

Teil 1

Gleichgewicht

Im ersten Teil dieses Buches werden grundlegende Konzepte entwickelt, die für die Diskussion von Gleichgewichten in der Chemie benötigt werden. Gleichgewichten begegnen wir sowohl bei physikalischen Zustandsänderungen der Stoffe wie Schmelzen und Verdampfen als auch bei chemischen Umwandlungen einschließlich elektrochemischer Prozesse. Die zentralen thermodynamischen Begriffe sind hierbei die Enthalpie und die Entropie. Eine einheitliche Behandlung des Gleichgewichts und der Richtung freiwilliger Prozesse ist, wie wir erkennen werden, mit Hilfe einer speziellen Größe – des chemischen Potentials – möglich. Teil 1 des Buches beschäftigt sich mit makroskopischen Eigenschaften der Materie; in Teil 2 werden wir untersuchen, wie diese Eigenschaften mit dem individuellen Verhalten der Atome in Verbindung zu bringen sind.

1. Die Eigenschaften der Gase
2. Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik
3. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik
4. Physikalische Umwandlungen reiner Stoffe
5. Einfache Mischungen
6. Phasendiagramme
7. Das chemische Gleichgewicht

1 | Die Eigenschaften der Gase

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Gase eingeführt, auf die im ganzen weiteren Text zurückgegriffen wird. Begonnen wird mit der Beschreibung einer idealisierten Form eines Gases, dem idealen Gas. Es wird gezeigt, wie seine Zustandsgleichung – die vielleicht wichtigste Gleichung der physikalischen Chemie – aus dem Experiment hergeleitet werden kann. Wir werden dann sehen, in welcher Weise sich die Eigenschaften realer Gase von denen des idealen Gases unterscheiden, und eine Zustandsgleichung aufstellen, um ihre Eigenschaften zu beschreiben.

Der am einfachsten beschreibbare Aggregatzustand der Materie ist der **gasförmige**: Materie dieser Form füllt jedes Gefäß, in das man sie gibt, vollständig aus. Zu Beginn werden wir nur reine Gase betrachten; später werden wir sehen, dass dieselben Grundgedanken und Gleichungen auch auf Gasmischungen angewendet werden können.

1.1 | Das ideale Gas

Es ist zweckmäßig, ein Gas als eine Ansammlung von Molekülen (oder Atomen) in kontinuierlicher, zufälliger Bewegung aufzufassen, deren mittlere Geschwindigkeit bei steigender Temperatur wächst.

Ein Gas unterscheidet sich von einer Flüssigkeit dadurch, dass die Gasmoleküle – außer bei Zusammenstößen – weit voneinander entfernt sind und ihre Bewegungen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen nur in sehr geringem Maß beeinflusst werden.

1.1.1 Die Zustände der Gase

Der **physikalische Zustand** eines Stoffes ist definiert durch seine physikalischen Eigenschaften: 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. Wie experimentell nachgewiesen wurde, genügt es allerdings, Werte für drei dieser Variablen anzugeben; 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

$$p = f(T, V, n). \quad (1-1)$$

Sie sagt Folgendes aus: Wenn wir die Parameter T , V und n eines Gases kennen, können wir auch seinen Druck berechnen. Jede Substanz wird von einer eigenen Zustandsgleichung beschrieben. Die explizite Form dieser Beziehung kennen wir aber nur in einigen wenigen Spezialfällen. Ein wichtiges Beispiel ist die Zustandsgleichung des „idealen Gases“: Sie lautet $p = nRT/V$, wobei R eine Konstante ist. Ein großer Teil dieses Kapitels beschreibt das Zustandekommen dieser Gleichung und ihre Anwendungen.

1.1 Das ideale Gas · 3

1.1.1 Die Zustände der Gase · 3

1.1.2 Die Gasgesetze · 7

Anwendung 1-1: Die Gasgesetze und das Wetter · 11

1.2 Reale Gase · 14

1.2.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen · 14

1.2.2 Die van-der-Waals'sche Gleichung · 17

1.2.3 Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände · 21

Das Wichtigste auf einen Blick · 23

Weiterführende Literatur · 23

Diskussionsfragen · 24

Leichte Aufgaben · 24

Schwerere Aufgaben · 26

Kommentar 1-1 Das Internationale Einheitensystem (SI von französisch *Système International d'Unités*) wird in Anhang 1 vorgestellt.

Druck

Der **Druck** ist definiert als Kraft dividiert durch die Fläche, auf die die Kraft wirkt. Je größer die auf eine gegebene Fläche wirkende Kraft ist, umso größer ist der Druck. Der Ursprung der durch ein Gas ausgeübten Kraft ist der unablässige Aufprall der Moleküle auf die Gefäßwand. Diese Stöße sind so zahlreich, dass sie effektiv eine gleich bleibende Kraft ausüben, die sich als gleichmäßiger Druck äußert.

Die SI-Einheit des Drucks, das **Pascal** (Pa), ist definiert als 1 Newton pro Quadratmeter oder, in Grundeinheiten, als 1 Kilogramm pro Meter und Quadratsekunde:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}. \quad (1-2)$$

Einige andere Einheiten sind ebenfalls weit verbreitet (Tabelle 1-1), vor allem das **Bar** (bar) und die veraltete Einheit **Atmosphäre** (atm):

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} = 0.1 \text{ MPa},$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa} \quad (\text{exakt}).$$

Tabelle 1-1 Druckeinheiten.

Name	Symbol	Wert
Pascal	1 Pa	$1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Bar	1 bar	10^5 Pa
Atmosphäre	1 atm	101.325 kPa
Torr	1 Torr	$(101325/760) \text{ Pa} = 133.32\dots \text{ Pa}$
mm Quecksilbersäule	1 mmHg	133.32... Pa

Ein Druck von 1 bar ist der **Standarddruck** zur Tabellierung von Daten. Wir bezeichnen ihn mit p^\ominus .

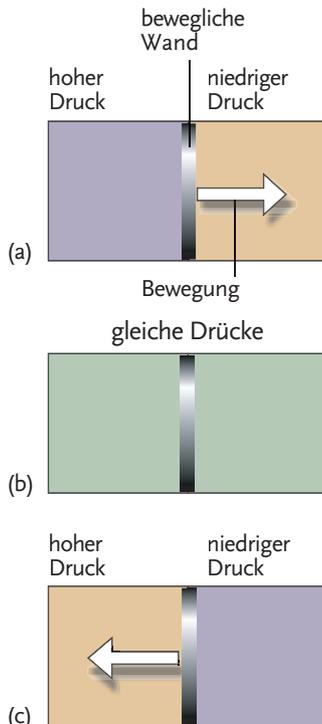


Abb. 1-1 (a), (c) Wenn ein Teilsystem mit hohem Druck von einem zweiten mit niedrigerem Druck durch eine bewegliche Wand abgetrennt ist, wird die Wand in Richtung des kleineren Drucks geschoben. (b) Wenn die Drücke in beiden Teilsystemen gleich sind, bewegt sich die Wand nicht; die Systeme befinden sich im mechanischen Gleichgewicht.

Übung 1-1

Berechnen Sie den Druck (in Pascal und Atmosphären), den eine Masse von 1.0 kg ausübt, die über die Fläche einer Stecknadelspitze ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$) auf die Erdoberfläche drückt. *Hinweis:* Eine Masse m übt infolge der Erdbeschleunigung g die Kraft mg auf die Erdoberfläche aus. Den Standardwert von g finden Sie in Anhang 2. [0.98 GPa, $9.7 \times 10^3 \text{ atm}$]

Wenn sich zwei Gase in voneinander getrennten Behältern mit einer gemeinsamen beweglichen Wand befinden (Abb. 1-1), wird diese Wand von dem unter höherem Druck stehenden Medium bewegt, wodurch das Gas mit dem geringeren Druck komprimiert wird. Infolgedessen steigt der Druck in der ersten Kammer und sinkt in der zweiten – so lange, bis beide Drücke gleich sind und sich die Position der Wand nicht mehr ändert. Die beiden Gase befinden sich durch diese Druckäquivalenz miteinander im **mechanischen Gleichgewicht**. Der Zahlenwert des Gasdrucks zeigt demzufolge an, ob sich die Kammer im mechanischen Gleichgewicht mit einer durch eine bewegliche Wand (einen „Kolben“) abgeteilten Nachbarkammer befindet.

Druckmessung

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.

Beispiel 1-1 Die Berechnung des Drucks einer Flüssigkeitssäule

Leiten Sie eine Beziehung für den Druck her, den eine Flüssigkeitssäule der Dichte ρ und der Höhe h auf den Erdboden ausübt (den so genannten Bodendruck).

Vorgehen Der Druck ist definiert als $p = F/A$ mit F als der Kraft, die auf die Fläche A wirkt, und $F = mg$. Um F zu berechnen, müssen wir die Masse m der Flüssigkeitssäule kennen; sie ist gegeben als das Produkt aus Massendichte ρ und Volumen V , also $m = \rho V$. Der erste Schritt besteht also in der Berechnung des Volumens einer zylindrischen Flüssigkeitssäule.

Antwort Angenommen, die Säule hat die Querschnittsfläche A ; dann ist ihr Volumen Ah und ihre Masse $m = \rho Ah$. Die von dieser Säule auf ihre Grundfläche ausgeübte Kraft ist dann

$$F = mg = \rho Ahg .$$

Der Druck am unteren Ende der Säule ist damit

$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\rho g Ah}{A} = \rho gh . \quad (1-3)$$

Man beachte, dass der Druck nicht von Gestalt und Größe der Querschnittsfläche abhängt. Mit wachsendem Säulendurchmesser steigen Säulenmasse und Querschnittsfläche gleichermaßen, und beide Effekte heben einander auf.

Übung 1-2

Man berechne den Druck an der Grundfläche eines Zylinders der Länge $lT_{\text{krit}}d\vec{e}$ mit einem Neigungswinkel θ zur Senkrechten (siehe Skizze (1)). $[p = \rho gl \cos \theta]$

Zur Gasdruckmessung in Apparaturen verwendet man **Manometer**, heute in der Regel 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, indem man den Einfluss dieser Auslenkung auf die elektrische Kapazität der Anordnung misst. Auch bestimmte Halbleitermaterialien reagieren auf Druckänderungen. Sie werden als Transducer (Energiewandler) in Manometern auf Halbleiterbasis eingesetzt.

Temperatur

Der Temperaturbegriff beruht auf der Beobachtung, dass eine Änderung eines physikalischen Zustandes (z. B. eine Volumenänderung) auftreten kann, wenn zwei Körper miteinander in Kontakt gebracht werden (etwa, wenn man rot glühendes Metall in Wasser taucht). In Abschnitt 2.1.1 werden wir sehen, dass diese Zustandsänderung auf einen Energiefluss – in Form von Wärme – von einem Körper zum anderen zurückgeführt werden kann. Die **Temperatur** T gibt uns die *Richtung* des Energieflusses durch eine Wärme leitende, starre Wand an. Wenn Energie von A nach B fließt, sobald A und B miteinander in Kontakt kommen, sagen wir: A hat eine höhere Temperatur als B (Abb. 1-2).

Folgende Unterscheidung zwischen zwei Wandtypen, durch die die Objekte voneinander getrennt sein können, ist zweckmäßig: Eine Wand ist **diathermisch**¹⁾, wenn bei Kontakt zweier Körper verschiedener Temperatur eine Zustandsänderung

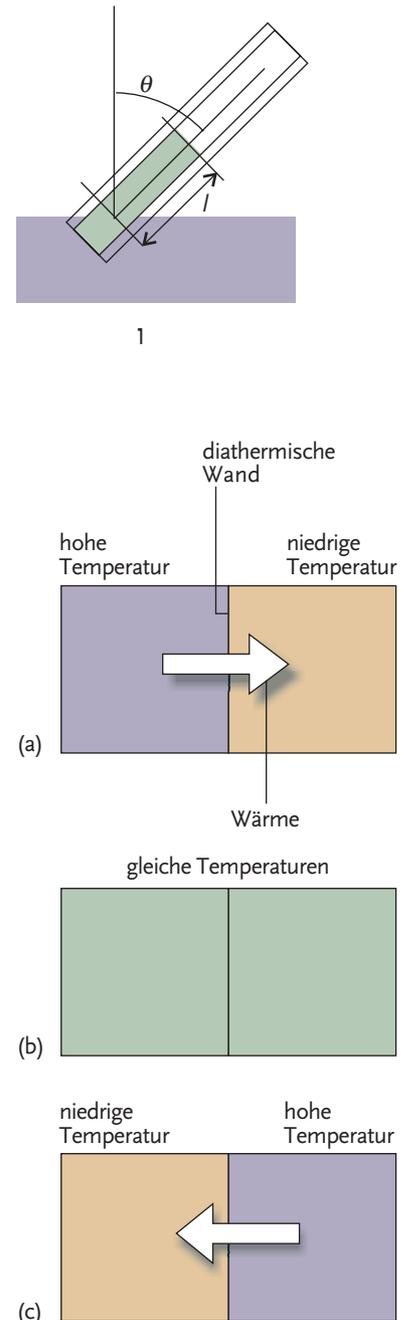


Abb. 1-2 (a), (c) Energie in Form von Wärme fließt vom Teilsystem mit der höheren Temperatur zum Teilsystem mit der niedrigeren Temperatur, wenn beide Systeme über eine diathermische Wand miteinander in Kontakt stehen. (b) Trotz wärmedurchlässiger Wand findet kein Netto-Wärmetransport zwischen den Systemen statt, wenn beide die gleiche Temperatur besitzen. Sie befinden sich dann im thermischen Gleichgewicht.

1) *dia*: von griechisch „hindurch“

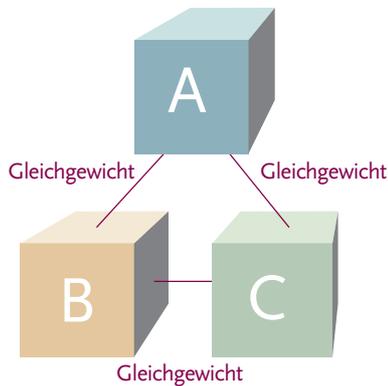


Abb. 1-3 Wenn sich ein Objekt A mit einem Objekt B im thermischen Gleichgewicht befindet und ein Objekt B mit einem Objekt C, so stehen auch A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht. Diese Erfahrung wurde im Nullten Hauptsatz der Thermodynamik formuliert.

auftritt. Ein Metallbehälter hat diathermische Wände. Wenn auch bei unterschiedlicher Temperatur der beiden Körper keine Änderung beobachtet wird, heißt die Wand **adiabatisch**; ein gutes Beispiel hierfür sind die Wände eines Dewargefäßes.

Die Eigenschaft „Temperatur“ gibt uns an, ob sich zwei Objekte, die durch eine diathermische Wand miteinander in Kontakt sind, in einem **thermischen Gleichgewicht** befinden; in diesem Fall bewirkt der Kontakt keine Zustandsänderung. Nehmen wir an, ein System A (beispielsweise ein Eisenblock) ist im thermischen Gleichgewicht mit einem System B (einem Kupferblock), B ist außerdem im thermischen Gleichgewicht mit einem weiteren System C (einer Flasche voll Wasser). Experimentell hat man gefunden, dass dann auch A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht sind (Abb. 1-3). Diese Beobachtung fasst man zum **Nullten Hauptsatz der Thermodynamik** zusammen:

■ *Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht.*

Der Nullte Hauptsatz rechtfertigt das Konzept der Temperatur und ist insbesondere von Bedeutung als Grundprinzip der Funktionsweise eines Gerätes zur Temperaturmessung – des **Thermometers**. Es sei B eine Glaskapillare, die eine Flüssigkeit (etwa Quecksilber) enthält, die sich bei Erwärmung sichtbar ausdehnt. Wenn B mit A in Kontakt gebracht wird, nimmt die Quecksilbersäule eine bestimmte Länge an. Aus dem Nullten Hauptsatz können wir nun Folgendes ableiten: Falls die Quecksilbersäule bei Kontakt von B mit C dieselbe Länge wie beim Kontakt von B mit A behält, tritt keine Zustandsänderung beim Kontakt von A mit C auf – unabhängig von der Zusammensetzung der beiden Systeme. Außerdem stellt die Länge des Quecksilberfadens ein Maß für die Temperatur von A bzw. C dar.

In der Frühzeit der Temperaturmessung (und in der Praxis manchmal 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 niedrigsten Punkt mit 0. So erhielt man die **Celsius-Temperaturskala**. Celsiustemperaturen, Symbol θ , 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 mit Hilfe eines idealen Gases gewinnen. Sie entspricht, wie wir sehen werden, der in Abschnitt 3.1.2 eingeführten **thermodynamischen Temperaturskala**; 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* $^{\circ}\text{K}$) angegeben. Die exakte Beziehung zwischen thermodynamischer und Celsius-Temperatur ist

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15 . \quad (1-4)$$

Diese Beziehung gibt, in der Form $\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$ geschrieben, die heute gebräuchliche Definition der Celsius-Temperaturskala anhand der grundlegenden Kelvin-Skala an. Es folgt unmittelbar, dass eine Temperaturdifferenz von 1°C einer Differenz von 1 K entspricht.

Hinweis

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

Illustration 1-1**Die Umrechnung von Temperaturen zwischen verschiedenen Skalen**

Um 25 °C in Kelvin auszudrücken, schreiben wir mithilfe von Gl. (1-4):

$$T/K = (25.00\text{ °C})/^\circ\text{C} + 273.15 = 25.00 + 273.15 = 298.15$$

Beachten Sie, dass sich die Einheiten (hier °C) wie Zahlen kürzen lassen. Einen solchen Ausdruck nennt man Größengleichung: Eine physikalische Größe wird als Produkt eines Zahlenwerts (25.00) und einer Einheit (°C) geschrieben. Durch Multiplikation beider Seiten mit der Einheit K erhält man das Ergebnis $T = 298.15\text{ K}$.

Hinweis

Müssen in einer Gleichung Einheiten angegeben werden, so besteht das sauberste, jede Mehrdeutigkeit vermeidende Vorgehen darin, dimensionslose Zahlen $[(\text{physikalische Größe})/(\text{Einheiten})]$ aufzuschreiben; in der obigen Illustration ist dies $(25.00\text{ °C})/^\circ\text{C} = 25.00$. Die Einheiten werden wie Zahlen multipliziert und gekürzt.

1.1.2 Die Gasgesetze

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

Die einzelnen Gasgesetze

Wir gehen davon aus, dass Sie mit den folgenden einzelnen Gasgesetzen vertraut sind:

das **Boyle'sche Gesetz**: $pV = \text{Konstante}$ ($n, p = \text{konst.}$) (1-5)^o

das **Gesetz von Charles**: $V = \text{Konstante} \times T$ ($n, p = \text{konst.}$) (1-6a)^o

$p = \text{Konstante} \times T$ ($n, V = \text{konst.}$) (1-6b)^o

das **Avogadro-Prinzip**: $V = \text{Konstante} \times n$ ($p, T = \text{konst.}$) (1-7)^o

Das Boyle'sche Gesetz und das Gesetz von Charles sind Beispiele für einen Zusammenhang, der nur in einem bestimmten **Grenzfall** (hier $p \rightarrow 0$) exakt gilt; derartige Gleichungen werden im Folgenden durch ein ^o neben der Gleichungsnummer (wie oben) gekennzeichnet. Das Avogadro-Prinzip²⁾ drückt mit Worten aus, dass gleiche Volumina eines Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Moleküle enthalten. Je kleiner der Druck ist, desto besser entspricht dies der Realität. Obwohl die gegebenen Beziehungen nur bei $p = 0$ exakt gültig sind, können sie auch bei alltäglichen Druckverhältnissen ($p \approx 1\text{ bar}$) sinnvoll angewendet werden, wie es in der physikalischen Chemie vielfach der Fall ist.

Abb. 1-4 zeigt die Abhängigkeit des Drucks einer Gasprobe vom Volumen. Jede Kurve gehört zu einer bestimmten Temperatur und wird deshalb **Isotherme** genannt. Entsprechend dem Boyle'schen Gesetz haben die Isothermen die Form von Hyperbeln. Alternativ kann man den Druck in Abhängigkeit von $(1/\text{Volumen})$ darstellen, wie es in Abb. 1-5 geschehen ist. Abb. 1-6 zeigt die lineare Änderung des Volumens mit der Temperatur gemäß dem Gesetz von Charles. Die Linien sind **Iso-baren** – Graphen, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem Druck angeben. Abb. 1-7 schließlich zeigt die lineare Beziehung zwischen Druck

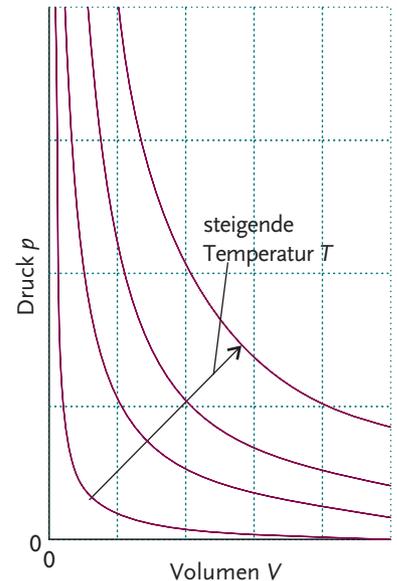


Abb. 1-4 Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen einer konstanten Stoffmenge eines idealen Gases bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind Hyperbeln ($pV = \text{Konstante}$); sie werden als *Isothermen* bezeichnet.

Kommentar 1-2 Eine Hyperbel erhält man durch Auftragen von y als Funktion von x für $xy = \text{konstant}$.

2) Das Avogadro-Prinzip ist kein Gesetz im eigentlichen Sinne, weil es von der Gültigkeit eines Modells – nämlich der Existenz von Molekülen – abhängt. Zwar zweifelt heute niemand mehr daran, dass es Moleküle gibt, aber die Aussage gründet sich nach wie vor auf ein Modell und sollte deshalb nicht als Gesetz betrachtet werden.

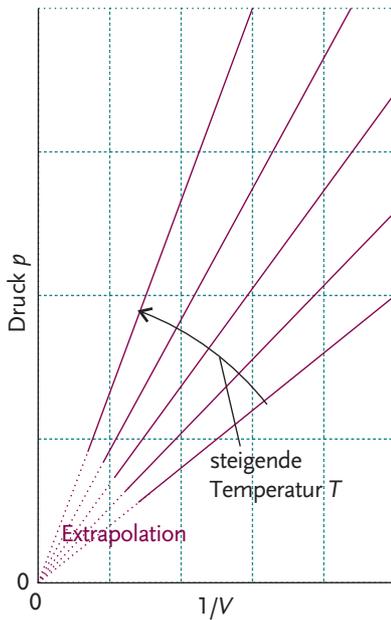


Abb. 1-5 Beim Auftragen des Drucks als Funktion von $1/V$ bei konstanter Temperatur ergeben sich Geraden.

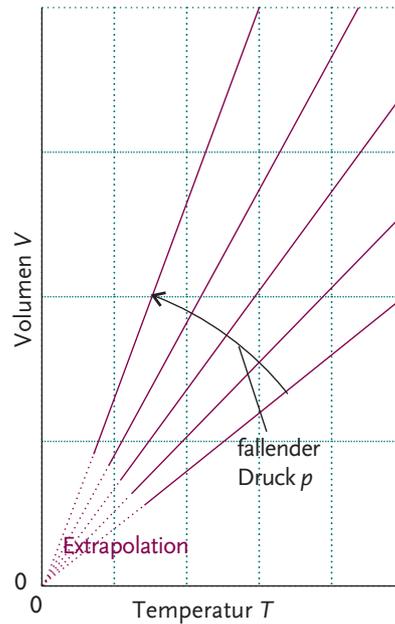


Abb. 1-6 Die Änderung des Volumens einer festen Stoffmenge eines Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck. Für $T \rightarrow 0$ oder $\theta \rightarrow -273^\circ\text{C}$ laufen die Geraden alle auf $V = 0$ zu.

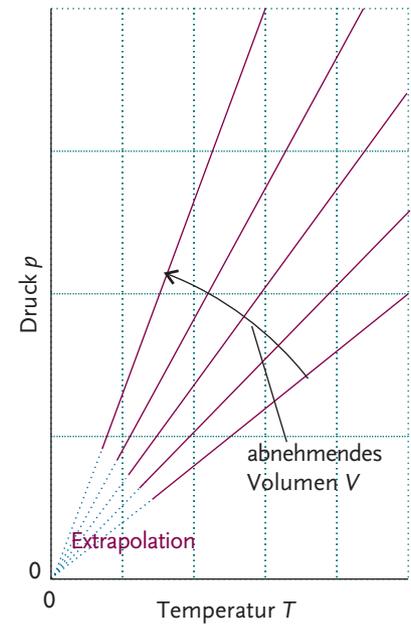


Abb. 1-7 Bei konstantem Volumen ist auch der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur linear. Für $T \rightarrow 0$ oder $\theta \rightarrow -273^\circ\text{C}$ laufen wieder alle Geraden auf $p = 0$ zu.

Hinweis

Eine Beziehung zwischen zwei Größen, deren Gültigkeit man überprüfen will, sollte man möglichst in einen linearen Zusammenhang überführen. Bei dessen graphischer Auftragung sieht man sofort, ob sich eine Gerade ergibt; Abweichungen von komplizierteren Kurvenformen sind hingegen viel schwerer festzustellen.

und Temperatur, wobei die einzelnen Graphen, **Isochoren** genannt, die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem Volumen wiedergeben.

Die drei durch die Gl. (1-5) bis (1-7) beschriebenen empirischen Befunde können folgendermaßen in einer einzigen Gleichung zusammengefasst werden:

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

Dieser Ausdruck ist konsistent mit dem Boyle'schen Gesetz ($pV = \text{konstant}$) 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 **Gaskonstante** R bezeichnet. Der Ausdruck

$$pV = nRT \quad (1-8)^\circ$$

heißt **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, das Gl. (1-8) immer exakt erfüllt, heißt **ideales Gas**. **Reale Gase** werden durch Gl. (1-8) im Grenzfall $p \rightarrow 0$ beschrieben. Um den Wert der Gaskonstante zu bestimmen, berechnet man für ein Gas im Grenzfall sehr kleinen Drucks (d. h. bei nahezu idealem Verhalten) $R = pV/nT$. Einen exakteren Wert erhält man durch Messung der Schallgeschwindigkeit in einem unter sehr gerin-

gem Druck stehenden Gas (in der Praxis meist Argon) und Extrapolation des Messwerts auf $p \rightarrow 0$. Tabelle 1-2 gibt Zahlenwerte von R in verschiedenen nützlichen Einheiten an.

Mikroskopische Interpretation 1-1 Die kinetische Gastheorie

Die Erklärung des Boyle'schen Gesetzes auf molekularer Ebene ist folgende: Komprimiert man eine Gasprobe auf die Hälfte ihres Anfangsvolumens, so treffen innerhalb einer bestimmten Zeit doppelt so viele Moleküle auf die Gefäßwand wie vor der Kompression. Das bedeutet, die mittlere auf die Wand ausgeübte Kraft verdoppelt sich ebenfalls. Halbiert man also das Volumen, so verdoppelt sich der Druck: pV ist konstant. Das Boyle'sche Gesetz trifft auf alle Gase zu, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung. Einzige Voraussetzung ist ein hinreichend niedriger Druck, 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 gründet sich auf den Fakt, 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.

Diese qualitativen Überlegungen werden durch die kinetische Gastheorie, die wir in Kapitel 21 ausführlich besprechen wollen, quantitativ erfasst. Diese Theorie fußt, kurz gesagt, auf drei Annahmen:

1. Das Gas besteht aus Molekülen der Masse m , die sich unablässig in zufälliger Bewegung befinden.
2. Die Größe der Moleküle ist vernachlässigbar in dem Sinne, dass die Durchmesser der Teilchen klein gegen die im Mittel zwischen zwei Zusammenstößen zurückgelegte Wegstrecke sind.
3. Die einzige Wechselwirkung zwischen den Molekülen besteht in kurzzeitigen, seltenen, elastischen Stößen.

Bei einem *elastischen Stoß* unterscheidet sich die kinetische Translationsenergie der Stoßpartner vor und nach der Kollision nicht. Aus den wenigen Annahmen der kinetischen Gastheorie folgt, wie wir in Kapitel 21 herleiten werden, dass der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen des Gases durch

$$pV = \frac{1}{3} n M c^2 \quad (1-9)^\circ$$

gegeben ist, wobei $M = m N_A$ die molare Masse der Moleküle und c die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit**³⁾ sind,

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2}. \quad (1-10)$$

Wenn die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle nur von der Temperatur abhängt, gilt bei konstanter Temperatur offensichtlich

$$pV = \text{Konstante};$$

dies ist die Aussage des Boyle'schen Gesetzes. Wenn außerdem Gl. (1-9) der Zustandsgleichung eines idealen Gases entsprechen soll, muss ihre rechte Seite gleich nRT sein. Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas mit der Temperatur T muss dann

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (1-11)^\circ$$

Tabelle 1-2 Die Gaskonstante in verschiedenen Einheiten.

R	Einheit
8.31447	J K ⁻¹ mol ⁻¹
8.20574 × 10 ⁻²	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8.31447 × 10 ⁻²	L bar K ⁻¹ mol ⁻¹
8.31447	Pa m ³ K ⁻¹ mol ⁻¹
62.364	L Torr K ⁻¹ mol ⁻¹
1.98721	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

Kommentar 1-3 Die kinetische Energie eines Objekts mit der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, ist $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$. Die potenzielle Energie E_{pot} oder V des Objekts wird hingegen nicht von seiner Bewegung, sondern nur von seiner Lage bestimmt. Für die potenzielle Energie kann kein allgemein gültiger Ausdruck angegeben werden, weil sie von der Art der Wechselwirkungen des Objekts mit anderen Objekten abhängt.

3) Wir verwenden in diesem Buch den Ausdruck *quadratisch gemittelt* für den englischen Ausdruck *root mean square*, Wurzel aus dem quadratischen Mittel. Es ist zu beachten, dass das Adverb quadratisch sich auf den Vorgang der Mittelung bezieht: Gemittelt wird über das Quadrat der entsprechenden Größe, anschließend wird die Wurzel gezogen. Das Resultat ist im Allgemeinen nicht gleich dem Quadrat des Mittelwertes: $\langle x \rangle^2 \neq \langle x^2 \rangle$.

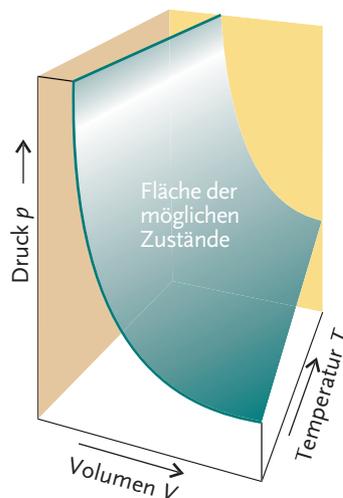


Abb. 1-8 Ausschnitt aus der p, V, T -Fläche einer gegebenen Stoffmenge eines idealen Gases. Zu allen Zuständen, die das Gas annehmen kann, gehört jeweils ein Punkt auf dieser Fläche.

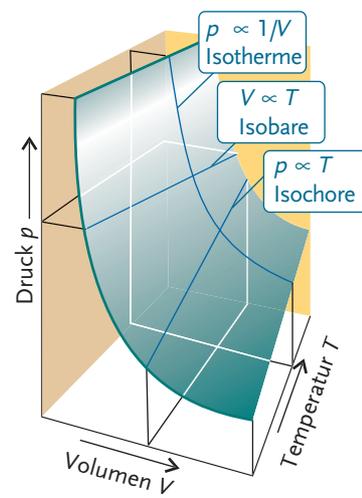


Abb. 1-9 Als Schnitte durch die in Abb. 1.8 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.4, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.6 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.7.

betragen. Daraus ziehen wir folgenden Schluss: Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases ist proportional zur Wurzel aus der Temperatur und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der molaren Masse dieses Gases. Mit steigender Temperatur nimmt folglich die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Teilchen zu, und bei einer gegebenen Temperatur bewegen sich schwerere Moleküle langsamer als leichtere. Aus Gl. (1-11) berechnet man zum Beispiel für N_2 -Moleküle bei 298 K eine quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von 515 m s^{-1} .

Die Fläche in Abb. 1-8 zeigt, entsprechend Gl. (1-8), den Verlauf des Drucks einer bestimmten Gasmenge in Abhängigkeit von seinem Volumen und seiner thermodynamischen Temperatur. Das ideale Gas kann nur Zustände annehmen, die in dieser Fläche enthalten sind. Die Isothermen in Abb. 1-4 und die Isobaren in Abb. 1-6 entsprechen Schnitten durch diese Fläche, wie in Abb. 1-9 dargestellt.

Beispiel 1-2 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 $p = 10 \text{ MPa}$ und seine Temperatur $T = 300 \text{ K}$. Unter welchem Druck steht das Gas bei Arbeitstemperatur, wenn es sich ideal verhält?

Vorgehen Da die Temperatur ansteigt, erwarten wir, dass der Druck zunimmt. Schreiben wir die Zustandsgleichung des idealen Gases in der Form $pV/nT = R$ auf, so sehen wir, dass pV/nT konstant ist und die Werte der Variablen für zwei Zustände durch ein „kombiniertes Gasgesetz“ miteinander in Beziehung stehen:

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (1-12)^\circ$$

Eine Zusammenfassung der bekannten und unbekanntenen Größen gibt Skizze (2).

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

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

	n	p	V	T
Anfang	gleich	100	gleich	300
Ende	gleich	?	gleich	500

dies stellt man um zu

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

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times 10 \text{ MPa} = 16.7 \text{ MPa} .$$

Experimentell erhält man für die angegebenen Bedingungen einen Druck von 18.3 MPa; das heißt, die Annahme idealen Verhaltens des Gases führt zu einem Fehler von 10 %.

Übung 1-3

Wenn der Enddruck im beschriebenen Prozess 30.0 MPa beträgt, wie hoch ist dann die Temperatur? [900 K]

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist in der physikalischen Chemie von zentraler Bedeutung: Auf ihrer Grundlage werden zahlreiche thermodynamische Beziehungen hergeleitet. 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, 25 °C – genauer 298.15 K – und $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ oder p^\ominus) leicht berechnen: $V_m = RT/p = 24.789 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Früher bezog man sich auf die so genannten **Standardbedingungen** (STP, 0 °C und 1 atm); das molare Volumen eines idealen Gases ist dann gleich $22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Anhand von Gl. (1-8) lassen sich unter anderem atmosphärische Vorgänge diskutieren, die das Wetter auf der Erde beeinflussen.

Anwendung 1-1 Die Gasgesetze und das Wetter

Die umfangreichste uns zugängliche „Gasprobe“ ist die Atmosphäre, ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung Sie Tabelle 1-3 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

Tabelle 1-3 Die Zusammensetzung trockener Luft auf Meereshöhe.

Komponente	Volumen-%	Massen-%
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	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
Neon, Ne	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Helium, He	5.2×10^{-4}	7.2×10^{-5}
Methan, CH ₄	2.0×10^{-4}	1.1×10^{-4}
Krypton, Kr	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}
Stickstoffmonoxid, NO	5.0×10^{-5}	1.7×10^{-6}
Xenon, Xe	8.7×10^{-6}	1.2×10^{-5}
Ozon, O ₃ (Sommer)	7.0×10^{-6}	1.2×10^{-5}
Ozon, O ₃ (Winter)	2.0×10^{-6}	3.3×10^{-6}

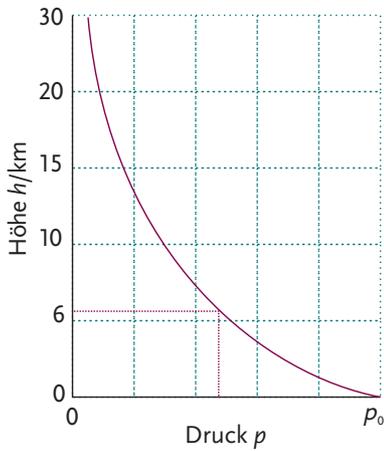


Abb. 1-10 Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe über dem Boden entsprechend der barometrischen Höhenformel.

ab, insbesondere in der untersten Atmosphärenschicht, der Troposphäre, die sich bis in 11 km Höhe erstreckt.

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. Angenommen, die Temperatur liegt in der gesamten Troposphäre bei diesem Mittelwert, so hängt der Druck gemäß der *barometrischen Höhenformel*

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

von der Höhe h ab; p_0 ist der Druck in Höhe des Meeresspiegels. Die Konstante H ist ungefähr gleich 8 km oder, genauer gesagt, $H = RT/Mg$ mit M als mittlerer molarer Masse der Luft und T als Temperatur. Die barometrische Höhenformel gibt die beobachtete Druckverteilung gut wieder, sogar für Bereiche weit oberhalb der Obergrenze der Troposphäre (Abb. 1-10). Ihr zufolge sind Luftdruck und Luftdichte in einer Höhe von 6 km ($h = H \ln 2$) halb so hoch wie in Höhe des Meeresspiegels.

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 zu Wolken. Ein wolkyger Himmel ist deshalb ein Zeichen für aufsteigende Luftmassen, ein wolkenloser Himmel deutet in der Regel auf absteigende Luftmassen hin.

Infolge der 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), die auf Wetterkarten mit den Buchstaben H und T gekennzeichnet werden (Abb. 1-11). Die Linien konstanten Drucks, so genannte *Isobaren*, sind je 4 mbar (400 Pa, rund 3 Torr) voneinander entfernt; die länglichen Hoch- und Tiefdruckzonen nennt man *Hochdruckrücken* bzw. *Tiefdruckrinnen*.

Großräumige vertikale Luftbewegungen bezeichnet man in der Meteorologie als *Konvektion*. Horizontale Druckunterschiede führen zu *Winden* (Abb. 1-12). Die Winde, die auf der Nordhalbkugel aus nördlichen und auf der Südhalbkugel aus südlichen Richtungen wehen, werden nach Westen abgelenkt, während sie sich aus Gebieten mit langsamer Erdrotation (Pole) in Gebiete mit schneller Rotation (Äquator) verlagern. Dabei ist die Windrichtung ungefähr parallel zu den Isobaren; auf der Nordhalbkugel ist der Luftdruck links von dieser Richtung niedriger, auf der Südhalbkugel rechts. 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 einen in Uhrzeigerichtung spiralförmig nach außen weisenden Fluss des Gases um ein Hochdruckgebiet und einen entgegen der Uhrzeigerichtung spiralförmig nach innen weisenden Fluss um ein Tiefdruckgebiet.

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 völlige Absinken verhindern. Dann kommt es zu einer *Inversionslage*: Eine kalte Luftschicht ist von einer wärmeren überlagert. Auch durch geographische Gegebenheiten kann kühle Oberflächenluft unter wärmeren Schichten eingeschlossen werden. Dort

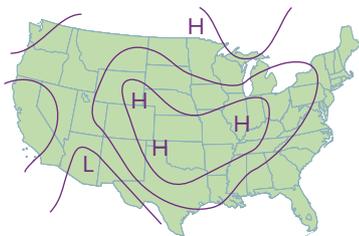


Abb. 1-11 Eine typische Wetterkarte (Vereinigte Staaten, 1. Januar 2000).

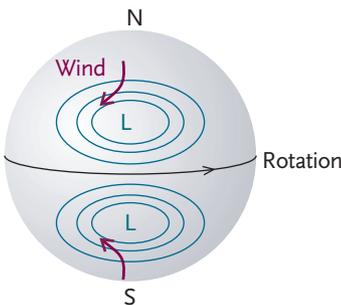


Abb. 1-12 Luftströmungen (Wind) um Hoch- und Tiefdruckgebiete auf der Nord- und der Südhalbkugel.

können sich Luftschadstoffe, der photochemische *Smog*, anreichern, wie es beispielsweise in Los Angeles der Fall ist.

Gasmischungen

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

$$p_j = x_j p \quad (1-13)$$

mit x_j als **Molenbruch** der Komponente J, der Anzahl von Molekülen J (Stoffmenge n_j im Verhältnis zur Gesamtzahl n der Moleküle in der Probe):

$$x_j = \frac{n_j}{n} \quad \text{mit } n = n_A + n_B + \dots \quad (1-14)$$

Wenn kein Molekül J vorhanden ist, wird $x_j = 0$; wenn nur 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 (auch dies gilt sowohl für ideale als auch für reale Gase):

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p. \quad (1-15)$$

Wenn sich alle Gase in der Mischung ideal verhalten, so entspricht der in Gl. (1-13) 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 **Dalton'schen Gesetzes**:

- *Der Druck einer Mischung idealer Gase 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. (1-13) definiert) und dem Gesamtdruck (wie in Gl. (1-15) gegeben) für alle Gase gilt; nur für ideale Gase jedoch ist der Partialdruck einer Komponente mit dem Druck gleichzusetzen, den diese Komponente allein im Behälter ausüben würde.

Beispiel 1-3 Die Berechnung von Partialdrücken

Die Zusammensetzung trockener Luft in Höhe des Meeresspiegels (in Massenprozent) ist etwa: 75.5 (N₂), 23.2 (O₂), 1.3 (Ar). Wie groß ist der Partialdruck jeder Komponente bei einem Gesamtdruck von 1 bar (10⁵ Pa)?

Vorgehen Wir erwarten, dass eine Komponente mit einem großen Molenbruch einen entsprechend großen Partialdruck ausübt. Die Definition des Partialdrucks gibt Gl. (1-13); zu ihrer Anwendung benötigen wir die Molenbrüche der Komponenten, definiert durch Gl. (1-14). 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 N₂ beträgt dann 75.5 % von 100 g, also 75.5 g.

Antwort Für die Masse von N_2 , O_2 und Ar setzen wir 75.5 g, 23.3 g bzw. 1.3 g ein. Die Stoffmengen der Gase in 100 g Luft betragen dann:

$$n(N_2) = \frac{75.5 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{75.5}{28.02} \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23.2 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{23.2}{32.00} \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1.3 \text{ g}}{39.95 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1.3}{39.95} \text{ mol}$$

Wenn wir die Brüche ausrechnen, erhalten wir 2.69 mol, 0.725 mol und 0.033 mol; die Summe der Stoffmengen ist dann $n = 3.45$ 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 $p = 10^5$ Pa. Es ergibt sich:

	N_2	O_2	Ar
Molenbruch	0.780	0.210	0.0096
Partialdruck/ (10^5 Pa)	0.780	0.210	0.0096

Entsprechend der Definition des Partialdrucks (Gl. (1-13) muss man nicht voraussetzen, dass sich das Gas ideal verhält.

Übung 1-4

Die Partialdrücke bei einem Gesamtdruck von 0.09 MPa sollen berechnet werden, wenn man bei der Luftzusammensetzung (Massenprozent) Kohlendioxid mit berücksichtigt: 75.52 (N_2), 23.15 (O_2), 1.28 (Ar), 0.046 (CO_2).

[0.703, 0.189, 0.0084, 0.00027×10^5 Pa]

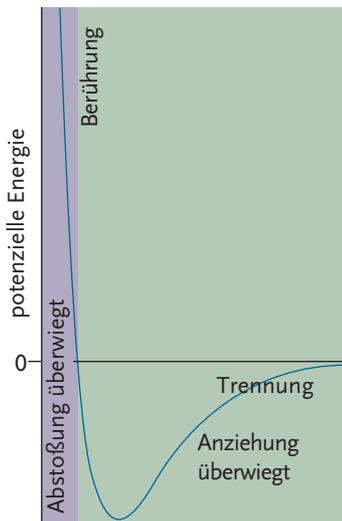


Abb. 1-13 Die Änderung der potenziellen Energie zweier Moleküle mit ihrem Abstand. Große positive Energien bei kleinen Abständen kommen dadurch zustande, dass hier die abstoßenden Wechselwirkungen stark überwiegen. Bei mittlerem Abstand ist die potenzielle Energie deutlich negativ; die Anziehungskräfte dominieren. Wenn die Entfernung zwischen den Molekülen hinreichend groß wird (rechte Seite des Bildes), treten sie nicht mehr miteinander in Wechselwirkung; die potenzielle Energie wird null.

1.2 Reale Gase

Reale Gase erfüllen die Zustandsgleichung des idealen Gases nicht exakt. Dabei werden die Abweichungen umso signifikanter, je höher der Druck und niedriger die Temperatur ist; am deutlichsten wirken sie sich am Punkt der Kondensation zur Flüssigkeit aus.

1.2.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Ursache der Abweichung realer Gase von der Zustandsgleichung des idealen Gases sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen: Abstoßungskräfte begünstigen die Expansion, Anziehungskräfte die Kompression.

Die Abstoßung zwischen neutralen Molekülen ist eine Kraft mit (auch im Vergleich zum Moleküldurchmesser) kurzer Reichweite, die erst dann signifikant in Erscheinung tritt, wenn sich die Moleküle fast berühren (Abb. 1-13). So kleine mittlere zwischenmolekulare Abstände sind nur bei hohem Druck, das heißt bei hoher Teilchendichte, zu erwarten. Anziehungskräfte besitzen dagegen eine relativ große Reichweite, sie wirken über einige Moleküldurchmesser hinweg. Daher sind sie bei Abständen mittlerer Länge (siehe Abb. 1-13) interessant, das heißt, wenn die Moleküle einander zwar nahe kommen, aber nicht unbedingt berühren. Bei großen Entfernungen zwischen den Teilchen (am rechten Rand von Abb. 1-13) spielen sie keine Rolle mehr. Auch bei sehr niedriger Temperatur, wenn sich die Moleküle mit so geringer mittlerer Geschwindigkeit bewegen, dass sie einander einholen können, sind zwischenmolekulare Kräfte von Bedeutung.

Daraus folgt: Ein Gas verhält sich ideal, wenn die Moleküle weit voneinander entfernt sind, so dass zwischenmolekulare Wechselwirkungen ohne Einfluss sind – das heißt, bei geringem Druck. Bei mäßigem Druck dominiert die Anziehung, da die Entfernung zwischen zwei Molekülen nur einige Teilchendurchmesser beträgt. Ein solches Gas sollte leichter komprimierbar sein als ein ideales, weil die Anziehungskräfte helfen, die Teilchen zusammen zu drücken. Bei weiterer Druckerhöhung überwiegen schließlich die Abstoßungskräfte, so dass das Gas schwerer zu komprimieren sein sollte.

Der Kompressionsfaktor

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

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (1-16)$$

Das molare Volumen eines idealen Gases ist gleich RT/p . Ein äquivalenter Ausdruck ist deshalb $Z = pV_m/RT$ oder, anders formuliert,

$$pV_m = RTZ \quad (1-17)$$

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

Abb. 1-14 zeigt einige experimentelle Werte von Z . Bei sehr kleinen Drücken verhalten sich die Gase nahezu ideal: $Z \approx 1$. Für hohe Drücke findet man $Z > 1$: Das molare Volumen solcher Gase ist größer als das eines idealen Gases, hier dominiert die Abstoßung zwischen den Teilchen. Bei mäßigem Druck ist für die meisten Gase $Z < 1$, anziehende Kräfte sind bestimmend und das molare Volumen ist kleiner als das eines idealen Gases.

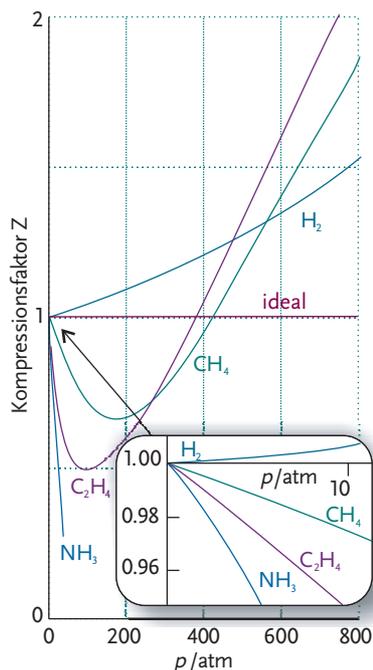


Abb. 1-14 Die Variation des Kompressionsfaktors Z mit dem Druck für verschiedene Gase bei 0°C . Für ein ideales Gas gilt bei beliebigem Druck $Z = 1$. Beachten Sie: Die Kurven nähern sich für $p \rightarrow 0$ zwar alle dem Wert 1, aber mit unterschiedlichen Steigungen.

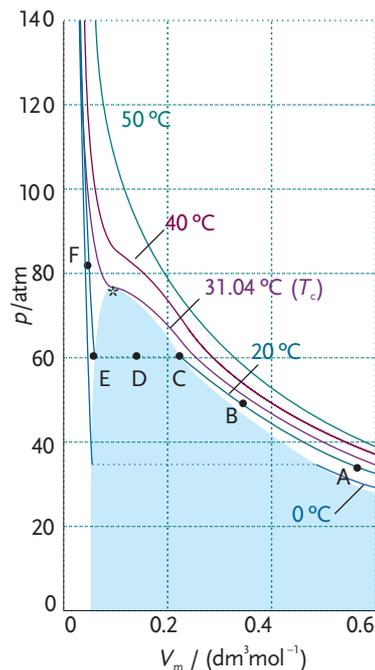


Abb. 1-15 Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen. Zur Temperatur 31.04°C (kritische Temperatur) gehört die „kritische Isotherme“. Der kritische Punkt ist durch einen Stern gekennzeichnet.

Kommentar 1-4 Reihenentwicklungen werden in Anhang 2 besprochen.

Kurztabelle 1-4 Zweite Virialkoeffizienten $B/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$.*

Substanz	$B(273 \text{ K})$	$B(600 \text{ K})$
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

* Weitere Werte im Tabellenteil am Ende des Buches.

Virialkoeffizienten

Abb. 1-15 zeigt einige experimentelle Isothermen für Kohlendioxid. Bei großen molaren Volumina und hohen Temperaturen unterscheiden sich reale und ideale Gase nur unwesentlich. Das bedeutet: Bei niedrigem Druck gilt die Zustandsgleichung idealer Gase, und das entsprechende Gasgesetz ist das erste Glied der Entwicklung

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1-18)$$

Die Virialgleichung ist ein Beispiel einer allgemeinen Methode in der physikalischen Chemie: die Potenzreihenentwicklung eines einfachen Gesetzes (hier $pV = nRT$) nach einer Variablen (hier p). Für manche Anwendungen bevorzugt man die Form

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right). \quad (1-19)$$

Die Gln. (1-18) und (1-19) sind äquivalente Formulierungen der **Virialgleichung**.⁴⁾ Durch Vergleich dieser Beziehung mit Gl. (1-17) sehen wir, dass der Term in Klammern dem Kompressionsfaktor Z entspricht.

Die temperaturabhängigen Koeffizienten B, C, \dots nennt man den zweiten, dritten, ... **Virialkoeffizienten** (Tabelle 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 geringere Bedeutung als B .

Anhand der Virialgleichung können wir folgende wichtige Tatsache zeigen: Obwohl ein reales Gas für $p \rightarrow 0$ die Zustandsgleichung eines idealen Gases erfüllen kann, 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 Graphen des Kompressionsfaktors in Abhängigkeit vom Druck. Für ein ideales Gas wird $dZ/dp = 0$ (wegen $Z = 1$ für beliebigen Druck); für ein reales Gas erhält man jedoch aus Gl. (1-18)

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \quad (\text{für } p \rightarrow 0). \quad (1-20a)$$

Dieser Wert wird nicht notwendigerweise null (wie für das ideale Gas), weil B' von null verschieden sein kann, wie in Abb. 1-14 gezeigt ist. Da mehrere physikalische Eigenschaften von solchen Ableitungen abhängen, können wir nicht generell erwarten, dass sich reale Gase bei niedrigem Druck genauso verhalten wie das ideale Gas. Ähnlich erhält man für die Änderung von Z in Abhängigkeit vom molaren Volumen für große Werte von V_m (also bei kleinem Druck)

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \quad \text{bei } V_m \rightarrow \infty \quad (\text{entsprechend } p \rightarrow 0). \quad (1-20b)$$

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) (Abb. 1-16). Bei dieser Temperatur, der **Boyle-Temperatur** T_B , stimmen die Eigenschaften des realen Gases mit idealem Verhalten für $p \rightarrow 0$ überein. Gemäß Gl. (1-20b) hat Z bei $p \rightarrow 0$ die Steigung null für $B = 0$; wir halten also fest, dass bei der Boyle-Temperatur $B = 0$ gilt. Aus Gl. (1-19) folgt dann, dass in einem größeren Druckbereich als bei anderen Temperaturen gilt $pV_m \approx RT_B$, weil das zweite Glied der Entwicklung (B/V_m) gleich null ist und das dritte (C/V_m^2) sowie alle höheren Glieder vernachlässigt werden können. Für Helium ist $T_B = 22.64 \text{ K}$, für Luft ist $T_B = 346.8 \text{ K}$; weitere Werte sind in Tabelle 1-5 angegeben.

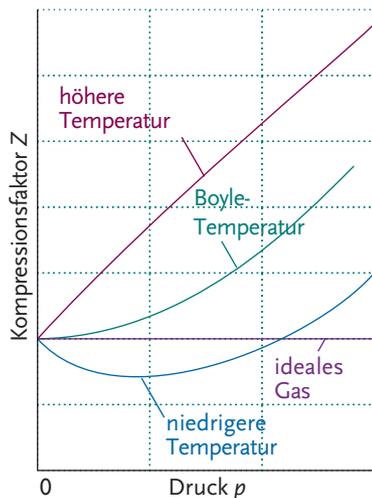


Abb. 1-16 Der Kompressionsfaktor Z nähert sich bei niedrigem Druck grundsätzlich dem Wert 1, aber die Funktion $Z(p)$ kann verschiedene Steigungen besitzen. Für ein ideales Gas erhält man die Steigung null; bei realen Gasen kann sie positiv oder negativ und zudem temperaturabhängig sein. Zur Boyle-Temperatur gehört stets eine Kurve mit der Steigung null, das Verhalten des Gases ist hier über einen relativ großen Zustandsbereich hinweg nahezu ideal.

4) Der Name stammt aus dem Lateinischen: *vires*, Kräfte. Gelegentlich werden die Koeffizienten auch mit B_2, B_3 usw. bezeichnet.

Kurztable 1-5 Kritische Größen von Gasen.*

	$p_{\text{krit}}/\text{MPa}$	$V_{\text{krit}}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_{krit}/K	Z_{krit}	T_{B}/K
Ar	4.86	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	7.39	94.0	304.2	0.274	714.8
He	0.229	57.8	885.2	0.305	322.64
O ₂	5.080	78.0	154.8	0.308	405.9

* Weitere Werte im Tabellenteil am Ende des Buches.

Kondensation

Nun soll das Volumen der Gasprobe, die sich zunächst im Zustand A (Abb. 1-15) befand, bei konstanter Temperatur verringert werden (etwa durch Kolbendruck). In unmittelbarer Nähe von A nimmt der Druck entsprechend dem Boyle'schen Gesetz zu. Signifikante Abweichungen machen sich bemerkbar, wenn das Volumen sich dem Zustand B nähert.

Im 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 auftritt. Zwei Phasen mit genau definierter 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 entgegensetzt, nicht mehr größer. Der Druck, der der Linie CDE – das heißt, dem Vorhandensein von Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht – entspricht, heißt **Dampfdruck** der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur.

Im Punkt E ist die Probe vollständig verflüssigt und der Kolben lässt sich nur unter Aufwendung sehr hohen Drucks bewegen, wie es durch den steilen Anstieg der Kurve links von E nach F wiedergegeben wird.

Kritische Größen

Eine besondere Rolle für die Beschreibung des Zustandes eines Stoffes spielt die Isotherme bei der Temperatur T_{krit} (für CO₂ 304.19 K oder 31.04 °C). Alle Isothermen unterhalb T_{krit} verhalten sich wie 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 der horizontalen Linie (d. h. E und C) in einem einzigen Punkt zusammen, dem kritischen Punkt des Gases; eine Phasentrennung tritt nicht auf. Die Zustandsgrößen am kritischen Punkt heißen **kritische Temperatur** T_{krit} , **kritischer Druck** p_{krit} und **kritisches molares Volumen** $V_{\text{m,krit}}$ oder zusammengefasst **kritische Größen** des Stoffes (Tabelle 1-5).

Bei und über T_{krit} findet man nur eine einzige Phase, die man definitionsgemäß Gas nennt. Das bedeutet: *Oberhalb der kritischen Temperatur* kann man eine Substanz nicht verflüssigen. Flüssigen Sauerstoff beispielsweise kann man bei Temperaturen über $T_{\text{krit}} = 155 \text{ K}$ nicht durch Kompression allein erhalten; man muss dazu die Temperatur erst unter 155 K absenken und dann isotherm komprimieren. 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**.

1.2.2 Die van-der-Waals'sche Gleichung

Nur durch Einsetzen von Zahlenwerten für die Koeffizienten kann man die Virialgleichung eines gegebenen Gases auswerten. Da es nützlicher ist, auf Kosten absoluter Genauigkeit ein allgemeines Bild der Zustände von Gasen zu erhalten, führen

Kurztabelle 1-6 Van-der-Waals-Koeffizienten.*

	$a/(\text{MPa dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	0.1355	3.20
CO ₂	0.3658	4.29
He	0.00376	2.38
Xe	0.4192	5.16

* Weitere Werte im Tabellenteil am Ende des Buches.

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

Die **van-der-Waals'sche Gleichung** lautet

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2. \quad (1-21a)$$

Herleiten wollen wir diese Gleichung in der anschließenden *Begründung*. Eine alternative Schreibweise unter Verwendung des molaren Volumens $V_m = V/n$ lautet

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1-21b)$$

Die Konstanten a und b heißen **van-der-Waals-Koeffizienten**. Sie sind stoffspezifisch, hängen aber nicht von der Temperatur ab (Tabelle 1-6).

Begründung 1-1 Die van-der-Waals'sche 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. (nb entspricht etwa der Summe der Eigenvolumina.) Dies führt zum Ersatz der Zustandsgleichung des idealen Gases, $p = nRT/V$, bei signifikanter Abstoßung durch

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

Der kleinstmögliche Abstand zweier harter Kugeln mit dem Radius r und dem Volumen $V_{\text{Molek.}} = \frac{4}{3}\pi r^3$ beträgt $2r$. Für die Bewegung ist also ein Volumen von $\frac{4}{3}\pi (2r)^3$ oder $8V_{\text{Molek.}}$ oder, pro Molekül gerechnet, von $4V_{\text{Molek.}}$ nicht zugänglich. Folglich ist $b = 4V_{\text{Molek.}} N_A$.

Der Druck hängt sowohl von der Stoßhäufigkeit als auch von der Stoßkraft auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die zwischenmolekulare Anziehung erniedrigt, und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration im Volumen, n/V . Auf diese Weise ist die Druckerniedrigung proportional zum Quadrat dieser Konzentration, man schreibt sie als $-a(n/V)^2$; a ist dabei eine stoffspezifische positive Konstante. Die Kombination der Anziehungs- und Abstoßungseffekte führt zur van-der-Waals'schen Gleichung, wie sie in Gl. (1-21) angegeben ist.

In dieser *Begründung* haben wir die van-der-Waals'sche Gleichung aus ungefähren Annahmen über die Volumina der Moleküle und die Auswirkungen der zwischenmolekularen Wechselwirkungen hergeleitet. Zwar gibt es auch andere Wege, aber unser Ansatz zeigt anschaulich, wie allgemeine Erwägungen zur Form einer Gleichung führen können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass nichts Präzises über die Bedeutung der Koeffizienten a und b ausgesagt wird. Tatsächlich sollte man beide eher als empirische Größen denn als exakt definierte molekulare Eigenschaften behandeln.

Beispiel 1-4 Die Anwendung der van-der-Waals'schen Gleichung zur Bestimmung des molaren Volumens

Man berechne das molare Volumen von CO₂ bei 500 K und 10 MPa unter der Annahme van-der-Waals'schen Verhaltens.

Vorgehen Um Gl. (1-21b) als Ausdruck für das molare Volumen zu schreiben, multiplizieren wir beide Seiten mit $(V_m - b)V_m^2$ und erhalten

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

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 verfügbaren Software.

Antwort Entsprechend Tabelle 1-6 sind $a = 3.658 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ Pa mol}^{-2}$ und $b = 4.29 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$. Die Koeffizienten der Gleichung für V_m ergeben sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} b + RT/p &= 0.459 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ a/p &= 3.658 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 \\ ab/p &= 1.57 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3. \end{aligned}$$

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

$$x^3 - 0.459x^2 + (3.66 \times 10^{-2})x - (1.57 \times 10^{-3}) = 0.$$

Ihre physikalisch sinnvolle Lösung lautet $x = 0.372$, also $V_m = 0.372 \text{ L mol}^{-1}$. Das molare Volumen eines idealen Gases beträgt unter den gegebenen Bedingungen $V_m = 0.416 \text{ L mol}^{-1}$.

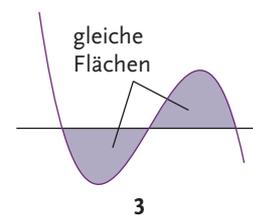
Übung 1-5

Unter der Annahme van-der-Waals'schen Verhaltens soll das molare Volumen von Argon bei 100°C und 10 MPa berechnet werden. [0.302 L mol⁻¹]

Zur Gültigkeit der Gleichung

Wir wollen untersuchen, inwieweit das Verhalten realer Gase durch die van-der-Waals'sche 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'schen 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 Tabelle 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 damit auf theoretischem Wege erhält, mit experimentellen Ergebnissen (Abb. 1-15). Die berechneten Isothermen in Abb. 1-17 und Abb. 1-18 geben die experimentellen Werte recht gut wieder, wenn man von den Oszillationen unterhalb der kritischen Temperatur absieht. 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 so genannte **Maxwell-Konstruktion**, siehe (3)). Durch Anpassung der berechneten Kurve an die experimentellen Daten mittels Regressionsrechnung erhält man die van-der-Waals-Koeffizienten (siehe Tabelle 1-7).



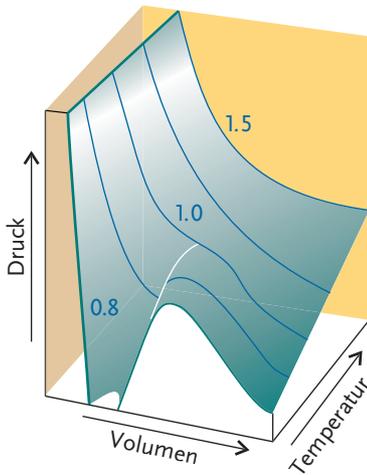


Abb. 1-17 Flächen von Zuständen, die die van-der-Waals'sche Gleichung zulässt. Man vergleiche mit den Flächen in Abb. 1-8.

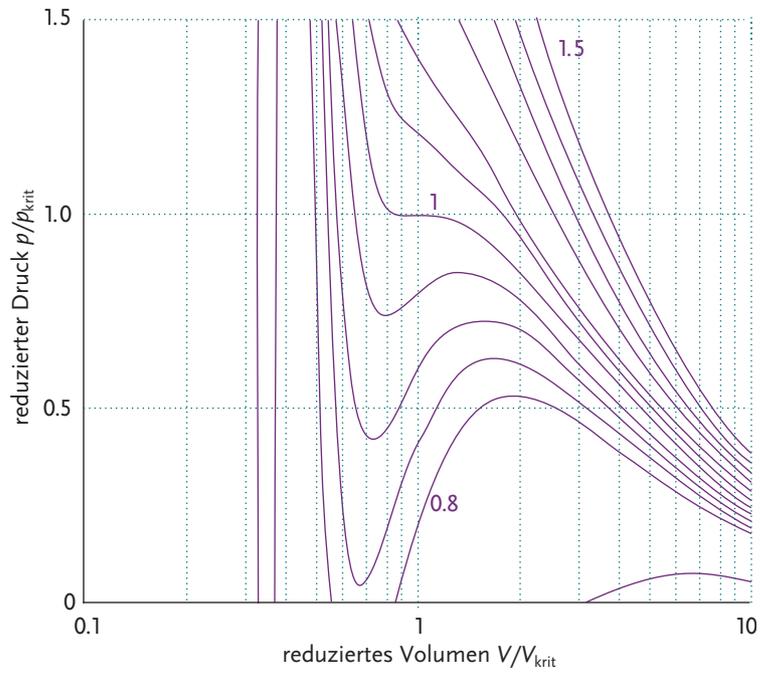


Abb. 1-18 Van-der-Waals-Isothermen für verschiedene Werte von T/T_{krit} ; man vergleiche mit Abb. 1-15. Die van-der-Waals-Schleifen werden in der Regel durch horizontale Linien ersetzt. Für die kritische Isotherme gilt $T/T_{krit} = 1$.

Tabelle 1.7 Ausgewählte Zustandsgleichungen.

	Gleichung	reduzierte Form*	kritische Größen		
			p_{krit}	$V_{m,krit}$	T_{krit}
ideales Gas	$p = \frac{RT}{V_m}$				
Van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{\frac{1}{2}}$
Dieterici	$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

* Reduzierte Größen werden in Abschnitt 1.2.3 definiert.

Die Eigenschaften der Gleichung

Die wichtigsten Eigenschaften der van-der-Waals'schen 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. (1-21b) den zweiten bei weitem 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. (1-21b) 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, so dass 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 (4)). Ein derartiges Verhalten einer Kurve entsteht, wie wir wissen, wenn sowohl die erste als auch die zweite Ableitung null sind. Daher findet man die kritischen Größen durch berechnen und null setzen dieser Ableitungen am kritischen Punkt:

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

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

Die Lösungen sind

$$V_{m,\text{krit}} = 3b, \quad p_{\text{krit}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{krit}} = \frac{8a}{27Rb} \quad (1-22)$$

(mithilfe von Gl. (1-21b) haben wir hier p_{krit} aus V_{krit} und T_{krit} berechnet). 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 mit ihrer Verwendung derselbe **kritische Kompressionsfaktor** Z_{krit} für alle Gase vorausgesagt wird:

$$Z_{\text{krit}} = \frac{p_{\text{krit}} V_{m,\text{krit}}}{R T_{\text{krit}}} = \frac{3}{8}. \quad (1-23)$$

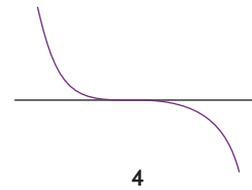
Beim Vergleich mit Tabelle 1-5 sieht man, dass Z_{krit} zwar kleiner als $\frac{3}{8} = 0.375$, aber etwa konstant (0.3) und dass die Abweichung relativ klein ist.

1.2.3 Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Objekte ist es oft nützlich, eine für alle Objekte verwandte fundamentale Größe auszuwählen und diese als Bezugswert für eine relative Skala zu benutzen. 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:

$$p_r = \frac{p}{p_{\text{krit}}}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{\text{krit}}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{krit}}}. \quad (1-24)$$

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 gleicher reduzierter Temperatur und gleichem reduziertem Volumen auch gleichen reduzierten Druck – eine Vermutung, die tatsächlich weitgehend zutrifft. Abb. 1-19 zeigt die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors Z vom reduzierten Druck für verschiedene Gase und verschiedene reduzierte Temperaturen. Der Erfolg der Methode



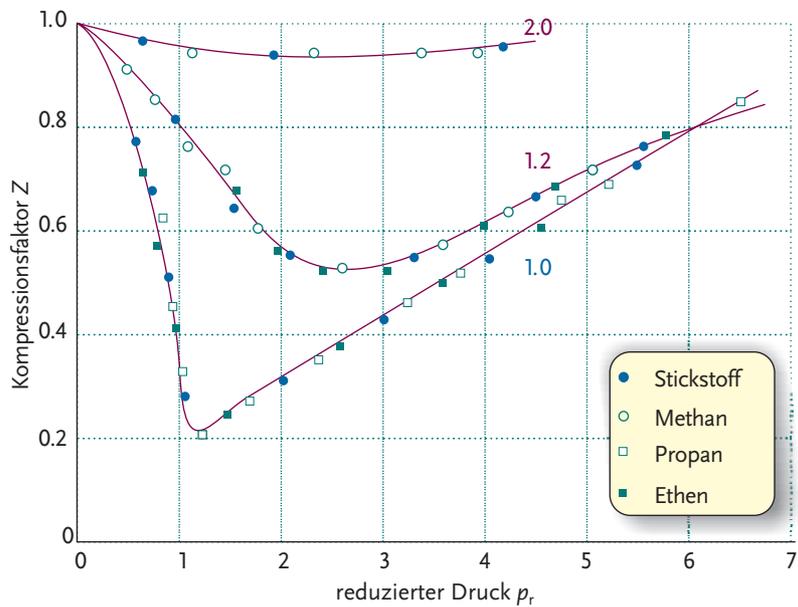


Abb. 1-19 Auftragung der Kompressionsfaktors von vier Gasen aus Abb. 1-14 unter Verwendung von reduzierten Variablen. (Dies ermöglicht die gemeinsame Darstellung der Daten zu jeder reduzierten Temperatur in einem einzigen Diagramm.) Die Kurven sind jeweils mit der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_{krit}$ bezeichnet.

ist deutlich: Man vergleiche Abb. 1-19 mit Abb. 1-14, die ähnliche Daten ohne die Verwendung von reduzierten Variablen darstellt. 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.

Zur Veranschaulichung des Prinzips verwenden wir die van-der-Waals'sche Gleichung. Zunächst formulieren wir Gl. (1-21b) für reduzierte Variablen:

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

Anschließend drücken wir die kritischen Größen durch die Koeffizienten a und b aus (siehe Gl. (1-22)),

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

und stellen etwas um:

$$p_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} . \tag{1-25}$$

Diese Gleichung hat die gleiche äußere Form wie die van-der-Waals'sche 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. 1-18 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'schen Gleichung.

Diesem scheinbaren Erfolg sollte man allerdings nicht zu viel Bedeutung beimessen: Auch andere Zustandsgleichungen entsprechen diesem Prinzip (Tabelle 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. 1-19 im Vergleich zu Abb. 1-14).

Das Wichtigste auf einen Blick

1. Ein Gas ist eine Form der Materie, die jedes Gefäß, in das man sie gibt, vollständig ausfüllt.
2. Eine Zustandsgleichung ist eine Beziehung zwischen Druck, Volumen, Temperatur und Stoffmenge, zum Beispiel: $p = f(T, V, n)$.
3. Der Druck ist gleich der Kraft geteilt durch die Fläche, auf die diese Kraft wirkt. Als Standarddruck bezeichnet man $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa).
4. Mechanisches Gleichgewicht bedeutet, dass auf beiden Seiten einer beweglichen Wand gleiche Drücke herrschen.
5. Die Eigenschaft Temperatur gibt die Richtung des Energieflusses durch eine Wärme leitende, starre Wand an.
6. Eine diathermische Wand ist für Energie in Form von Wärme durchlässig, eine adiabatische Wand nicht.
7. Thermisches Gleichgewicht bedeutet, dass keine Zustandsänderung eintritt, wenn zwei Objekte A und B durch eine diathermische Wand miteinander in Kontakt sind.
8. Der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus: Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht.
9. Die Beziehung zwischen der Celsius- und der Kelvin-Temperaturskala lautet: $T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$. Die Kelvin-Skala heißt auch thermodynamische Temperaturskala.
10. Für ein ideales Gas ist die Gleichung $pV = nRT$ unter allen Bedingungen exakt erfüllt.
11. Das Dalton'sche Gesetz sagt aus: Der Druck einer Mischung von Gasen ist gleich der Summe der Partialdrücke der einzelnen Komponenten.
12. Der Partialdruck eines beliebigen Gases ist definiert als $p_j = x_j p$ mit $x_j = n_j/n$ als Molenbruch des Gases in der Mischung und p als Gesamtdruck der Mischung.
13. Die Zustandsgleichung realer Gase wird durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen beeinflusst. Die tatsächliche Zustandsgleichung gibt man mithilfe von Virialkoeffizienten B, C usw. an. Sie lautet: $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$.
14. Der Dampfdruck ist der Druck einer Gasphase im Gleichgewicht mit der zugehörigen kondensierten Phase.
15. Im kritischen Punkt fallen die Volumina an jedem Ende des horizontalen Teils der Isotherme zusammen. 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 Stoffes.
16. Ein dichtes Fluid, dessen Temperatur und Druck oberhalb der jeweiligen kritischen Werte liegen, nennt man überkritisches Fluid.
17. Die van-der-Waals'sche Gleichung ist eine Näherung für die reale Zustandsgleichung eines Gases, in der die zwischenmolekularen Kräfte durch die Parameter a (Anziehung) und b (Abstoßung) erfasst werden: $p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$.
18. Reduzierte Variable erhält man, indem man eine Zustandsgröße durch die zugehörige kritische Größe teilt.
19. Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände sagt aus: Reale Gase weisen bei Übereinstimmung von reduziertem Volumen und reduzierter Temperatur auch den gleichen reduzierten Druck auf.

Weiterführende Literatur

Zeitschriftenartikel und Bücher

- J.L. Pauley and E.H. Davis, *P-V-T isotherms of real gases: Experimental versus calculated values*. *J. Chem. Educ.* **63**, 466 (1986).
- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases & liquids*. McGraw-Hill, New York (1987).
- M. Ross, Equations of state. In *Encyclopedia of applied physics* (ed. G.L. Trigg), **6**, 291. VCH, New York (1993).
- A. J. Walton, *Three phases of matter*. Oxford University Press (1983).

R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres, an introduction to the chemistry of atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. Oxford University Press (2000).

Datensammlungen und weitere Informationen

- J.H. Dymond and E.B. Smith, *The virial coefficients of pure gases and mixtures*. Oxford University Press (1980).
- A.D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Scientific, Oxford (1997).

Diskussionsfragen

- 1.1 Erklären Sie, wie die Zustandsgleichung des idealen Gases aus der Kombination des Boyle'schen Gesetzes, des Gesetzes von Charles und des Avogadro-Prinzips hervorgeht.
- 1.2 Erklären Sie den Begriff „Partialdruck“. Warum ist das Dalton'sche Gesetz ein Grenzgesetz?
- 1.3 Erläutern Sie die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Kompressionsfaktors und beschreiben Sie, welche Informationen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen in diesen Faktor eingehen.
- 1.4 Welche Bedeutung besitzen die kritischen Konstanten?
- 1.5 Erläutern Sie die Formulierung der van-der-Waals'schen Gleichung. Schlagen Sie eine Begründung für eine der anderen in Tabelle 1-7 aufgeführten Zustandsgleichungen vor.
- 1.6 Wie trägt die van-der-Waals'sche Gleichung dem kritischen Verhalten Rechnung?

Leichte Aufgaben

- A1.1a (a) Können 131 g gasförmiges Xenon in einem Gefäß des Volumens 1.0 L bei 25 °C einen Druck von 20 atm ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? Wenn nicht, wie groß wäre der Druck? (b) Welchen Druck übt das Gas bei Annahme van-der-Waals'schen Verhaltens aus?
- A1.1b (a) Können 25 g gasförmiges Argon in einem Gefäß des Volumens 1.5 L bei 30 °C einen Druck von 2.0 bar ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? Wenn nicht, wie groß wäre der Druck? (b) Welchen Druck übt das Gas bei Annahme van-der-Waals'schen Verhaltens aus?
- A1.2a Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um 2.20 L reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 5.04 bar bzw. 4.65 L. Man berechne den Anfangsdruck des Gases (a) in bar, (b) in atm.
- A1.2b Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um 1.80 L reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 1.97 bar bzw. 2.14 L. Man berechne den Anfangsdruck des Gases (a) in bar, (b) in Torr.
- A1.3a Ein Autoreifen wurde an einem Wintertag, Temperatur –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?
- A1.3b Für eine Probe Wasserstoffgas wurde bei 23 °C ein Druck von 125 kPa gemessen. Wie hoch ist der Druck des Gases bei 11 °C?
- A1.4a 255 mg Neon haben bei 122 K ein Volumen von 3.00 L. Man berechne den Druck des Gases unter Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases.
- A1.4b Ein Hauseigentümer benötigt pro Jahr 4.00×10^3 m³ Erdgas zur Heizung seines Hauses. Angenommen, das Erdgas wäre reines Methan, CH₄, und sein Verhalten wäre unter den gegebenen Bedingungen (1.00 atm und 20 °C) ideal. Wie groß ist dann die Masse des verbrauchten Gases?
- A1.5a Der Luftraum in einer Taucherglocke an Deck eines Bootes hat ein Volumen von 3.0 m³. Wie groß ist dieses Volumen, nachdem die Glocke in eine Tiefe von 50 m hinab gelassen wurde? Die mittlere Dichte von Meerwasser sei 1.025 g cm⁻³, die Wassertemperatur sei überall gleich.
- A1.5b Welchen Druck muss man über der Länge eines 15 cm langen Trinkhalms aufbauen, um eine wasserähnliche Flüssigkeit mit einer Dichte von 1.0 g cm⁻³ trinken zu können?
- A1.6a Ein Manometer bestehe 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. Den Druck bestimmt man aus der Differenz der Flüssigkeitsstände in beiden Schenkeln. Nehmen Sie an, die Manometerflüssigkeit sei Wasser, der äußere Druck betrage 770 Torr und die Flüssigkeitssäule sei im offenen Schenkel 10.0 cm niedriger als in dem Schenkel, der mit der Versuchsanordnung verbunden ist. Wie groß ist der Druck in der Anordnung? (Die Dichte von Wasser bei 25 °C ist gleich 0.997 07 g cm⁻³.)
- A1.6b Wir betrachten das in Aufgabe A1.6a beschriebene Manometer; die Flüssigkeit sei nun Quecksilber. Der äußere Druck betrage 760 Torr und die Flüssigkeitssäule sei im offenen Schenkel 10.0 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 g cm⁻³.)
- A1.7a Um den exakten Wert der Gaskonstante R zu bestimmen, heizt ein Student einen 20.000 L-Behälter, der 0.251 32 g Heliumgas enthält, auf 500 °C auf und misst den Druck mit einem Manometer bei 25 °C; er erhält 206.402 cm Wassersäule. Man berechne daraus den Wert von R . (Die Dichte von Wasser bei 25 °C ist 0.997 07 g cm⁻³, das Manometer wird in Aufgabe A1.6a beschrieben.)
- A1.7b Die folgenden experimentellen Daten wurden für Sauerstoffgas bei 0 °C erhalten. Man berechne daraus Mittelwerte für die Gaskonstante R und die molare Masse von O₂.
- | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| p/atm | 0.750 000 | 0.500 000 | 0.250 000 |
| $V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$ | 29.9649 | 44.8090 | 89.6384 |
| $\rho/(\text{g dm}^{-3})$ | 1.071 44 | 0.714 110 | 0.356 975 |

- A1.8a** Bei 500 °C und 93.2 kPa ist die Dichte von Schwefeldampf 3.710 kg m^{-3} . Wie lautet die chemische Formel des Schwefelmoleküls bei diesen Bedingungen?
- A1.8b** Bei 100 °C und 1.60 kPa ist die Dichte von Phosphordampf 0.6388 kg m^{-3} . Wie lautet die chemische Formel des Phosphormoleküls bei diesen Bedingungen?
- A1.9a** Man berechne 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%. Der Dampfdruck von Wasser bei 27 °C ist 26.74 Torr.
- A1.9b** Man berechne 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%. Der Dampfdruck von Wasser bei 23 °C ist 21.30 Torr.
- A1.10a** Gegeben sei die Dichte von Luft bei 0.987 bar und 27 °C zu 1.146 g L^{-1} . Man berechne den Molenbruch und den Partialdruck von Stickstoff bzw. Sauerstoff unter der Annahme, dass Luft (a) nur aus diesen beiden Gasen besteht oder (b) außerdem 1.0 Molprozent Argon enthält.
- A1.10b** 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. Man berechne (a) das Volumen und (b) den Gesamtdruck des Gemisches.
- A1.11a** Die Dichte einer gasförmigen Verbindung bei 330 K und 20 kPa beträgt 1.23 g L^{-1} . Wie groß ist die Molmasse der Verbindung?
- A1.11b** Zur Bestimmung seiner molaren Masse wurden 250 cm³ 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?
- A1.12a** Die Dichte von Luft bei -85 °C, 0 °C und 100 °C beträgt 1.887 g L^{-1} , 1.294 g L^{-1} bzw. 0.964 g L^{-1} . Aus diesen Daten und unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Charles berechne man den absoluten Nullpunkt der Temperatur in Grad Celsius.
- A1.12b** Eine Gasmenge habe ein Volumen von 20.00 L 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 $0.0741 \text{ L } (^\circ\text{C})^{-1}$. Man berechne allein aus diesen Daten, ohne Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in Grad Celsius.
- A1.13a** Welcher Druck wird von 1.0 mol C_2H_6 bei (i) 273.15 K in 22.414 dm^3 und (ii) 1000 K in 100 cm^3 ausgeübt, wenn das Gas (a) ideales, (b) van-der-Waals'sches Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tabelle 1-6 gegebenen Daten.
- A1.13b** Welcher Druck wird von 1.0 mol H_2S bei (i) 273.15 K in 22.414 dm^3 und (ii) 500 K in 150 cm^3 ausgeübt, wenn das Gas (a) ideales, (b) van-der-Waals'sches Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tabelle 1-6 gegebenen Daten.
- A1.14a** 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.
- A1.14b** 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.
- A1.15a** Das molare Volumen eines Gases bei 250 K und 15 atm ist um 12 % geringer, als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Man bestimme (a) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (b) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?
- A1.15b** Das molare Volumen eines Gases bei 350 K und 12 atm ist um 12 % größer, als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Man bestimme (a) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (b) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?
- A1.16a** Bei einem industriellen Verfahren wird Stickstoff bei konstantem Volumen (1.000 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. Man verwende die van-der-Waals'sche Gleichung zur Bestimmung des Drucks des Gases bei der Prozesstemperatur. Für Stickstoff ist $a = 1.39 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0.0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- A1.16b** 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 (a) idealen Verhaltens, (b) van-der-Waals'schen Verhaltens? Für Sauerstoff ist $a = 1.360 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 3.183 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- A1.17a** In einem Behälter mit einem Volumen von 4.860 L befinden sich 10.0 mol C_2H_6 (g) bei einer Temperatur von 27 °C. Unter welchem Druck steht das Gas (a) nach der Zustandsgleichung des idealen Gases und (b) nach der van-der-Waals-Gleichung? Welchen Wert besitzt der Kompressionsfaktor? Für Ethan ist $a = 5.489 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0.06380 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- A1.17b** Der Kompressionsfaktor Z eines Gases ist bei 300 K und 20 atm gleich 0.86. Man berechne (a) das Volumen von 8.2 mmol des Gases unter diesen Bedingungen, (b) einen Näherungswert des zweiten Virialkoeffizienten B bei 300 K.
- A1.18a** Ein Gefäß des Volumens 22.4 L enthalte 2.0 mol H_2 und 1.0 mol N_2 bei 273.15 K. Man berechne (a) die Molenbrüche beider Anteile, (b) ihre Partialdrücke, (c) den Gesamtdruck.
- A1.18b** Ein Gefäß des Volumens 22.4 L enthalte 1.5 mol H_2 und 2.5 mol N_2 bei 273.15 K. Man berechne (a) die Molenbrüche beider Anteile, (b) ihre Partialdrücke, (c) den Gesamtdruck.
- A1.19a** 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 $T_{\text{krit}} = 190.6 \text{ K}$. Zu bestimmen sind die van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.
- A1.19b** Die kritischen Größen von Ethan sind $p_{\text{krit}} = 48.20 \text{ atm}$, $V_{\text{krit}} = 148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $T_{\text{krit}} = 305.4 \text{ K}$. Zu bestimmen sind die van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.

- A1.20a** Unter Verwendung der van-der-Waals-Koeffizienten von Chlor sollen Näherungswerte berechnet werden für (a) die Boyle-Temperatur von Chlor und (b) den Radius von Chlormolekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt.
- A1.20b** Unter Verwendung der van-der-Waals-Koeffizienten von Schwefelwasserstoff sollen Näherungswerte berechnet werden für (a) die Boyle-Temperatur des Gases und (b) den Radius von H_2S -Molekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt. Gegeben ist $a = 4.484 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ sowie $b = 0.0434 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- A1.21a** Bei welchem Druck und welcher Temperatur befinden sich 1.0 mol (a) NH_3 , (b) Xe, (c) He im gleichen Zustand wie 1.0 mol H_2 bei 1.0 atm und 25 °C?
- A1.21b** Bei welchem Druck und welcher Temperatur befinden sich 1.0 mol (a) H_2S , (b) CO_2 , (c) Ar im gleichen Zustand wie 1.0 mol N_2 bei 1.0 atm und 25 °C?
- A1.22a** 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. Aus diesen Daten soll der van-der-Waals-Koeffizient b berechnet werden. Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?
- A1.22b** 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. Aus diesen Daten soll der van-der-Waals-Koeffizient b berechnet werden. Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?

Schwerere Aufgaben⁵⁾

Rechenaufgaben

- 1.1** 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 L atm bei 0 °N und 40.0 L atm bei 100 °N. Wo liegt der absolute Nullpunkt der Temperaturskala auf dem Neptun (in °N)?
- 1.2** Leiten Sie eine Beziehung zwischen dem Druck p und der Dichte ρ eines idealen Gases der molaren Masse M her. Zeigen Sie anhand einer graphischen Darstellung der gegebenen Daten für Dimethylether bei 25 °C, dass sich das Gas bei niedrigem Druck tatsächlich ideal verhält. Wie 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 |
- 1.3** Das Gesetz von Charles findet man mitunter in folgender Schreibweise: $V = V_0(1 + a\theta)$. Hier ist θ die Celsius-Temperatur, a eine Konstante und V_0 das Volumen der Probe bei 0 °C. Für Stickstoff bei 0 °C wurden folgende Werte von a bestimmt:
- | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| p/Torr | 749.7 | 599.6 | 333.1 | 98.6 |
| $10^3 a/(\text{°C})^{-1}$ | 3.6717 | 3.6697 | 3.6665 | 3.6643 |
- Bestimmen Sie daraus den absoluten Nullpunkt der Temperatur in Grad Celsius.
- 1.4** 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.
- 1.5** 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. (a) Welche Druckänderung wird durch eine Temperaturänderung um 1 K unter diesen Bedingungen hervorgerufen? (b) Welchen Druck liest man bei 100.00 °C ab? (c) Wie groß ist die Druckerhöhung, wenn die Temperatur von diesem Punkt aus um 1 K steigt?
- 1.6** Ein Gefäß mit einem Volumen von 22.4 L enthalte 2.0 mol H_2 und 1.0 mol N_2 bei 273.15 K. Nun soll sich der Wasserstoff mit der erforderlichen Menge Stickstoff vollständig zu NH_3 umsetzen. Berechnen Sie die Partialdrücke der Komponenten und den Gesamtdruck der Mischung nach der Reaktion.
- 1.7** 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'schen 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.

5) Die mit dem Symbol ‡ gekennzeichneten Aufgaben wurden von Charles Trapp, Carmen Giunta und Marshall Cady beigesteuert.

- 1.8 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.
- 1.9 Verwenden Sie die van-der-Waals'sche 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: $T_{\text{krit}} = 126.3 \text{ K}$, $a = 1.390 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.0391 \text{ L mol}^{-1}$.
- 1.10 ‡ Einen Näherungswert für den zweiten Virialkoeffizienten von Methan gibt die Gleichung $B'(T) = a + b e^{-c/T^2}$ 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.
- 1.11 Die Dichte von Wasserdampf bei 327.6 atm und 776.4 K beträgt 133.2 kg m^{-3} . Gegeben seien für Wasser weiterhin $T_{\text{krit}} = 647.4 \text{ K}$, $p_{\text{krit}} = 218.3 \text{ atm}$, $a = 5.464 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0.03049 \text{ L mol}^{-1}$ und $M = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$. Zu berechnen ist (a) das molare Volumen des Wasserdampfes sowie der Kompressionsfaktor (b) aus den gegebenen Daten bzw. (c) aus der Virialentwicklung der van-der-Waals'schen Gleichung.
- 1.12 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 (siehe Tabelle 1-7). Wie groß ist der Radius der Moleküle, wenn man diese als kugelförmig betrachtet?
- 1.13 Bestimmen Sie die Koeffizienten a und b der Dieterici-Zustandsgleichung (Tabelle 1-7) aus den kritischen Größen von Xenon. Welchen Druck übt 1.0 mol Xe aus, wenn es bei 25 °C ein Volumen von 1.0 L besitzt?

Theoretische Aufgaben

- 1.14 Zeigen Sie, dass aus der van-der-Waals'schen Gleichung sowohl $Z < 1$ als auch $Z > 1$ folgen kann. Unter welchen Bedingungen trifft welche der Relationen zu?
- 1.15 Formulieren Sie die van-der-Waals'sche Gleichung als Virialentwicklung in Potenzen von $(1/V_m)$; stellen Sie Beziehungen für B und C in Abhängigkeit von a und b auf. Die benötigte Reihenentwicklung lautet $1/(1-x) = 1 + x + x^2 + \dots$. 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'schen Gleichung erhalten Sie?
- 1.16 ‡ Leiten Sie die Beziehung zwischen den kritischen Größen und den Koeffizienten der Dieterici-Gleichung her. Zeigen Sie, dass $Z_{\text{krit}} = 2e^{-2}$ ist, und schreiben Sie die Dieterici-Gleichung in reduzierter Form auf. Vergleichen Sie die Vor-

hersagen der van-der-Waals'schen und der Dieterici-Gleichung hinsichtlich des kritischen Kompressionsfaktors. Welcher Faktor kommt typischen experimentellen Werten näher?

- 1.17 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.

- 1.18 Die Gln. (1-18) und (1-19) sind Reihenentwicklungen in p bzw. $1/V_m$. Bestimmen Sie daraus die Beziehung zwischen B , C und B' , C' .
- 1.19 Den zweiten Virialkoeffizienten B' kann man aus Messungen der Dichte ρ eines Gases bei verschiedenen Drücken berechnen. Zeigen Sie, dass der Graph von p/ρ als Funktion von p eine Gerade ist, deren Steigung proportional zu B' ist. Berechnen Sie B und B' aus den Daten für Dimethylether bei 25 °C (Aufgabe 1.2).
- 1.20 Die Zustandsgleichung eines Gases sei $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$. Geben Sie die partielle Ableitung $(\partial V/\partial T)_p$ an.
- 1.21 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.
- 1.22 Ein Gas befolge die Zustandsgleichung $p(V - nb) = nRT$; b und R seien Konstanten. Leiten Sie einen Ausdruck für den Kompressionsfaktor her. Wie ist sein Zahlenwert für $V_m = 10b$?
- 1.23 ‡ Lord Rayleigh und Sir Willam Ramsey entdeckten das Element Argon bei ihren Experimenten zur Messung der Dichte des Stickstoffs, dessen molare Masse sie bestimmen wollten. Rayleigh stellte einige Proben Stickstoff durch geeignete chemische Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen her. Ein Glasballon, gefüllt mit solchem „chemischem Stickstoff“, hatte eine Masse von 2.2990 g. Weitere Proben gewann er, indem er Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf aus Raumluft entfernte; unter denselben Bedingungen wie oben wog der Glasballon mit „atmosphärischem Stickstoff“ 2.3102 g (Lord Rayleigh, *Royal Institution Proceedings* 14 (1895) 524). Berechnen Sie mithilfe der (inzwischen bekannten) exakten Molmassen von Stickstoff und Argon den Molenbruch von Argon in der zweiten Probe. Nehmen Sie dazu an, dass es sich bei der ersten Probe um reinen Stickstoff, bei der zweiten hingegen um ein Gemisch aus Stickstoff und Argon handelte.

1.24‡ Auch eine altbekanntes chemisches Element wie Argon ist noch Gegenstand von Forschungsarbeiten. In einem Übersichtsartikel zu den thermodynamischen Eigenschaften des Elements (R. B. Stewart, R. T. Jacobson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** (1989) 639) 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 mithilfe einer Software zur nichtlinearen Kurvenanpassung.

Anwendungsaufgaben

- 1.25 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 SO_2 aus. Wie groß ist das Volumen dieser Gasmenge bei 800 °C und 1.0 atm?
- 1.26 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?
- 1.27 Die barometrische Höhenformel stellt eine Beziehung zwischen dem Druck p eines Gases der molaren Masse M in der Höhe h und seinem Druck p_0 auf Meereshöhe her. Leiten Sie diese Beziehung her! Zeigen Sie dazu, 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 (a) die Druckdifferenz zwischen Boden und Deckel eines Laborgefäßes mit einer Höhe von 15 cm, (b) der äußere Atmosphärendruck in der typischen Reisehöhe eines Flugzeugs (11 km), wenn der Druck in Bodennähe 1.0 atm beträgt?
- 1.28 Mit Fesselballons werden Sonden in die Atmosphäre aufgelassen, die meteorologische Phänomene erkunden und die Zusammensetzung der Lufthülle messen. Wir wollen mithilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases einige technische Details des Ballonflugs näher untersuchen. Unser Ballon sei kugelförmig mit einem Radius von 3.0 m. (a) Welche Stoffmenge H_2 (in Mol) ist erforderlich, um den Ballon auf Meereshöhe bei 25 °C auf einen Innendruck von 1.0 atm aufzupumpen? (b) Welche Masse kann dieser Ballon in Höhe des Meeresspiegels anheben? Die Dichte der Luft beträgt 1.22 kg m⁻³. (c) Welche Nutzlast erhält man, wenn man den Ballon mit Helium statt mit Wasserstoff füllt?
- 1.29‡ Aufgabe 1.28 löst man am einfachsten mithilfe des Archimedischen Prinzips (die Auftriebskraft ist gleich der Differenz zwischen dem Gewicht der verdrängten Luft und dem Gewicht des Ballons). Beweisen Sie das Archimedische Prinzip für die Atmosphäre ausgehend von der barometrischen Höhenformel. *Hinweis:* Wählen Sie eine einfache Form des Ballons, etwa einen geraden Kreiszylinder mit der Grundfläche A und der Höhe h .
- 1.30‡ 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 (a) für die Troposphäre in mittleren Breiten (10 °C, 1.0 atm) und (b) für die Stratosphäre über dem Südpol (200 K, 0.050 atm).