

Den Begriff »Physikalische Chemie« definieren

Den Einfluss von Druck und Temperatur auf Gase beschreiben

Ideales und reales Verhalten von Gasen unterscheiden

Kapitel 1

Gase unter Druck: Die Gasgesetze

Im ersten Teil geht es um die Einwirkung der physikalischen Größen Temperatur und Kraft oder Druck auf chemische Substanzen. Einer der ersten Chemiker, der maßgeblich die Physikalische Chemie mitbegründet hat, war Joseph Louis Gay-Lussac. Er untersuchte den Einfluss der Temperatur auf das Volumen von Gasen bei konstantem Druck. Das erste Kapitel ist daher dem Zusammenspiel der Einflussgrößen Druck, Volumen und Temperatur bei idealen und realen Gasen gewidmet.

Physik plus Chemie gleich Physikalische Chemie?

Während Ihnen die naturwissenschaftlichen Disziplinen Physik und Chemie aus Ihrer Schulzeit als Unterrichtsfächer bekannt sind, können Sie wahrscheinlich mit der Kombination Physikalische Chemie zunächst einmal wenig anfangen. Gemäß der alten Schülerweisheit, »Chemie ist das, was kracht und stinkt. Physik ist das, was nie gelingt«, könnten Sie vielleicht scherzhaft unterstellen, dass hier chemische Experimente mit niedriger Erfolgsquote durchgeführt werden. Das ist aber nicht der Fall!



Die Physikalische Chemie ist ein Teilgebiet der Chemie, das sich mit der Anwendung physikalischer Methoden auf die Beschreibung der Eigenschaften oder des Verhaltens von chemischen Stoffen und Stoffgemischen beschäftigt.

Eine klare Abgrenzung zur Physik und zur Allgemeinen und Analytischen Chemie ist häufig nicht vorhanden. So werden Sie feststellen, dass Sie einzelne der in diesem Buch vorgestell-

ten Formeln und Diagramme bereits in anderen Disziplinen kennengelernt haben. Und auf der anderen Seite muss ich damit rechnen, dass man mir vorhält, eine Teildisziplin nicht ausreichend berücksichtigt zu haben.

Das ideale Gas

Für das Verständnis der meisten physikalisch-chemischen Formeln und Phänomene sollten Sie sich das folgende stark vereinfachte Modell der Materie gut einprägen.

- ✓ Eine Substanz verhält sich so, als ob sie aus kleinen kugelförmigen Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen) aufgebaut ist.
- ✓ Die Teilchen ziehen sich bei sehr kleinen Abständen gegenseitig an (Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte).
- ✓ Abhängig von der Temperatur haben diese Teilchen eine mittlere Bewegungsenergie \bar{E}_{kin} .
- ✓ In festen Substanzen liegen die Teilchen direkt aneinander und sind nicht gegeneinander verschiebbar. Die Bewegungsenergie bewirkt lediglich eine Schwingung im Bereich der festen Position.
- ✓ In Flüssigkeiten liegen die Teilchen direkt aneinander, verändern aber ständig ihre Positionen, da die Bewegungsenergie die Gitterenergie überwiegt.
- ✓ In idealen Gasen bewegen sich die Teilchen in sehr großen Abständen, sodass keine gegenseitigen Anziehungskräfte wirksam werden. Die Größe der Teilchen spielt keine Rolle. Es finden elastische Stöße der Teilchen untereinander und mit der Gefäßwand statt (*Kinetische Gastheorie*).

Da die Teilchengröße bei idealen Gasen vernachlässigbar ist, ergibt sich, dass eine gleich große Teilchenzahl eines beliebigen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur immer das gleiche Volumen einnimmt.



Unter Normalbedingungen nimmt ein Mol eines idealen Gases 22,414 L ein (nach DIN 1343 sind die Normalbedingungen durch die Normtemperatur ($T_n = 273,15 \text{ K}$ beziehungsweise $t_n = 0 \text{ °C}$) und den Normdruck ($p_n = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar} = 760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}$) gegeben.).

Aber was bedeuten eigentlich Druck und Temperatur?

Druck

In der Physik haben Sie gelernt, dass der Druck p eine Kraft F pro Fläche A ist ($p = F/A$). Da sich in einem Gas die Teilchen ungerichtet und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen, üben sie durch das Aufprallen auf eine Gefäßwand eine Kraft durch die Summe vieler Stöße aus. Bei konstanter Temperatur ist die Kraft auf eine bestimmte Fläche proportional zur Trefferquote. Die Trefferquote wiederum ist direkt proportional zur Teilchendichte, das

heißt, wenn in einem Volumen doppelt so viele Teilchen vorhanden sind, verdoppelt sich die Trefferquote und damit die Kraft pro Fläche.

Temperatur

Die *Temperatur* ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie (die Bewegungsenergie) der Teilchen. Vielleicht erinnern Sie sich noch an den Physikunterricht, in dem Sie gelernt haben, dass die kinetische Energie eines Körpers das Produkt aus der Masse geteilt durch 2 und dem Quadrat der Geschwindigkeit ist:

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

Bei einem reinen Gas (zum Beispiel Sauerstoff) ist die Masse aller Teilchen gleich. Die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen ist jedoch unterschiedlich und ändert sich mit jedem elastischen Stoß. Es stellt sich eine statistische Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten ein (Maxwell-Boltzmann-Verteilung). Aus der Formel für diese Verteilung lässt sich eine Berechnungsfunktion für die mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} der Teilchen als Funktion der Temperatur T herleiten:

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

$$k_B \text{ (Boltzmann-Konstante)} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Im Sprachgebrauch werden oft die Begriffe Temperatur und Wärme gleichgesetzt. Es handelt sich aber um unterschiedliche physikalische Größen. Die Temperatur wird in K (Kelvin) oder °C (Grad Celsius) angegeben, die Wärme in J (Joule).

Wärme oder Temperatur?

Um den Unterschied zwischen Temperatur und Wärme zu erkennen, müssen Sie nur im Winter eine Holzstange und eine Eisenstange in die Hand nehmen. Die Eisenstange wird Ihnen viel kälter vorkommen, obwohl beide Materialien die gleiche Temperatur besitzen. Auch bei hohen Temperaturen können Sie diesen Effekt feststellen. Sie können relativ schmerzfrei eine Sauna mit 60 °C betreten, aber Sie sollten sich hüten, Ihre Hand in einen Topf mit 60 °C heißem Wasser zu tauchen. Das liegt daran, dass Ihre Sinneszellen nicht die Temperatur, sondern den Wärmefluss erfassen. Das Phänomen Wärme wird Ihnen in Teil IV *Thermodynamik* noch näher vorgestellt.

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz

Bereits in der Mitte des 17. Jahrhunderts beschäftigten sich zwei Physiker mit systematischen Untersuchungen zur Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen von Gasen bei konstanter Temperatur. Unabhängig voneinander leiteten der Ire Robert Boyle und der Franzose Edme Mariotte eine Formel her, die sich mithilfe des vorgestellten Modells leicht erklären lässt.

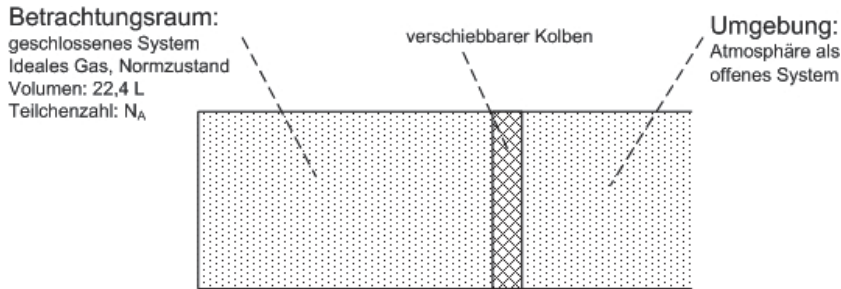


Abbildung 1.1: Ideales Gas in einem geschlossenen System

Bei dem in Abbildung 1.1 skizzierten Betrachtungsraum liegt ein System vor, das aus einem mit idealem Gas gefüllten Gefäß im Normzustand besteht. Das Volumen soll 22,4 L betragen. Damit ist im Betrachtungsraum ein Mol des Gases Anzahl der Gasteilchen nach Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Die Betrachtung schließt einen im Kontakt mit der Atmosphäre stehenden, beweglichen Kolben ein.

Da die Teilchen im Betrachtungsraum sich wahllos in alle Richtungen bewegen, stoßen sie auch auf den Kolben. Dadurch wird auf den Kolben eine Kraft ausgeübt, die ihn vom Betrachtungsraum wegdrückt. Dass sich der Kolben nicht bewegt, liegt daran, dass durch die Atmosphäre auf der Gegenseite eine gleich große Gegenkraft erzeugt wird.

Für diese Kraft ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

- ✓ Je mehr Teilchen pro Zeitintervall auf den Kolben treffen, desto größer ist die Kraft F .
- ✓ Je größer die Kolbenfläche A ist, desto mehr Teilchen pro Zeitintervall treffen auf den Kolben. Die Kraft ist also proportional zur Fläche:

$$F \propto A \text{ oder } \frac{F}{A} = \text{konst.}$$

Eine Kraft F pro Fläche A ist ein Druck p . Das Gas übt also einen Druck auf den Kolben aus, der genau dem Umgebungsdruck (hier: Normdruck) entspricht.

In Abbildung 1.2 wird der Kolben so verschoben, dass das Volumen des Betrachtungsraums halbiert wird. Die Anzahl der Teilchen pro Volumen ist doppelt so hoch (1 Mol pro 11,2 L). Entsprechend ist die Trefferzahl auf die Kolbenfläche pro Zeitintervall doppelt so hoch und folgerichtig auch die Kraft auf den Kolben. Die Kraft ist also umgekehrt proportional zum Volumen:

$$F \propto \frac{1}{V}$$

Da die Kraft sowohl zur Fläche A als auch zum Kehrwert des Volumens proportional ist, muss sie auch zum Produkt der beiden Größen proportional sein:

$$F \propto A \cdot \frac{1}{V} \text{ oder } \frac{F}{A} \cdot V = \text{konst}$$

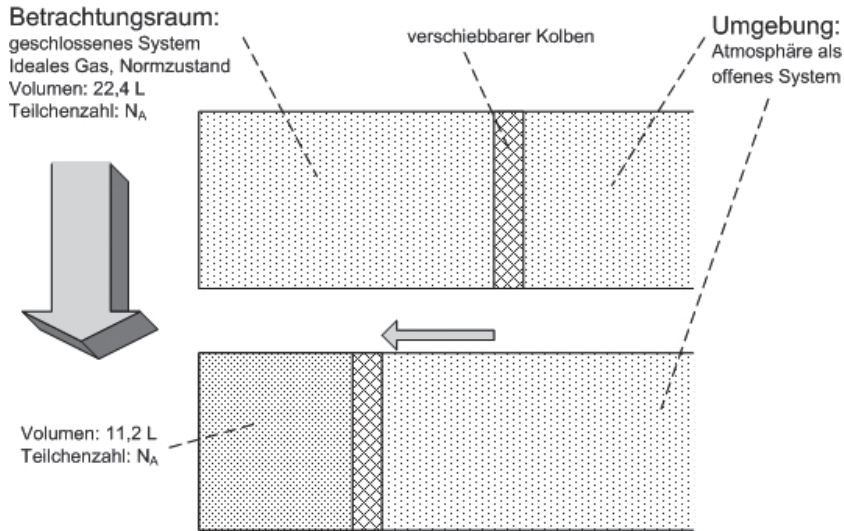


Abbildung 1.2: Druckerhöhung durch Volumenverkleinerung

Jetzt ersetzen Sie noch die Kraft F pro Fläche A durch den Druck p und erhalten das *Boyle-Mariotte'sche Gesetz*:

$$p \cdot V = \text{konst.}$$

Das Gay-Lussac'sche Gesetz

Anfang des 19. Jahrhunderts führte Joseph Louis Gay-Lussac Experimente durch, um den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur von Gasen zu bestimmen. Entsprechende Versuche hatten bereits zuvor die Physiker Jacques Charles und Guillaume Amontons durchgeführt, sodass die beiden folgenden Gesetze häufig auch nach diesen benannt werden.

Wird bei konstantem Volumen die Temperatur eines Gases erhöht, steigt proportional zu der erhöhten kinetischen Energie die Kraftübertragung durch die Summe der Teilchenstöße gegen die Gefäßwand. Der Druck nimmt linear mit der Temperaturerhöhung zu. Wenn das Gas hingegen die Möglichkeit hat, durch eine Volumenvergrößerung die Anzahl der Teilchenstöße pro Zeitintervall zu verringern, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperaturerhöhung und der Volumenzunahme:

$$V_t = V_0 + \frac{V_0}{273} \cdot t$$

Erstes Gesetz von Gay-Lussac (Gesetz von Charles)

Bei konstantem Druck nimmt das Volumen V eines Gases bei einer Temperaturerhöhung um 1°C um $1/273$ seines Volumens V_0 bei 0°C zu. Mithilfe des ersten Gesetzes von Gay-Lussac können Sie also das Volumen V_t bei einer beliebigen Celsius-Temperatur t berechnen. Ich habe Ihnen gleich den richtigen Ausdehnungskoeffizienten angegeben. Ganz so exakt konnte Joseph Louis Gay-Lussac diesen allerdings nicht bestimmen, er berechnete einen Wert von $1/266$.

Der absolute Nullpunkt

Aus dem Gay-Lussac'schen Gesetz ergibt sich eine einfache Schlussfolgerung. Da das Volumen eines Gases nicht negativ sein kann, muss es einen Anfangspunkt der Geraden $V_t(t)$ geben. Bei Temperaturen unterhalb von -273 °C würde theoretisch das Gasvolumen V_t kleiner null. Demnach muss es einen unteren Grenzwert für die Temperatur geben, der nicht unterschritten werden kann, den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Die kinetische Energie aller Teilchen ist dort null, sie bewegen sich nicht. Für physikalisch-chemische Berechnungen, insbesondere im Bereich der Thermodynamik, ist die Verwendung der absoluten Temperaturskala von Vorteil.



Die *absolute Temperatur* T wird in K (Kelvin) angegeben. Der Nullpunkt T_0 dieser Skala liegt bei 0 K, das entspricht $-273,15\text{ °C}$. Die Skalenschritte entsprechen der Celsiusskala. Eine Temperaturerhöhung um 1 K ist gleich einer Temperaturerhöhung um 1 °C .

Das erste Gesetz von Gay-Lussac kann bei Verwendung der absoluten Temperatur vereinfacht werden:

$$V \propto T \text{ oder } \frac{V}{T} = \text{konstant oder } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Bei der Erwärmung von Gas in einem geschlossenen Behälter steigt der Druck im Behälter proportional zur Temperaturerhöhung. Dementsprechend können Sie mit einer einfachen Formel den erhöhten Druck berechnen:

$$P \propto T \text{ oder } \frac{P}{T} = \text{konstant oder } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Zweites Gesetz von Gay-Lussac (Gesetz von Amontons)

Gasgesetze beim Autorennen

Sicherlich haben Sie schon einmal ein Formel-1-Rennen im Fernsehen verfolgt und fasziniert festgestellt, dass jedes Detail bei den Rennwagen für den Sieg entscheidend sein kann. Es geht häufig nur um wenige tausendstel Sekunden pro Runde, und schon ein minimal falsch eingestellter Reifendruck kann einen Fahrer um einige Plätze zurückwerfen. Für uns Otto-Normalverbraucher wirkt es schon recht kurios, wenn vor einem Reifenwechsel diese zuerst aus Heizdecken ausgepackt werden oder wenn die Fahrer in einer Aufwärmrunde wilde Schlangenlinien fahren, damit die Reifen nicht abkühlen. Bei normalem Renntempo erhitzen sich die Reifen auf rund 90 °C . Der ideale Reifenüberdruck beträgt 0,7 bar, der absolute also 1,7 bar. Mithilfe des zweiten Gay-Lussac'schen Gesetzes können Sie berechnen, wie fatal sich eine Abkühlung der Reifen auf 20 °C auswirken würde. Vorsicht! Sie müssen mit absoluten Temperaturwerten rechnen, also zu der Celsiusstemperatur den Wert 273 addieren, um die Kelvintemperatur zu erhalten. Die Berechnung lautet: $x/293 = 1,7/363$. Der Reifendruck fällt auf 1,37 bar. Der Reifenüberdruck gegenüber dem Umgebungsdruck hat sich von 0,7 bar auf 0,37 bar fast halbiert.

Die allgemeine Gasgleichung

Wenn Sie die drei bisher vorgestellten Gesetzmäßigkeiten verstanden haben, ist es nur noch ein kleiner Schritt zur Herleitung der allgemeinen Gasgleichung. Die Zustandsvariablen Druck, Volumen und Temperatur wurden in den Experimenten von Boyle, Mariotte, Charles, Amontons und Gay-Lussac immer nur paarweise untersucht, wobei die dritte Zustandsvariable konstant blieb.

Eine Größe, die zu zwei voneinander unabhängigen Größen proportional ist, ist mathematisch betrachtet auch zum Produkt der beiden Größen proportional. Demnach ist das Produkt aus Druck mal Volumen proportional zur absoluten Temperatur.

$$p \cdot V \propto T \text{ oder } \frac{p \cdot V}{T} = \text{konstant}$$

Nach der kinetischen Gastheorie ergibt sich der Druck durch die Summe von Stößen der Teilchen auf die Wandfläche, die wiederum proportional zur Anzahl der Teilchen pro Volumen oder der Stoffmenge n (in mol) pro Volumen ist. Nun fehlt nur noch eine Proportionalitätskonstante, die universelle oder molare Gaskonstante R , und Sie haben die allgemeine Gasgleichung für ideale Gase:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Der Wert der molaren Gaskonstanten R beträgt $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie können diesen Wert rechnerisch erhalten, indem Sie einfach die bekannten Werte aus der Definition des molaren Gasvolumens unter Normbedingungen in die Gleichung einsetzen:

Druck $p = 101325 \text{ Pa} (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$, Volumen $V = 22,414 \text{ L} (10^{-3} \text{ m}^3)$, Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$, Temperatur $T = 273,15 \text{ K}$

Das reale Gas

Bei den Gasen ist es auch nicht anders als im wirklichen Leben. Ein Idealzustand ist etwas sehr Erstrebenswertes, aber die Realität kann mehr oder weniger stark davon abweichen. Betrachten Sie einfach nochmals das Modell des idealen Gases. Das Volumen der Teilchen ist so klein, dass es im Vergleich zum Abstand der Teilchen vernachlässigt werden kann. Aufgrund des großen Abstands treten keine Anziehungskräfte zwischen den Teilchen auf. Dass dieses Modell seine Grenzen hat, erkennen Sie schon an der Tatsache, dass nach dem ersten Gay-Lussac'schen Gesetz das Volumen eines Gases bei $-273,15 \text{ K}$ kein Volumen mehr besitzen darf oder – drastisch ausgedrückt – nicht mehr vorhanden ist. Das ist mit Sicherheit für kein tatsächlich existierendes Gas der Fall.

Wie ideal sind nun eigentlich Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Helium oder Kohlendioxid? Immerhin wurden doch mit diesen Gasen oder Gasgemischen die idealen Gasgesetze experimentell bestimmt. Tatsächlich sind die Abweichungen bei genügend hohen Temperaturen und niedrigen Drücken sehr gering, wie Sie an Tabelle 1.1 erkennen können.

Gas	Molvolumen [L] bei 25 °C und 1 bar
Ideales Gas	24,7896
Wasserstoff	24,8
Sauerstoff	24,8
Stickstoff	24,8
Helium	24,8
Kohlendioxid	24,6

Tabelle 1.1: Molvolumen verschiedener realer Gase

Der berechnete Wert für ein ideales Gas stimmt verblüffend genau mit den gemessenen Werten für die realen Gase überein. Lediglich beim Kohlendioxid ist eine Abweichung zu beobachten, die jedoch kleiner als 1 % ist.

Bei einer Erhöhung der Teilchendichte durch Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung ergeben sich aber erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten. Je nach der tatsächlichen Größe der Gasmoleküle wird der Abstand der Teilchen irgendwann so gering, dass eben doch Anziehungskräfte zwischen ihnen auftreten und ein Übergang in den flüssigen oder festen Aggregatzustand stattfindet. Der Wackelkandidat aus der Tabelle, das Kohlendioxid, geht bei Abkühlung auf $-78,5\text{ °C}$ bereits in die Knie und wird zum festen Trockeneis. Propangas wird bei 20 °C und einem Druck von 8,3 bar flüssig, wie Sie leicht bei Ihrem Gasfeuerzeug sehen können. Wasser, das zwar aus kleinen, aber dafür polaren Molekülen besteht, ist aufgrund der wesentlich stärkeren elektrostatischen Anziehungskräfte sogar schon bei Raumtemperatur flüssig.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Gasteilchen eben doch ein Volumen besitzen und eine abstandsabhängige Wechselwirkung aufweisen, muss die allgemeine Gasgleichung modifiziert werden.

- ✓ Durch die Komprimierung von Gasen verringern sich zwangsläufig die Abstände der Gasteilchen voneinander. Dabei entstehen zunehmend Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die gegenseitigen Anziehungskräfte der Teilchen vermindern deren Geschwindigkeiten und damit die Aufprallkräfte auf die Gefäßwand und damit den Druck. Der reale Druck vermindert sich dadurch gegenüber dem idealen Druck um einen Anteil, der von der Stoffmenge pro Volumen abhängig ist:

$$p_{\text{real}} = p_{\text{ideal}} - \frac{a \cdot n^2}{V^2}$$

Die stoffspezifische Größe a bezeichnet der Physikochemiker als *Kohäsionsdruck*.

- ✓ Gasmoleküle sind keine unendlich kleinen Teilchen. Sie besitzen ein Volumen, das zum theoretischen Volumen eines idealen Gases addiert werden muss:

$$V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} + n \cdot b$$

Der Volumenanteil b heißt auch *Kovolumen*.

Ersetzen Sie den idealen Druck und das ideale Volumen der Zustandsgleichung für ideale Gase durch die korrigierten Werte, und Sie erhalten die Van-der-Waals-Gleichung für reale Gase:

$$\left(p_{\text{real}} + \frac{a \cdot n^2}{V_{\text{real}}^2} \right) \cdot (V_{\text{real}} - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Für die Herleitung dieser Zustandsgleichung erhielt der Niederländer Johannes Diderik van der Waals im Jahr 1910 den Nobelpreis für Physik.

Damit Sie sehen, wie sich die Korrektur bei unterschiedlichen Gasen auswirkt, stelle ich Ihnen in Tabelle 1.2 einige Zahlenwerte aus der Fachliteratur vor.

Gas	Kohäsionsdruck $a/(bar \cdot L^2 \cdot mol^{-2})$	Kovolumen $b/(L \cdot mol^{-1})$
Helium	0,035	0,024
Wasserstoff	0,25	0,027
Sauerstoff	1,38	0,032
Stickstoff	1,41	0,039
Kohlendioxid	3,64	0,043

Tabelle 1.2: Werte für Kohäsionsdruck und Kovolumen für verschiedene reale Gase

Das Edelgas Helium besteht aus freien Atomen, also den kleinstmöglichen Gasteilchen, und weist daher auch die niedrigsten Korrekturwerte auf. Selbst bei niedrigem Druck und tiefer Temperatur verhält es sich noch fast wie das theoretische ideale Gas.

