 1.4: Die Van-der-Waals-Gleichung

Die Abstoßung zwischen den Molekülen wird berücksichtigt, indem man die Teilchen als kleine harte Kugeln auffasst. Durch das von null verschiedene Eigenvolumen der Moleküle können diese sich nicht im Gesamtvolumen V , sondern nur im Volumenanteil $V - nb$ bewegen, wobei nb etwa der Summe der Eigenvolumina der Moleküle entspricht. Dieses Argument legt den Ersatz der Zustandsgleichung des idealen Gases, $p = nRT/V$, durch

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

nahe, wenn abstoßende Wechselwirkungen signifikant sind. Der kleinstmögliche Abstand zweier harter Kugeln mit dem Radius r und dem Volumen $V_{\text{Molekül}} = 4\pi r^3/3$ beträgt $2r$. Für die Bewegung ist also ein Volumen von $\frac{4}{3}\pi r^3$ oder $8V_{\text{Molekül}}$ nicht zugänglich. Für jedes Molekül ist das ausgeschlossene Volumen die Hälfte dieses Werts, also $4V_{\text{Molekül}}$. Folglich ist $b \approx 4V_{\text{Molekül}} N_A$.

Der Druck hängt sowohl von der Stoßzahl als auch von der Kraft jedes Stoßes auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die zwischenmolekulare Anziehung verringert, und zwar jeweils proportional zur molaren Konzentration n/V der Teilchen in der Probe. Daher ist die Druckverringerung proportional zum Quadrat dieser Konzentration, man schreibt sie als $a(n/V)^2$, mit einer stoffspezifischen positiven Konstante a . Die Kombination der Anziehungs- und Abstoßungseffekte führt zur **Van-der-Waals-Gleichung**:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}. \quad (1.27a)$$

Tab. 1.6 Van-der-Waals-Koeffizienten.^{*)}

Substanz	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Argon, Ar	1,337	3,20
Kohlendioxid, CO ₂	3,592	4,27
Helium, He	0,0341	2,38
Xenon, Xe	4,137	5,16

*) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

Die Konstanten a und b heißen **Van-der-Waals-Koeffizienten**. Der Koeffizient a beschreibt die Stärke der anziehenden Wechselwirkungen und b die Abstoßungen zwischen den Molekülen. Sie sind stoffspezifisch, hängen aber nicht von der Temperatur ab (Tab. 1.6). Obwohl es sich bei ihnen nicht um klar definierte Moleküleigenschaften handelt, hängen sie doch mit physikalischen Eigenschaften wie der kritischen Temperatur, dem Dampfdruck oder der Verdampfungsenthalpie zusammen, die die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen widerspiegeln.

Illustration 1.8

Für Benzol sind die Van-der-Waals-Koeffizienten $a = 18,57 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ ($1,882 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$) und $b = 0,1193 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($1,193 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$); der Normalsiedepunkt liegt bei 353 K. Wenn wir Benzoldampf bei $T = 400 \text{ K}$ und $p = 1,0 \text{ atm}$ als ideales Gas auffassen, finden wir für das molare Volumen $V_m = RT/p = 33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, also ist das Kriterium $V_m \gg b$ erfüllt, das für ein ideales Gas gelten muss. Es folgt, dass $a/V_m^2 = 0,017 \text{ atm}$ ist, das sind 1,7 % von 1,0 atm. Daher würden wir erwarten, dass Benzoldampf bei den hier genannten Werten für Temperatur und Druck nur geringfügig vom Verhalten eines idealen Gases abweicht.

Eine alternative Schreibweise unter Verwendung des molaren Volumens $V_m = V/n$ ist

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.27b)$$

Beispiel 1.4: Die Anwendung der Van-der-Waals-Gleichung zur Bestimmung des molaren Volumens

Berechnen Sie das molare Volumen von CO₂ bei 500 K und 100 atm unter der Annahme eines Van-der-Waals-Verhaltens.

Vorgehensweise Um Gl. (1.27b) als Ausdruck für das molare Volumen zu schreiben, multiplizieren wir beide Seiten mit $(V_m - b)V_m^2$ und erhalten

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a.$$

Nun teilen wir durch p und ziehen die Potenzen von V_m aus den Klammern heraus:

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

Die Lösungen einer solchen kubischen Gleichung analytisch zu berechnen ist zwar möglich, aber ziemlich kompliziert. Wenn man die analytischen Ausdrücke nicht unbedingt benötigt, ermittelt man die Lösungen am besten mit einer geeigneten mathematischen Software. Grafische Darstellungen können helfen, die richtige Wurzel zu ermitteln.

Lösung Entsprechend Tab. 1.6 sind für CO_2 $a = 3,592 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ und $b = 4,267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Koeffizienten der Gleichung für V_m ergeben sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} b + RT/p &= 0,453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ a/p &= 3,61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 \\ ab/p &= 1,55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3. \end{aligned}$$

Wir setzen $x = V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$ und erhalten die kubische Gleichung

$$x^3 - 0,453x^2 + (3,61 \times 10^{-2})x - (1,55 \times 10^{-3}) = 0.$$

Ihre physikalisch sinnvolle Lösung lautet $x = 0,366$ (Abb. 1.20), also ist $V_m = 0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das molare Volumen eines idealen Gases beträgt unter den gegebenen Bedingungen $V_m = 0,410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

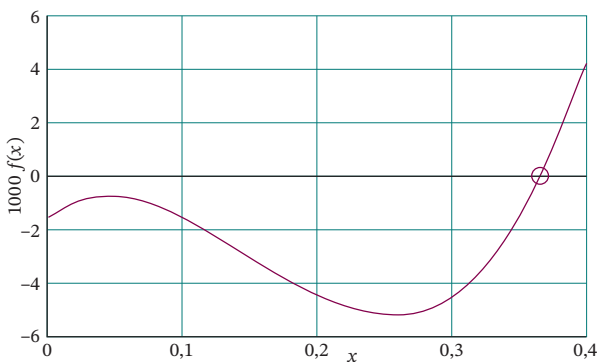


Abb. 1.20 Die grafische Lösung der kubischen Gleichung aus Beispiel 1.4.

Selbsttest 1.4

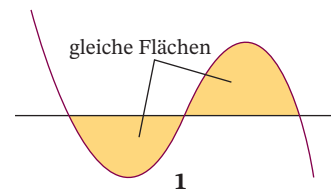
Berechnen Sie unter der Annahme eines Van-der-Waals-Verhaltens das molare Volumen von Argon bei 100°C und 100 atm .

[Antwort: $0,298 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$]

(b) Zur Gültigkeit der Gleichung

Wir wollen nun untersuchen, inwieweit das Verhalten realer Gase durch die Van-der-Waals-Gleichung adäquat wiedergegeben wird. Der Anspruch, mit einer einzigen, einfachen Gleichung alle möglichen Zustände aller Stoffe erfassen zu können, ist zu hoch – oft muss man auf die Virialgleichung zurückgreifen, Tabellen der Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen zu Hilfe nehmen und das Problem numerisch lösen. Der Vorteil der Van-der-Waals-Gleichung liegt darin, dass sie eine analytische Form hat (also mit Symbolen aufgeschrieben werden kann) und sich zum Ableiten einiger genereller Eigenschaften realer Gase eignet. Wenn diese Gleichung versagt, verwendet man eine andere Zustandsgleichung (einige davon sind in Tab. 1.7 aufgeführt), führt eine geeignete neue Beschreibung ein oder kehrt zur Virialgleichung zurück.

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir den Gültigkeitsbereich der Gleichung untersuchen. Dazu vergleichen wir die Isothermen, die man daraus auf theoretischem Wege erhält, mit den experimentellen Isothermen aus Abb. 1.17. Die berechneten Isothermen in Abb. 1.21 und 1.22 geben die experimentellen Werte recht gut wieder, wenn man von den Oszillationen unterhalb der kritischen Temperatur absteht. Diese Schwankungen – auch **Van-der-Waals-Schleifen** genannt – entsprechen nicht dem realen Verhalten, denn ihnen zufolge müsste in einem bestimmten Bereich eine Druckerhöhung zu einer Vergrößerung des Volumens führen. Sie wurden deshalb so durch horizontale Linien ersetzt, dass sich zwischen Kurve und Linie oberhalb und unterhalb der Verbindung gleiche Flächen ergeben, eine Methode, die von Maxwell eingeführt wurde (die sogenannte **Maxwell-Konstruktion**, siehe (1)). Durch Anpassung der berechneten Kurve an die experimentellen Daten mittels Regressionsrechnung erhält man die Van-der-Waals-Koeffizienten (siehe Tab. 1.6).



Tab. 1.7 Ausgewählte Zustandsgleichungen.

	Gleichung	reduzierte Form ^{*)}	Kritische Größen		
			p_{krit}	V_{krit}	T_{krit}
Ideales Gas	$p = \frac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{\frac{1}{2}}$
Dieterici	$p = \frac{nRT e^{-na/RTV}}{V - nb}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Virial	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$				

*) Reduzierte Größen sind definiert als $X_r = X/X_c$ mit $X = p, V_m, T$. Zustandsgleichungen werden mitunter auch in Abhängigkeit vom molaren Volumen formuliert, $V_m = V/n$.

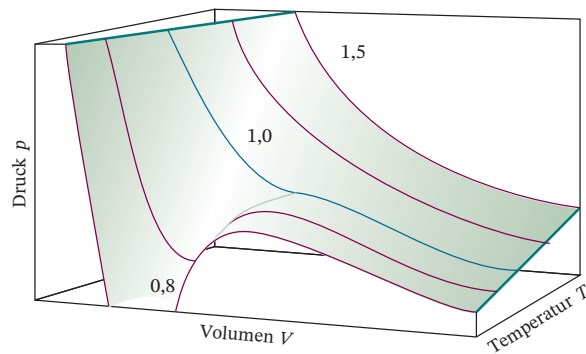


Abb. 1.21 Die Flächen möglicher Zustände, die die Van-der-Waals-Gleichung zulässt. Die Kurven entlang der Oberfläche sind Isothermen, beschriftet mit den Werten für T/T_{krit} . Sie entsprechen den Isothermen, die in Abb. 1.22 gezeigt sind.

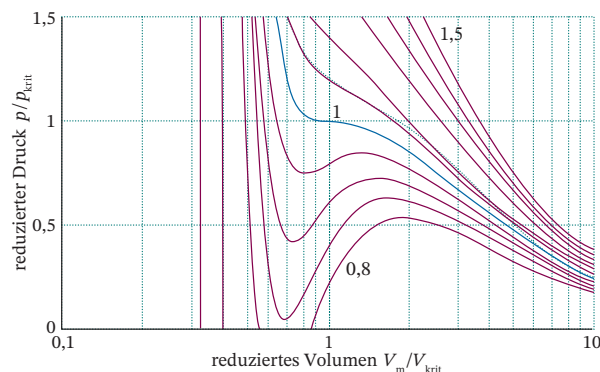


Abb. 1.22 Van-der-Waals-Isothermen für verschiedene Werte von T/T_{krit} . Die Van-der-Waals-Schleifen werden in der Regel durch horizontale Linien ersetzt. Für die kritische Isotherme, die hier als blaue Linie eingezeichnet ist, gilt $T/T_{\text{krit}} = 1$.

Die wichtigsten Eigenschaften der Van-der-Waals-Gleichung können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Bei hohen Temperaturen und großen molaren Volumina erhält man die Isothermen des idealen Gases.

Bei hohen Temperaturen wird RT so groß, dass der erste Term in Gl. (1.27b) bei weitem über den zweiten dominiert. Weiterhin ist für großes Molvolumen ($V_m \gg b$) der Nenner $V_m - b \approx V_m$. Die Gleichung geht so in die Zustandsgleichung des idealen Gases über, $p = RT/V_m$.

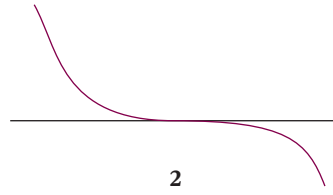
2. Wenn sich abstoßende und anziehende Kräfte ausgleichen, existieren Flüssigkeit und Gas gleichzeitig.

Wenn beide Terme in Gl. (1.27b) ähnlich groß sind, entstehen die Van-der-Waals-Schleifen; dabei gibt der erste Term die kinetische Energie der Moleküle und die abstoßenden Wechselwirkungen, der zweite die Anziehungskräfte wieder.

3. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen kritischen Größen und Van-der-Waals-Koeffizienten.

Bei $T < T_{\text{krit}}$ findet man die Schwankungen in den berechneten Isothermen, sodass je ein Minimum und ein Maximum entsteht. Diese Extrema nähern sich für $T \rightarrow T_{\text{krit}}$ aneinander an und fallen schließlich bei $T = T_{\text{krit}}$ in einem Punkt zusammen. Am kritischen Punkt hat die Kurve eine Krümmung von null (horizontaler Wendepunkt, siehe (2)). Ein derarti-

ges Verhalten einer Kurve entsteht, wie wir wissen, wenn sowohl die erste als auch die zweite Ableitung null sind. Daher können wir die kritischen Größen bestimmen, indem wir diese Ableitungen berechnen und am kritischen Punkt null setzen:



$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0,$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0.$$

Die Lösungen sind

$$V_{\text{krit}} = 3b, \quad p_{\text{krit}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{krit}} = \frac{8a}{27Rb}, \quad (1.28)$$

wobei wir p_{krit} mithilfe von Gl. (1.27b) aus V_{krit} und T_{krit} berechnet haben. Diese Beziehungen eröffnen einen alternativen Weg zur Berechnung der Werte von a und b aus den Werten der kritischen Konstanten. Wir überprüfen ihre Richtigkeit anhand der Tatsache, dass bei Verwendung der Van-der-Waals-Gleichung stets derselbe **kritische Kompressionsfaktor** Z_{krit} für alle Gase vorausgesagt wird:

$$Z_{\text{krit}} = \frac{p_{\text{krit}} V_{\text{krit}}}{RT_{\text{krit}}} = \frac{3}{8}. \quad (1.29)$$

Beim Vergleich mit Tab. 1.5 sieht man, dass Z_{krit} zwar kleiner als $\frac{3}{8} = 0,375$, aber etwa konstant (0,3) und dass die Abweichung relativ klein ist.

(c) Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Objekte ist es in der Wissenschaft oft nützlich, eine für alle Objekte relevante fundamentale Größe auszuwählen und auf ihr eine relative Skala aufzubauen. Da die kritischen Größen für die einzelnen Gase charakteristisch sind, ist es sinnvoll, sie als Einheiten zu verwenden. Wir führen **reduzierte Variablen** ein, indem wir die jeweilige Variable durch die entsprechende kritische Größe teilen:

$$p_r = \frac{p}{p_{\text{krit}}}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{\text{krit}}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{krit}}}. \quad (1.30)$$

Wenn der reduzierte Druck für ein Gas gegeben ist, lässt sich sein wirklicher Druck leicht aus $p = p_r p_{\text{krit}}$ berechnen; dies gilt analog für Volumen und Temperatur. Van-der-Waals, der die reduzierten Größen erstmals einführte, erwartete für Gase mit glei-

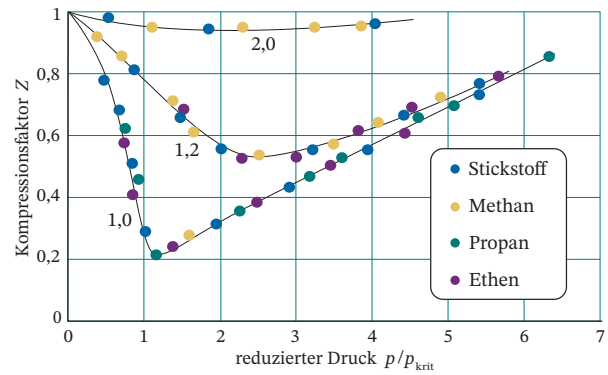


Abb. 1.23 Auftragung der Kompressionsfaktoren von vier Gasen unter Verwendung von reduzierten Variablen. Die Kurven sind jeweils mit der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_{\text{krit}}$ bezeichnet. Die Verwendung reduzierter Variablen bringt die Daten unterschiedlicher Gase auf gemeinsame Kurven.

cher reduzierter Temperatur und gleichem reduzierten Volumen auch gleichen reduzierten Druck – eine Vermutung, die tatsächlich weitgehend zutrifft. In Abb. 1.23 ist die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors Z vom reduzierten Druck für verschiedene Gase und verschiedene reduzierte Temperaturen gezeigt. Der Erfolg der Methode ist deutlich: Man vergleiche Abb. 1.23 mit Abb. 1.18, in der ähnliche Daten ohne die Verwendung von reduzierten Variablen dargestellt sind.

Die Beobachtung, dass reale Gase bei Übereinstimmung von reduziertem Volumen und reduzierter Temperatur auch den gleichen reduzierten Druck aufweisen, nennt man **Prinzip der übereinstimmenden Zustände**. Es ist nur näherungsweise gültig, am besten für Gase, die aus kugelförmigen (sphärischen) Teilchen bestehen. Bei nicht sphärischen oder polaren Teilchen ergeben sich zum Teil beträchtliche Abweichungen.

Illustration 1.9

Die kritischen Größen von Argon und Kohlendioxid sind in Tab. 1.5 angegeben. Wenn Argongas bei 23 atm und 200 K vorliegt, dann sind sein reduzierter Druck und seine reduzierte Temperatur

$$p_r = \frac{23 \text{ atm}}{48,0 \text{ atm}} = 0,48, \quad T_r = \frac{200 \text{ K}}{150,7 \text{ K}} = 1,33.$$

Damit Kohlendioxidgas in einem übereinstimmenden Zustand vorliegt, müssten sein Druck und seine Temperatur wie folgt sein:

$$p = 0,48 \times (72,9 \text{ atm}) = 35 \text{ atm},$$

$$T = 1,33 \times (304,2 \text{ K}) = 405 \text{ K}.$$

Zur Veranschaulichung des Prinzips verwenden wir die Van-der-Waals-Gleichung. Zunächst drücken wir Gl. (1.27b) durch reduzierte Variablen aus:

$$p_r p_{\text{krit}} = \frac{RT_r T_{\text{krit}}}{V_r V_{\text{krit}} - b} - \frac{a}{V_r^2 V_{\text{krit}}^2}.$$

Anschließend drücken wir die kritischen Größen durch die Koeffizienten a und b aus (siehe Gl. (1.28)),

$$\frac{a p_r}{27 b^2} = \frac{8 a T_r}{27 b (3 b V_r - b)} - \frac{a}{9 b^2 V_r^2}$$

und stellen, nach Multiplikation mit $27 b^2 / a$ auf beiden Seiten der Gleichung, etwas um:

$$p_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (1.31)$$

Diese Gleichung hat die gleiche äußere Form wie die Van-der-Waals-Gleichung, von der wir ausgegangen sind; die für jedes Gas verschiedenen Koeffizienten a und b treten jedoch nicht mehr auf. Trägt man die Isothermen jetzt unter Verwendung von reduzierten Variablen auf (wie in Abb. 1.22 schon geschehen, ohne dass wir diesem Punkt Beachtung geschenkt haben), erhält man für alle Gase die gleiche Kurve. Dies ist genau die Aussage des Prinzips der übereinstimmenden Zustände; es steht also nicht im Widerspruch zur Van-der-Waals-Gleichung.

Diesem scheinbaren Erfolg sollte man allerdings nicht zu viel Bedeutung beimessen: Auch andere Zustandsgleichungen entsprechen diesem Prinzip (Tab. 1.7). Man braucht nämlich nur zwei Parameter mit ähnlicher Funktion wie a und b , um jede mögliche Gleichung in eine reduzierte Form überführen zu können. Der Befund, dass reale Gase dem Prinzip näherungsweise gehorchen, ermöglicht lediglich folgende Aussage: Die Wirkungen der anziehenden und

der abstoßenden Kräfte kann man jeweils durch einen einzigen Parameter beschreiben. Daher liegt die Bedeutung des Prinzips nicht so sehr in seiner theoretischen Interpretation als vielmehr in der Möglichkeit, die Eigenschaften einer ganzen Reihe von Gasen in einem Diagramm gemeinsam wiederzugeben (siehe Abb. 1.23 im Vergleich zu Abb. 1.18).

Schlüsselkonzepte

1. Das Ausmaß der Abweichungen eines Gases von idealem Verhalten wird im **Kompressionsfaktor** zusammengefasst.
2. Die **Virialgleichung** ist eine empirische Erweiterung des idealen Gasgesetzes, die das Verhalten realer Gase in einem bestimmten Bereich äußerer Bedingungen beschreibt.
3. Aus den Isothermen eines realen Gases lässt sich das Konzept des **kritischen Verhaltens** ableiten.
4. Ein Gas kann alleine durch Erhöhung des Drucks verflüssigt werden, solange seine Temperatur unterhalb oder exakt bei seiner **kritischen Temperatur** liegt.
5. Die **Van-der-Waals-Gleichung** ist eine theoretische Zustandsgleichung für reale Gase, die von den beiden **Van-der-Waals-Parametern** a bzw. b abhängt, die anziehende (Parameter a) bzw. abstoßende (Parameter b) intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigen.
6. Die Van-der-Waals-Gleichung beschreibt die allgemeinen Eigenschaften des Verhaltens realer Gase, einschließlich ihres kritischen Verhaltens.
7. Die Eigenschaften realer Gase werden zusammengefasst, indem ihre Zustandsgleichungen über **reduzierte Größen** ausgedrückt werden.

Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung	Nummer
Kompressionsfaktor	$Z = V_m / V_m^\circ$	Definition	Gl. (1.23)
Virialgleichung	$p V_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	B und C sind temperaturabhängig	Gl. (1.25b)
Van-der-Waals-Gleichung	$p = nRT/(V - nb) + a(n/V)^2$	a beschreibt Anziehungen, b Abstoßungen	Gl. (1.27a)
reduzierte Größen	$X_{\text{red}} = X/X_{\text{krit}}$	$X = p, V_m$ oder T	Gl. (1.30)

Übungsteil Fokus 1 – Die Eigenschaften der Gase

Behandeln Sie alle Gase als ideal, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes verlangt ist. Thermochemische Daten sind für 298,15 K angegeben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist.

Die mit dem Symbol ‡ gekennzeichneten Aufgaben wurden von Charles Trapp und Carmen Giunta beigesteuert.

Abschnitt 1.1 – Das ideale Gas

Diskussionsfragen

D1.1.1 Wie geht die Zustandsgleichung des idealen Gases aus der Kombination des Gesetzes von Boyle, des Gesetzes von Charles und des Avogadro-Prinzips hervor?

D1.1.2 Erläutern Sie den Begriff „Partialdruck“. Warum ist das Gesetz von Dalton ein Grenzesetz?

Leichte Aufgaben

L1.1.1a Geben Sie die Drücke (i) 108 kPa in Torr, (ii) 0,975 bar in atm an.

L1.1.1b Geben Sie die Drücke (i) 22,5 kPa in atm, (ii) 0,975 770 Torr in Pascal (Pa) an.

L1.1.2a (i) Können 131 g gasförmiges Xenon in einem Gefäß mit dem Volumen $1,0 \text{ dm}^3$ bei 25°C einen Druck von 20 atm ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? (ii) Wenn nicht, wie groß wäre der Druck?

L1.1.2b (i) Können 25 g gasförmiges Argon in einem Gefäß mit dem Volumen $1,5 \text{ dm}^3$ bei 30°C einen Druck von 2,0 bar ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? (ii) Wenn nicht, wie groß wäre der Druck?

L1.1.3a Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um $2,20 \text{ dm}^3$ reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 5,04 bar bzw. $4,65 \text{ dm}^3$. Berechnen Sie den Anfangsdruck des Gases (i) in bar, (ii) in atm.

L1.1.3b Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um $1,80 \text{ dm}^3$ reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 1,97 bar bzw. $2,14 \text{ dm}^3$. Berechnen Sie den Anfangsdruck des Gases (i) in bar, (ii) in Torr.

L1.1.4a Ein Autoreifen wurde an einem Wintertag bei -5°C auf einen Druck von 3 bar (1 bar = 100 kPa) aufgepumpt. Welchen Druck misst man an einem folgenden Sommertag bei 35°C , wenn der Reifen dicht ist und das Reifenvolumen konstant? Mit welchen Schwierigkeiten muss man in der Praxis rechnen?

L1.1.4b Für eine Probe Wasserstoffgas wurde bei 23°C ein Druck von 125 kPa gemessen. Wie hoch ist der Druck des Gases bei 11°C ?

L1.1.5a 255 mg Neon haben bei 122 K ein Volumen von $3,00 \text{ dm}^3$. Berechnen Sie den Druck des Gases unter Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases.

L1.1.5b Ein Hauseigentümer benötigt pro Jahr $4,00 \times 10^3 \text{ m}^3$ Erdgas zur Heizung seines Hauses. Angenommen, das Erdgas wäre reines Methan (CH_4) und dessen Verhalten wäre unter den gegebenen Bedingungen (1,00 atm und 20°C) ideal. Wie groß ist dann die Masse des verbrauchten Gases?

L1.1.6a Bei 500°C und 93,2 kPa ist die Dichte von Schwefeldampf $3,710 \text{ kg m}^{-3}$. Wie lautet die chemische Formel des Schwefelmoleküls bei diesen Bedingungen?

L1.1.6b Bei 100°C und 1,60 kPa ist die Dichte von Phosphordampf $0,6388 \text{ kg m}^{-3}$. Wie lautet die chemische Formel des Phosphormoleküls bei diesen Bedingungen?

L1.1.7a Berechnen Sie die Masse des Wasserdampfanteils der Luft in einem Zimmer des Volumens $V = 400 \text{ m}^3$ bei 27°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 %. *Hinweis:* Unter der *relativen Luftfeuchtigkeit* versteht man den vorherrschenden Partialdruck des Wasserdampfs ausgedrückt als Prozentsatz des maximal möglichen Partialdrucks des Wasserdampfs bei derselben Temperatur (in diesem Fall 35,6 mbar).

L1.1.7b Berechnen Sie die Masse des Wasserdampfanteils der Luft in einem Zimmer des Volumens $V = 250 \text{ m}^3$ bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 53 % (in diesem Fall beträgt der maximal mögliche Partialdruck des Wasserdampfs 28,1 mbar).

L1.1.8a Die Dichte von Luft bei 0,987 bar und 27°C ist $1,146 \text{ kg m}^{-3}$. Berechnen Sie den Molenbruch und den Partialdruck von Stickstoff bzw. Sauerstoff unter der Annahme, dass Luft (i) nur aus diesen beiden Gasen besteht oder (ii) außerdem 1,0 Mol-% Argon enthält.

L1.1.8b Ein Gasgemisch besteht aus 320 mg Methan, 175 mg Argon und 225 mg Neon. Der Partialdruck von Neon bei 300 K ist 8,87 kPa. Berechnen Sie (i) das Volumen und (ii) den Gesamtdruck des Gemisches.

L1.1.9a Die Dichte einer gasförmigen Verbindung bei 330 K und 20 kPa beträgt $1,23 \text{ kg m}^{-3}$. Wie groß ist die Molmasse der Verbindung?

L1.1.9b Zur Bestimmung seiner molaren Masse wurden 250 cm^3 eines Gases in einem Glasgefäß eingeschlossen. Der Druck betrug 152 Torr bei 298 K, als Masse des Gases wurden nach Auftriebskorrektur 33,5 mg gemessen. Wie groß ist die gesuchte Molmasse?

L1.1.10a Die Dichte von Luft bei -85°C , 0°C und 100°C beträgt $1,877 \text{ g dm}^{-3}$, $1,294 \text{ g dm}^{-3}$ bzw. $0,964 \text{ g dm}^{-3}$. Berechnen Sie aus diesen Daten und unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Charles den absoluten Nullpunkt der Temperatur in $^\circ\text{C}$.

L1.1.10b Eine Gasmenge habe ein Volumen von $20,00 \text{ dm}^3$ bei 0°C und 1,000 atm. Die Auftragung der experimentell gemessenen Werte des Volumens in Abhängigkeit von der Celsius-Temperatur θ bei konstantem Druck p ergibt eine Gerade mit der Steigung $0,0741 \text{ dm}^3 (^\circ\text{C})^{-1}$. Berechnen Sie allein aus diesen Daten, ohne Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in $^\circ\text{C}$.

L1.1.11a Ein Gefäß mit einem Volumen von $22,4 \text{ dm}^3$ enthält 2,0 mol H_2 und 1,0 mol N_2 bei 273,15 K. Berechnen Sie (i) die Molenbrüche beider Anteile, (ii) ihre Partialdrücke, (iii) den Gesamtdruck.

L1.1.11b Ein Gefäß mit einem Volumen von $22,4 \text{ dm}^3$ enthält 1,5 mol H_2 und 2,5 mol N_2 bei 273,15 K. Berechnen Sie (i) die Molenbrüche beider Anteile, (ii) ihre Partialdrücke, (iii) den Gesamtdruck.

Schwerere Aufgaben

S1.1.1 Ein *Manometer* besteht aus einem U-Rohr, das eine Flüssigkeit enthält. Ein Schenkel ist mit der Anordnung verbunden, in der man den Druck messen will; der andere Schenkel ist zur Atmosphäre hin offen. Der Druck p innerhalb der Apparatur ist durch $p = p_{\text{ex}} + \rho gh$ gegeben; dabei ist p_{ex} der äußere (Atmosphären-)Druck, ρ (rho) ist die Dichte der verwendeten Flüssigkeit, $g = 9,806 \text{ m s}^{-2}$ ist die Beschleunigung des freien Falls und h ist die Differenz der Flüssigkeitsstände in beiden Schenkeln. (Die Größe ρgh

bezeichnet man auch als *hydrostatischen Druck*, den die Flüssigkeitssäule ausübt.)

- (a) Nehmen Sie an, die Manometerflüssigkeit sei Quecksilber. Der äußere Druck betrage 760 Torr und die Flüssigkeitssäule sei im offenen Schenkel $10,0 \text{ cm}$ höher als in dem Schenkel, der mit der Versuchsanordnung verbunden ist. Wie groß ist der Druck in der Anordnung? (Die Dichte von Quecksilber bei 25°C ist gleich $13,55 \text{ g cm}^{-3}$.)
- (b) Um den exakten Wert der Gaskonstante R zu bestimmen, heizt ein Student einen $20,000 \text{ dm}^3$ -Behälter, der $0,25132 \text{ g}$ Heliumgas enthält, auf 500°C auf und misst den Druck mit einem wassergefüllten Manometer bei 25°C ; er erhält $206,402 \text{ cm}$ Wassersäule. Berechnen Sie daraus den Wert von R . (Die Dichte von Wasser bei 25°C ist $0,99707 \text{ g cm}^{-3}$.)

S1.1.2 Aus letzten Meldungen vom Neptun haben wir erfahren, dass die Neptunbewohner eine Celsius-ähnliche Temperaturskala benutzen, die allerdings auf Schmelzpunkt (0°N) und Siedepunkt (100°N) des dort häufigsten Elements Wasserstoff basiert. Weiter hörten wir, dass die Neptunbewohner den Begriff des idealen Gases kennen; wenn der Druck gegen null geht, finden sie für pV den Wert $28,0 \text{ dm}^3 \text{ atm}$ bei 0°N und $40,0 \text{ dm}^3 \text{ atm}$ bei 100°N . Wo liegt der absolute Nullpunkt der Temperaturskala auf dem Neptun (in $^\circ\text{N}$)?

S1.1.3 Die folgenden experimentellen Daten wurden für Sauerstoffgas bei 273,15 K erhalten. Berechnen Sie daraus Mittelwerte für die Gaskonstante R und die molare Masse von O_2 .

p/atm	0,750 000	0,500 000	0,250 000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	29,8649	44,8090	89,6384

S1.1.4 Das Gesetz von Charles findet man mitunter in folgender Schreibweise: $V = V_0(1 + \alpha\theta)$. Hier ist θ die Celsius-Temperatur, α eine Konstante und V_0 das Volumen der Probe bei 0°C . Für Stickstoff bei 0°C wurden folgende Werte von α bestimmt:

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

Bestimmen Sie daraus den absoluten Nullpunkt der Temperatur in $^\circ\text{C}$.

S1.1.5 Leiten Sie eine Beziehung zwischen dem Druck p und der Dichte ρ (rho) eines idealen Gases der molaren Masse M her. Zeigen Sie anhand einer grafischen Darstellung der gegebenen Daten für Dimethylether bei 25°C , dass sich das Gas bei niedri-

gem Druck tatsächlich ideal verhält. Wie groß ist die molare Masse von Dimethylether?

p/kPa	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

S1.1.6 Die molare Masse eines neu synthetisierten Fluorkohlenwasserstoffes wurde mittels einer Gas-Mikrowaage gemessen. An einem Ende des Waagebalkens befindet sich ein Glaskölbchen; die Anordnung ist von einem geschlossenen Behälter umgeben. Der Balken ist drehbar aufgehängt. Man erhöht nun schrittweise den Gasdruck im äußeren Behälter – dadurch steigt der Auftrieb des inneren Kölbchens –, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. In einem Experiment wurde der Gleichgewichtspunkt bei einem Druck des Fluorkohlenwasserstoffs von 327,10 Torr erreicht; bei gleicher Position der Aufhängung stellt sich das Gleichgewicht mit CHF_3 ($M = 70,014 \text{ g mol}^{-1}$) unter einem Druck von 423,22 Torr ein. Anschließend wurde die Position der Aufhängung etwas verschoben und das Experiment wiederholt, nun ergab sich ein Gleichgewicht bei 293,22 Torr (unbekannter Fluorkohlenwasserstoff) beziehungsweise 427,22 Torr (CHF_3). Bestimmen Sie die gesuchte molare Masse und schlagen Sie eine stöchiometrische Formel für den Fluorkohlenwasserstoff vor.

S1.1.7 Ein Thermometer mit konstantem Volumen und einem idealen Gas als Medium zeigte bei der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser (273,16 K) einen Druck von 6,69 kPa an.

- Welche Druckänderung wird durch eine Temperaturänderung um 1,00 K unter diesen Bedingungen hervorgerufen?
- Welchen Druck liest man bei 100,00 °C ab?
- Wie groß ist die Druckerhöhung, wenn die Temperatur von diesem Punkt aus um 1,00 K steigt?

S1.1.8 Ein Gefäß mit einem Volumen von 22,4 dm³ enthält 2,0 mol H₂ und 1,0 mol N₂ bei 273,15 K. Nun soll sich der Wasserstoff mit der erforderlichen Menge Stickstoff vollständig zu NH₃ umsetzen. Berechnen Sie die Partialdrücke der Komponenten und den Gesamtdruck der Mischung nach der Reaktion.

S1.1.9 Die Luftverschmutzung ist ein viel beachtetes und weithin diskutiertes Problem. Nicht alle Schadstoffe stammen jedoch aus Industrieanlagen; auch bei Vulkanausbrüchen können signifikante Mengen schädlicher Substanzen in die Atmosphäre gelangen. Der Vulkan Kilauea auf Hawaii zum Beispiel stößt täglich 200–300 t SO₂ aus. Wie groß ist das Volumen dieser Gasmenge bei 800 °C und 1,0 atm?

S1.1.10 Das atmosphärische Spurengas Ozon spielt eine wichtige Rolle bei der Abschirmung der Erdoberfläche vor schädlicher UV-Strahlung. Die Dicke der Ozonschicht misst man in *Dobson-Einheiten*. Eine Dobson-Einheit (DU) ist die Höhe (in hundertstel Millimetern) einer Säule aus reinem Ozon bei 1,00 atm und 0 °C, die ebenso viel Ozon enthält wie die entsprechende Säule in der Atmosphäre. Wie viel Mol Ozon befinden sich in einer Luftsäule mit einer Querschnittsfläche von 1,00 dm², wenn die Konzentration 250 DU beträgt? (Dies ist ein für mittlere Breitengrade typischer Wert.) Im jahreszeitabhängigen Ozonloch über der Antarktis fällt die Konzentration unter 100 DU. Wie viel Mol Ozon befinden sich dann unter den angegebenen Bedingungen in der beschriebenen Luftsäule? Ein Großteil des atmosphärischen Ozons befindet sich 10 bis 50 km oberhalb der Erdoberfläche. Stellen Sie sich vor, das Gas wäre in dieser Schicht gleichmäßig verteilt. Welche mittlere molare Konzentration entspräche dann (a) 250 DU und (b) 100 DU?

S1.1.11† In einem häufig verwendeten Modell zur Beschreibung der Atmosphäre hängt der Druck gemäß der *barometrischen Höhenformel*

$$p = p_0 e^{-h/H}$$

von der Höhe h ab, wobei p_0 der Druck in Höhe des Meeresspiegels ist. Die Konstante H ist ungefähr gleich 8 km (genauer gesagt $H = RT/Mg$, wobei wir mit M die mittlere Molmasse der Luft und mit T die Temperatur bezeichnen). Diese Beziehung resultiert aus dem Wettstreit zwischen der potenziellen Energie der Moleküle im Schwerfeld der Erde und der mischenden Wirkung der thermischen Bewegung. Die barometrische Höhenformel stellt eine Beziehung zwischen dem Druck p eines Gases der mit der Molmasse M in der Höhe h und dem Druck p_0 auf Meereshöhe her. Leiten Sie diese Beziehung her, indem Sie zeigen, dass die Druckänderung dp für eine infinitesimale Höhendifferenz dh (die Dichte ist dort gleich ρ) durch $dp = -\rho g dh$ gegeben ist. Beachten Sie, dass die Dichte vom Druck abhängt. Wie groß ist

- die Druckdifferenz zwischen Boden und Deckel eines Laborgefäßes mit einer Höhe von 15 cm,
- der äußere Atmosphärendruck in der typischen Reishöhe eines Flugzeugs (11 km), wenn der Druck in Bodennähe 1,0 atm beträgt?

S1.1.12† Mit Fesselballons werden Sonden in die Atmosphäre aufgelassen, die meteorologische Phänomene erkunden und die Zusammensetzung der Lufthülle messen. Wir wollen mithilfe der Zustandsglei-

chung des idealen Gases einige technische Details des Ballonflugs näher untersuchen. Unser Ballon sei kugelförmig mit einem Radius von 3,0 m.

- Welche Stoffmenge H_2 (in Mol) ist erforderlich, um den Ballon auf Meereshöhe bei 25 °C auf einen Innendruck von 1,0 atm aufzupumpen?
- Welche Masse kann dieser Ballon in Höhe des Meeresspiegels anheben? Die Dichte der Luft beträgt $1,22 \text{ kg m}^{-3}$.
- Welche Nutzlast erhält man, wenn man den Ballon mit Helium statt mit Wasserstoff füllt?

S1.1.13† Chlorfluorkohlenwasserstoffe wie CCl_3F und CCl_2F_2 werden zu den Verursachern des Ozonlochs über dem Südpolargebiet gezählt. 1994 wurde für den Volumengehalt der Atmosphäre an diesen Gasen 261 bzw. 509 ppt (parts per trillion, billionstel Teile) gemessen (World Resources Institute, *World Resources* 1996–1997). Berechnen Sie die molaren Konzentrationen beider Gase unter Bedingungen, die typisch sind

- für die Troposphäre in mittleren Breitengraden (10 °C, 1,0 atm) und
- für die Stratosphäre über dem Südpol (200 K, 0,050 atm).

S1.1.14 Die Atmosphäre besteht zu etwa 80 Massen-% aus Stickstoff und 20 Massen-% aus Sauerstoff. In welcher Höhe über der Erdoberfläche würden sich die Anteile auf 90 % Stickstoff und 10 % Sauerstoff verschieben? Nehmen Sie an, dass die Temperatur konstant bei 25 °C liegt. Wie groß ist der Atmosphärendruck in dieser Höhe?

Abschnitt 1.2 – Die kinetische Gastheorie

Diskussionsfragen

D1.2.1 Nennen Sie die Näherungen, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, und analysieren Sie diese kritisch.

D1.2.2 Interpretieren Sie die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der Temperatur und dem Druck des Gases sowie von der Größe der Gasmoleküle.

D1.2.3 Erklären Sie mithilfe der kinetischen Gastheorie, warum der Anteil leichter Gase, wie H_2 und He, in der Erdatmosphäre gering ist im Vergleich zu schwereren Gasen wie O_2 , CO_2 und N_2 .

Leichte Aufgaben

L1.2.1a Bestimmen Sie das Verhältnis

- der mittleren Geschwindigkeiten,
- der mittleren kinetischen Translationsenergien von H_2 -Molekülen und Hg-Atomen bei 20 °C.

L1.2.1b Bestimmen Sie das Verhältnis

- der mittleren Geschwindigkeiten,
- der mittleren kinetischen Translationsenergie von He-Atomen und Hg-Atomen bei 25 °C.

L1.2.2a Berechnen Sie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von H_2O - und O_2 -Molekülen bei 20 °C.

L1.2.2b Berechnen Sie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von CO_2 -Molekülen und He-Atomen bei 20 °C.

L1.2.3a Berechnen Sie mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung den Anteil der N_2 -Moleküle, die bei 400 K eine Geschwindigkeit zwischen 200 und 210 m s^{-1} haben. *Hinweis:* Der Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten im Bereich von v bis $v + dv$ ergibt sich aus $f(v) dv$, wobei $f(v)$ gegeben ist durch Gl. (1.12).

L1.2.3b Berechnen Sie mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung den Anteil der CO_2 -Moleküle, die bei 400 K eine Geschwindigkeit zwischen 400 und 405 m s^{-1} haben. Beachten Sie den Hinweis aus Teilaufgabe (a).

L1.2.4a Berechnen Sie das Verhältnis der mittleren Relativgeschwindigkeiten von N_2 - und H_2 -Molekülen in einem Gas bei 20 °C.

L1.2.4b Berechnen Sie das Verhältnis der mittleren Relativgeschwindigkeiten von O_2 - und N_2 -Molekülen in einem Gas bei 20 °C.

L1.2.5a Berechnen Sie (i) die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, (ii) die mittlere Geschwindigkeit und (iii) die mittlere Relativgeschwindigkeit von CO_2 -Molekülen bei 20 °C.

L1.2.5b Berechnen Sie (i) die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, (ii) die mittlere Geschwindigkeit und (iii) die mittlere Relativgeschwindigkeit von H_2 -Molekülen bei 20 °C.

L1.2.6a Ermitteln Sie die Stoßzahl von H_2 -Molekülen in der Gasphase bei 1,00 atm und 25 °C.

L1.2.6b Ermitteln Sie die Stoßzahl von O_2 -Molekülen in der Gasphase bei 1,00 atm und 25 °C.

L1.2.7a Nehmen Sie an, dass Luft ausschließlich aus N_2 -Molekülen mit einem Stoßdurchmesser von 395 pm besteht. Berechnen Sie (i) die mittlere Geschwindigkeit, (ii) die mittlere freie Weglänge und (iii) die Stoßzahl der Moleküle bei 1,0 atm und 25 °C.

L1.2.7b Mit einer sehr guten Vakuumpumpe kann man im Labor einen Druck von minimal 10^{-9} Torr erzeugen. Gegeben seien eine Temperatur von 25 °C und eine Stickstoffatmosphäre mit einem Stoßdurchmesser der N_2 -Moleküle von 395 pm. Wie groß sind

- (i) die mittlere Geschwindigkeit,
- (ii) die mittlere freie Weglänge,
- (iii) die Stoßzahl der Moleküle in dem Gas?

L1.2.8a Bei welchem Druck ist die mittlere freie Weglänge von Argon bei 20 °C vergleichbar mit dem Durchmesser eines 100 cm^3 -Kolbens? Verwenden Sie für den Stoßquerschnitt $\sigma = 0,36\text{ nm}^2$.

L1.2.8b Bei welchem Druck ist die mittlere freie Weglänge von Argon bei 20 °C vergleichbar mit dem Durchmesser der Atome selbst? Verwenden Sie für den Stoßquerschnitt $\sigma = 0,36\text{ nm}^2$.

L1.2.9a In einer Höhe von 20 km beträgt die Temperatur 217 K und der Druck 0,05 atm. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge von Stickstoffmoleküle ($\sigma = 0,43\text{ nm}^2$)?

L1.2.9b In einer Höhe von 15 km beträgt die Temperatur 217 K und der Druck 12,1 kPa. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge von Stickstoffmoleküle ($\sigma = 0,43\text{ nm}^2$)?

Schwerere Aufgaben

S1.2.1 Die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases kann mit einer Anordnung rotierender Scheiben experimentell bestimmt werden. Dazu bringt man fünf Scheiben mit einem Durchmesser von 5,0 cm koaxial hintereinander mit einem gegenseitigen Abstand von 1,0 cm an; in ihren Rändern befinden sich Schlitze, die von Scheibe zu Scheibe um jeweils $2,0^\circ$ verschoben sind. Für einen Strahl von Kryptonatomen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen die folgenden relativen Intensitäten I in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Anordnung gemessen:

ν/Hz	20	40	80	100	120
I (40 K)	0,846	0,513	0,069	0,015	0,002
I (100 K)	0,592	0,485	0,217	0,119	0,057

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitsverteilung $f(v_x)$ der Moleküle bei beiden Temperaturen und prüfen Sie, ob sie mit der theoretischen Voraussage für eindimensionale Systeme übereinstimmt.

S1.2.2 Betrachten Sie Moleküle, die sich nur in einer Fläche bewegen können (ein zweidimensionales Gas). Bestimmen Sie die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bei der Temperatur T .

S1.2.3 Ein spezieller Geschwindigkeitsselektor lässt aus einem Strahl von Gasmolekülen aus einem Heizgerät der Temperatur T nur diejenigen Teilchen durch, deren Geschwindigkeit höchstens gleich der mittleren ist. Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen hinter dem Selektor im Vergleich zum Ausgangswert, wenn Sie den Strahl als eindimensionales Gas behandeln?

S1.2.4 Welcher Anteil der Moleküle eines Gases besitzt eine Geschwindigkeit (a) größer und (b) kleiner als die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit? (c) Welcher Anteil der Moleküle eines Gases besitzt eine Geschwindigkeit über bzw. unter der mittleren Geschwindigkeit? *Hinweis:* Verwenden Sie mathematische Software zur Evaluation der Integrale.

S1.2.5 Welcher Anteil der Moleküle in einem Gas bewegt sich mit einer Geschwindigkeit in einem Intervall Δv in der Umgebung von nc^* im Vergleich zu dem Anteil, dessen Geschwindigkeit in demselben Intervall um c^* findet? Auf diese Weise lässt sich der Anteil hochenergetischer Moleküle berechnen, der für chemische Reaktionen von besonderem Interesse ist. Berechnen Sie das Verhältnis für $n = 3$ und $n = 4$.

S1.2.6 Leiten Sie einen Ausdruck für $\langle v^n \rangle^{1/n}$ aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung her. *Hinweis:* Hierzu benötigen Sie die Standardintegrale, die im Anhang Teil 1 dieses Buchs angegeben sind, oder Sie müssen auf mathematische Software zurückgreifen.

S1.2.7 Berechnen Sie die *Fluchtgeschwindigkeit* – die minimale Geschwindigkeit, die ein Objekt besitzen muss, um sich unendlich weit von der Oberfläche zu entfernen – für einen Planeten mit dem Radius R . Wie groß ist sie für

- (a) die Erde ($R = 6,37 \times 10^6\text{ m}$, $g = 9,81\text{ m s}^{-2}$) und
- (b) den Mars ($R = 3,38 \times 10^6\text{ m}$, $m_{\text{Mars}}/m_{\text{Erde}} = 0,108$)? Bei welchen Temperaturen erreichen H_2 -, He- und O_2 -Moleküle die erforderliche Fluchtgeschwindigkeit? Für welchen Anteil der Moleküle ist diese Geschwindigkeit bei (i) 240 K, (ii) 1500 K erreicht? (Berechnungen dieser Art

sind von Bedeutung, wenn man Informationen über die Zusammensetzung von Planetenatmosphären erhalten will.)

S1.2.8 Zeichnen Sie verschiedene Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungen für eine konstante Molmasse von 100 g mol^{-1} und Temperaturen von 200 bis 2000 K.

S1.2.9 Berechnen Sie den Anteil der O_2 -Moleküle in einem Gas, die bei 300 K bzw. 1000 K eine Geschwindigkeit zwischen 100 m s^{-1} und 200 m s^{-1} haben.

S1.2.10 Das Maximum der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung liegt bei $df(v)/dv = 0$. Leiten Sie durch Differenzierung einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit von Molekülen mit der Molmasse M bei einer gegebenen Temperatur T her.

S1.2.11 Ein Methanmolekül kann als sphärische Kugel mit einem Radius von 0,38 nm angesehen werden. Wie viele Stöße erleidet jedes einzelne CH_4 -Molekül, wenn sich eine Stoffmenge von 0,10 mol bei 25 °C in einem Kolben von $1,0 \text{ dm}^3$ Volumen befindet?

Abschnitt 1.3 – Reale Gase

Diskussionsfragen

D1.3.1 Erläutern Sie die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors von Druck und Temperatur. Beschreiben Sie, wie man aus dieser Abhängigkeit Informationen über die intermolekularen Wechselwirkungen in realen Gasen gewinnen kann.

D1.3.2 Welche Bedeutung haben die kritischen Konstanten eines Gases?

D1.3.3 Erläutern Sie die Formulierung der Van-der-Waals-Gleichung. Schlagen Sie eine Begründung für eine der anderen in Tab. 1.7 aufgeführten Zustandsgleichungen vor.

D1.3.4 Wie trägt die Van-der-Waals-Gleichung dem kritischen Verhalten Rechnung?

Leichte Aufgaben

L1.3.1a Welchen Druck übt 1,0 mol C_2H_6 bei (i) 273,15 K in $22,414 \text{ dm}^3$ und (ii) 1000 K in 100 cm^3 aus, wenn das Gas Van-der-Waals-Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tab. 1.6 angegebenen Daten.

L1.3.1b Welchen Druck übt 1,0 mol H_2S bei (i) 273,15 K in $22,414 \text{ dm}^3$ und (ii) 500 K in 150 cm^3

aus, wenn das Gas Van-der-Waals-Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tab. 1.6 angegebenen Daten.

L1.3.2a Drücken Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten $a = 0,751 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in SI-Basiseinheiten aus.

L1.3.2b Drücken Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten $a = 1,32 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0436 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in SI-Basiseinheiten aus.

L1.3.3a Das molare Volumen eines Gases bei 250 K und 15 atm ist um 12 % geringer als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Bestimmen Sie (i) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (ii) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?

L1.3.3b Das molare Volumen eines Gases bei 350 K und 12 atm ist um 12 % größer als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Bestimmen Sie (i) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (ii) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?

L1.3.4a Bei einem industriellen Verfahren wird Stickstoff bei konstantem Volumen ($1,000 \text{ m}^3$) auf 500 K aufgeheizt. Das Gas tritt mit 300 K und 100 atm in den Reaktionsbehälter ein; seine Masse sei 92,4 kg. Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung zur Bestimmung des Drucks des Gases bei der Prozesstemperatur. Für Stickstoff ist $a = 1,352 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

L1.3.4b Gefüllte Druckgasflaschen stehen normalerweise unter einem Druck von 200 bar. Wie groß ist das molare Volumen von Sauerstoff bei diesem Druck und 25 °C unter der Annahme (i) idealen Verhaltens, (ii) Van-der-Waals-Verhaltens? Für Sauerstoff ist $a = 1,364 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 3,19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

L1.3.5a In einem Behälter mit einem Volumen von $4,860 \text{ dm}^3$ befinden sich 10,0 mol C_2H_6 (g) bei einer Temperatur von 27 °C. Unter welchem Druck steht das Gas (i) nach der Zustandsgleichung des idealen Gases und (ii) nach der Van-der-Waals-Gleichung? Welchen Wert besitzt der Kompressionsfaktor? Für Ethan ist $a = 5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0651 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

L1.3.5b Der Kompressionsfaktor Z eines Gases ist bei 300 K und 20 atm gleich 0,86. Berechnen Sie

- (i) das Volumen von 8,2 mmol des Gases unter diesen Bedingungen,
- (ii) einen Näherungswert für den zweiten Virialkoeffizienten B bei 300 K.

L1.3.6a Die kritischen Größen von Methan sind $p_{\text{krit}} = 45,6 \text{ atm}$, $V_{\text{krit}} = 98,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $T_{\text{krit}} = 190,6 \text{ K}$. Bestimmen Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.

L1.3.6b Die kritischen Größen von Ethan sind $p_{\text{krit}} = 48,20 \text{ atm}$, $V_{\text{krit}} = 148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $T_{\text{krit}} = 305,4 \text{ K}$. Bestimmen Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.

L1.3.7a Unter Verwendung der Van-der-Waals-Koeffizienten von Chlor (Tab. 1.6 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs) sollen Näherungswerte berechnet werden für (i) die Boyle-Temperatur, $T_B = aRb$, von Chlor und (ii) den Radius von Cl_2 -Molekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt.

L1.3.7b Unter Verwendung der Van-der-Waals-Koeffizienten von Schwefelwasserstoff (Tab. 1.6 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs) sollen Näherungswerte berechnet werden für (i) die Boyle-Temperatur, $T_B = aRb$, des Gases und (ii) den Radius von H_2S -Molekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt.

L1.3.8a Welchen Druck und welche Temperatur hat 1,0 mol (i) NH_3 , (ii) Xe , (iii) He im gleichen Zustand wie 1,0 mol H_2 bei 1,0 atm und 25°C ?

L1.3.8b Welchen Druck und welche Temperatur hat 1,0 mol (i) H_2S , (ii) CO_2 , (iii) Ar im gleichen Zustand wie 1,0 mol N_2 bei 1,0 atm und 25°C ?

L1.3.9a Für ein bestimmtes Gas wurde der Van-der-Waals-Koeffizient $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ bestimmt. Sein Molvolumen beträgt $5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 273 K und 3,0 MPa. Berechnen Sie aus diesen Daten den Van-der-Waals-Koeffizienten b . Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?

L1.3.9b Für ein bestimmtes Gas wurde der Van-der-Waals-Koeffizient $a = 0,76 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$ bestimmt. Sein Molvolumen beträgt $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 288 K und 4,0 MPa. Berechnen Sie aus diesen Daten den Van-der-Waals-Koeffizienten b . Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?

Schwerere Aufgaben

S1.3.1 Berechnen Sie mithilfe der Virialgleichung den Druck, den 4,56 g Stickstoffgas bei 273 K in einem Volumen von $2,25 \text{ dm}^3$ ausüben. Gehen Sie davon aus, dass die Virialgleichung nach dem zweiten Term abbricht.

S1.3.2 Bestimmen Sie das molare Volumen von Cl_2 bei 350 K und 2,30 atm aus

- (a) der Zustandsgleichung des idealen Gases,
- (b) der Van-der-Waals-Gleichung. Sie erhalten eine erste Näherung für das Korrekturglied der zwischenmolekularen Anziehung, wenn Sie das Ergebnis aus (a) verwenden; die Lösung von (b) ist dann numerisch in mehreren Iterationsschritten erhältlich.

S1.3.3 Aus Experimenten mit Argon bei 273 K wurde $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ erhalten; B und C sind hier der zweite bzw. dritte Virialkoeffizient einer Reihenentwicklung von Z in Potenzen von $(1/V_m)$. Nehmen Sie die Gültigkeit der Zustandsgleichung des idealen Gases zur Bestimmung von B und C an. Wie groß ist der Kompressionsfaktor von Argon bei 100 atm und 273 K? Schätzen Sie anhand Ihres Ergebnisses das molare Volumen von Argon unter den angegebenen Bedingungen ab.

S1.3.4 Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung in Form einer Virialentwicklung, um das Volumen zu bestimmen, das 1,00 mol N_2

- (a) bei seiner kritischen Temperatur,
- (b) bei seiner Boyle-Temperatur und
- (c) bei seiner Inversionstemperatur einnimmt. Der Druck soll überall 10,0 atm betragen.

Bei welcher Temperatur kommt das Verhalten des Gases dem idealen am nächsten? Gegeben sind folgende Daten: $T_{\text{krit}} = 126,3 \text{ K}$, $a = 1,390 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

S1.3.5† Einen Näherungswert für den zweiten Virialkoeffizienten von Methan gibt die empirische Beziehung $B'(T) = a + b e^{-c/T^2}$ mit $a = -0,1993 \text{ bar}^{-1}$, $b = 0,2002 \text{ bar}^{-1}$ und $c = 1131 \text{ K}^2$ für $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$. Berechnen Sie daraus die Boyle-Temperatur von Methan.

S1.3.6 Untersuchen Sie, inwieweit sich Argongas bei 400 K und 3 atm näherungsweise als ideales Gas beschreiben lässt. Geben Sie die Abweichung des molaren Volumens vom idealen Verhalten in Prozent an.

S1.3.7 Die Dichte von Wasserdampf bei 327,6 atm und 776,4 K beträgt $133,2 \text{ kg m}^{-3}$. Gegeben seien für

Wasser weiterhin $T_{\text{krit}} = 647,4 \text{ K}$, $p_{\text{krit}} = 218,3 \text{ atm}$, $a = 5,464 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,03049 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$. Berechnen Sie

- das molare Volumen des Wasserdampfes sowie der Kompressionsfaktor
- aus den gegebenen Daten bzw.
- aus der Virialentwicklung der Van-der-Waals-Gleichung.

S1.3.8 Für ein bestimmtes Gas sind kritisches Volumen und kritischer Druck gleich $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. 40 atm . Bestimmen Sie die kritische Temperatur unter Verwendung der Berthelot-Zustandsgleichung. Wie groß ist der Radius der Moleküle, wenn man diese als kugelförmig betrachtet?

S1.3.9 Bestimmen Sie die Koeffizienten a und b der Dieterici-Zustandsgleichung aus den kritischen Größen von Xenon. Welchen Druck übt $1,0 \text{ mol Xe(g)}$ aus, wenn es bei 25°C ein Volumen von $1,0 \text{ dm}^3$ besitzt?

S1.3.10 Zeigen Sie, dass aus der Van-der-Waals-Gleichung sowohl $Z < 1$ als auch $Z > 1$ folgen kann. Unter welchen Bedingungen trifft welche der Relationen zu?

S1.3.11 Formulieren Sie die Van-der-Waals-Gleichung als Virialentwicklung in Potenzen von $(1/V_m)$ und stellen Sie Beziehungen für B und C als Funktion von a und b auf. Die benötigte Reihenentwicklung lautet $(1-x)^{-1} \approx 1+x+x^2+\dots$. Experimentell wurden folgende Werte für die Virialkoeffizienten von Argon bei 273 K bestimmt: $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Welche Werte für a und b der entsprechenden Van-der-Waals-Gleichung erhalten Sie?

S1.3.12 Die kritischen Konstanten eines Van-der-Waals-Gases können gefunden werden, indem die folgenden Ableitungen am kritischen Punkt gleich null gesetzt werden:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Lösen Sie dieses Gleichungssystem und Verwenden Sie anschließend Gl. (1.27b), um zu zeigen, dass p_{krit} , V_{krit} und T_{krit} durch Gl. (1.28) gegeben sind.

S1.3.13 Folgende Zustandsgleichung wurde für ein Gas vorgeschlagen:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Weisen Sie nach, dass diese Gleichung zu kritischem Verhalten führt. Geben Sie die kritischen Größen des Gases als Funktion von B und C sowie einen Ausdruck für den kritischen Kompressionsfaktor an.

S1.3.14 Gl. (1.25a) und Gl. (1.25b) sind Reihenentwicklungen in p bzw. $1/V_m$. Bestimmen Sie daraus die Beziehung zwischen B , C und B' , C' .

S1.3.15 Den zweiten Virialkoeffizienten B' kann man aus Messungen der Dichte ρ eines Gases bei verschiedenen Drücken berechnen. Zeigen Sie, dass die Auftragung von p/ρ als Funktion von p eine Gerade ergibt, deren Steigung proportional zu B' ist. Berechnen Sie B und B' aus den Daten für Dimethylether (Methoxymethan) bei 25°C (siehe Aufgabe S1.1.5).

S1.3.16 Die Zustandsgleichung eines Gases sei $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$. Geben Sie die partielle Ableitung $(\partial V_m / \partial T)_p$ an.

S1.3.17 Unter welchen Bedingungen kann Stickstoffgas allein durch Erhöhung des Drucks verflüssigt werden?

S1.3.18 Folgende Zustandsgleichungen werden mitunter zu Abschätzungen der Eigenschaften von Gasen verwendet: (Gas A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$, (Gas B) $p(V_m - b) = RT$. Wenn es tatsächlich Gase A und B gäbe, die diese Zustandsgleichungen exakt erfüllen – welches der Gase ließe sich verflüssigen, welches würde eine kritische Temperatur aufweisen? Erläutern Sie Ihre Entscheidung.

S1.3.19 Ein Gas befolge die Zustandsgleichung $p(V - nb) = nRT$, wobei b und R Konstanten sind. Leiten Sie einen Ausdruck für den Kompressionsfaktor her. Wie ist sein Zahlenwert für $V_m = 10b$?

S1.3.20 Was wäre der entsprechende Zustand von Ammoniak unter den Bedingungen, wie sie in Illustration 1.9 für Argon beschrieben sind?

S1.3.21† Auch ein altbekanntes chemisches Element wie Argon ist noch Gegenstand von Forschungsarbeiten. In einem Übersichtsartikel zu den thermodynamischen Eigenschaften des Elements (R.B. Stewart und R.T. Jacobson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)) wird die folgende Isotherme bei 300 K angegeben:

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

- (a) Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten B bei 300 K.
- (b) Berechnen Sie den dritten Virialkoeffizienten C bei dieser Temperatur mithilfe einer Software zur nichtlinearen Kurvenanpassung.

S1.3.22 Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung und mathematische Software oder eine Tabellenkalkulation, um den Druck von 1,5 mol CO_2 (g) gegen das Volumen aufzutragen, wenn das Gas von 30 dm^3 auf 15 dm^3 bei

- (a) 273 K bzw.
- (b) 373 K komprimiert wird.
- (c) Fertigen Sie die Graphen aus den Teilaufgaben (a) und (b) erneut an, tragen Sie jedoch diesmal p gegen $1/V$ auf.

S1.3.23 Berechnen Sie das molare Volumen von Chlor auf Basis der Van-der-Waals-Gleichung bei (a) 250 K und (b) 150 kPa. Berechnen Sie außerdem die prozentuale Abweichung der erhaltenen Werte von den Ergebnissen, die Sie mithilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases erhalten.

S1.3.24 Gibt es Bedingungen, bei denen der Kompressionsfaktor eines Van-der-Waals-Gases durch ein Minimum verläuft? Falls ja, sind die Lage und der Wert des Minimums von Z von den Koeffizienten a und b abhängig?

Abschnittsübergreifende Aufgaben

A1.1 Leiten Sie ausgehend von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines molekularen Gases bei der Temperatur T her. Zeigen Sie anschließend, dass der Gleichverteilungssatz gilt, wonach die mittlere Translationsenergie von Molekülen, die sich in drei Raumrichtungen frei bewegen können, $\frac{3}{2}kT$ beträgt.

A1.2 Die Erdatmosphäre besteht im Wesentlichen aus zweiatomigen Molekülen, die Translations- und Rotationsbewegungen ausführen können. Gegeben sei die Energiedichte der kinetischen Translationsbewegung der Atmosphäre, $0,15 \text{ J cm}^{-3}$. Berechnen Sie die Dichte der kinetischen Gesamtenergie (Rotation eingeschlossen).

A1.3 Methanmoleküle, CH_4 , können als sphärische Kugeln betrachtet werden, die einen Stoßquerschnitt von $\sigma = 0,46 \text{ nm}^2$ besitzen. Geben Sie eine Näherung für den Wert des van-der-Waals-Parameters b an, indem Sie das molare Ausschlussvolumen der Methanmoleküle berechnen.