

# 1

## Die Eigenschaften der Gase

Gase sind einfach – hinsichtlich sowohl ihrer Struktur als auch der Beschreibung ihrer Eigenschaften –, aber von enormer Bedeutung. Unser ganzes Leben verbringen wir umgeben von einem Gas, der Luft. Lokale Änderungen der Eigenschaften dieses Gases nennen wir „Wetter“. Wenn wir die Vorgänge in der Atmosphäre der Erde oder anderer Planeten verstehen wollen, müssen wir uns mit Gasen auseinandersetzen. Atmen wir, so findet in der Lunge ein Gasaustausch statt: Zusammensetzung und Temperatur der ein- und ausgeatmeten Luft unterscheiden sich. Gase spielen auch für viele industrielle Prozesse eine bedeutende Rolle, und sowohl die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte als auch die Auslegung der Reaktoren hängen davon ab, inwieweit wir das Verhalten der Gase verstehen und steuern.

### Zustandsgleichungen

Den genauen Zustand einer Substanzprobe können wir durch die Angabe der Werte folgender in der *Einführung* definierten Größen charakterisieren:

- $p$  (der Druck der Probe),
- $V$  (das Volumen der Probe),
- $T$  (die Temperatur der Probe),
- $n$  (die Stoffmenge in der Probe).

Ein überraschender experimenteller Befund besagt: *Die Größen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  und  $n$  sind nicht unabhängig voneinander.* Wir können zum Beispiel nicht willkürlich eine Probe von 0,555 mol Wasser innerhalb eines Volumens von 100 cm<sup>3</sup> in einen Zustand bei 100 kPa und 500 K versetzen. Es wird *experimentell* gefunden, dass ein solcher Zustand nicht existiert. Geben wir Stoffmenge, Volumen und Temperatur vor, so müssen wir einen bestimmten Druck akzeptieren (für den oben angeführten Fall etwa 230 kPa). Das gilt prinzipiell für alle Substanzen, unterschiedlich sind nur die Werte des Drucks, der sich jeweils einstellt, wenn man die drei anderen Größen vorgibt. Wir wollen den experimentellen Befund verallgemeinern: Jede Substanz gehorcht einer **Zustandsgleichung**, einer Gleichung der Form

$$p = f(n, V, T). \quad (1.1)$$

Diese Gleichung besagt, dass der Druck eine Funktion der Stoffmenge, des Volumens und der Temperatur ist. Wenn wir diese drei Größen kennen, dann kann auch der Druck nur einen ganz bestimmten Wert haben.

Die Zustandsgleichungen der meisten Substanzen kennen wir nicht, so dass wir gewöhnlich keinen expliziten Ausdruck für den Druck in Abhängigkeit von den anderen Größen angeben können. Bestimmte Zustandsgleichungen hingegen sind bekannt, insbesondere die Zustandsgleichung eines Gases bei niedrigem Druck, die sich als besonders einfach und sehr nützlich erweist. Sie wird verwendet, um ebenso das Verhalten der Atmosphäre zu beschreiben wie das von gasförmigen Reaktionsprodukten. Ferner dient diese Gleichung zur Lösung von Problemen in der chemischen Verfahrenstechnik. Sogar zur Modellierung des Aufbaus von Sternen kann sie herangezogen werden.

## 1.1

### Die Zustandsgleichung des idealen Gases

Die Zustandsgleichung für Gase bei niedrigem Druck gehörte zu den ersten Ergebnissen der Physikalischen Chemie. Die ursprünglichen Experimente führte Robert Boyle im siebzehnten Jahrhundert durch. Als die Menschen später in diesem Jahrhundert mit der Ballonfahrt begannen, lebte das Interesse an diesen Experimenten wieder auf, denn die neue Technik war nur mit umfangreicheren Kenntnissen über das Verhalten von Gasen bei Änderungen von Druck und Temperatur zu beherrschen. Vergleichbar mit dem technischen Fortschritt auf anderen Gebieten in der heutigen Zeit, regte das Interesse an den Eigenschaften der Gase die Wissenschaftler zu einer Vielzahl weiterer Experimente an.

Die Experimente von Boyle und dessen Nachfolgern führten zur Formulierung der **Zustandsgleichung des idealen Gases**:

$$pV = nRT. \quad (1.2)$$

(Diese Beziehung hat die Form von Gleichung (1.1), wenn wir sie zu  $p = nRT/V$  umformen.) Die **Gaskonstante**  $R$  wird experimentell bestimmt und besitzt für alle Gase den gleichen Wert. Sie kann durch eine Berechnung von  $R = pV/nT$  aus experimentellen Daten für ein Gas bei unterschiedlichen Drücken und eine anschließende Extrapolation der Daten auf  $p = 0$  bestimmt werden. Weiterhin ist die Gaskonstante aus Messungen der Schallgeschwindigkeit (die von  $R$  abhängt) zugänglich. In Tabelle 1.1 ist der Wert für die Gaskonstante in unterschiedlichen Einheiten angegeben.

Die Bezeichnung „Zustandsgleichung des idealen Gases“ drückt aus, dass dieses Gesetz eine Idealisierung der Zustandsgleichungen ist, denen Gase eigentlich gehorchen. Es wird insbesondere gefunden, dass sich das Verhalten aller Gase umso besser durch dieses Gesetz beschreiben lässt, je niedriger der Druck ist. Daher ist Gleichung (1.2) ein Beispiel für ein **Grenzesetz**: Die Näherung wird immer besser, je weiter der Druck abnimmt, und im Grenzfall  $p \rightarrow 0$  wird das Gesetz exakt befolgt.

**Tabelle 1.1.** Die Gaskonstante in verschiedenen Einheiten.

---

$R =$	$8,314\,47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
	$8,314\,47\text{ kPa L K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
	$8,205\,74 \times 10^{-2}\text{ L atm K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
	$62,364\text{ L Torr K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
	$1,987\,21\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

---

Eine hypothetische Substanz, für die Gleichung (1.2) bei *allen* Drücken gültig wäre, wird **ideales Gas** genannt. Ein wirklich existierendes Gas, ein **reales Gas**, verhält sich mehr und mehr wie ein ideales Gas, je weiter der Druck auf null reduziert wird. In der Praxis zeigen die meisten Gase bereits bei normalem Luftdruck auf Höhe des Meeresspiegels ( $p \approx 100\text{ kPa}$ ) ein nahezu ideales Verhalten. Sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, werden wir innerhalb dieses Buchs alle Gase als ideal betrachten. Das nichtideale Verhalten realer Gase kann auf Anziehungen und Abstoßungen zwischen den Molekülen zurückgeführt werden (siehe Kapitel 17), die es in einem idealen Gas nicht gibt.

Die Zustandsgleichung des idealen Gases vereinigt drei Beziehungen, die eine gegenseitige Abhängigkeit von jeweils zwei der vier Größen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  und  $n$  angeben. Die erste Gleichung, das **Boyle'sche Gesetz**, beschreibt den Zusammenhang zwischen  $p$  und  $V$ :

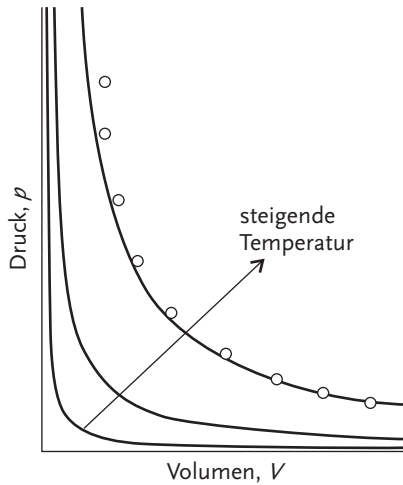
*Bei konstanter Temperatur und Stoffmenge ist der Druck eines Gases umgekehrt proportional zu dessen Volumen.*

In mathematischer Schreibweise lautet das

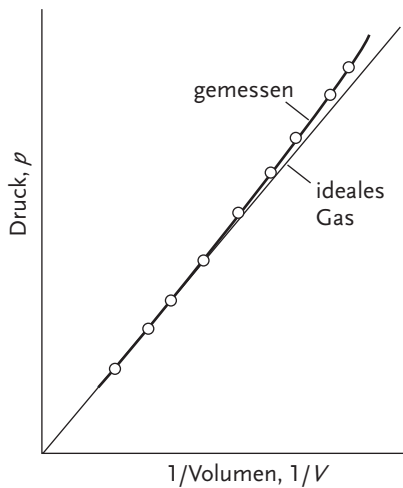
*Boyle'sche Gesetz: Bei konstantem  $T$  und  $n$  gilt  $p \propto \frac{1}{V}$ .*

Wir können sehr einfach nachweisen, dass Gleichung (1.2) mit dem Boyle'schen Gesetz vereinbar ist. Dazu behandeln wir  $n$  und  $T$  als Konstanten. Dann ergibt sich für  $pV$  auch ein konstanter Wert, so dass  $p \propto 1/V$  ist. Das Boyle'sche Gesetz besagt, dass sich der Druck eines Gases verdoppelt, wenn es bei konstanter Temperatur und Stoffmenge auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens komprimiert wird. Abbildung 1.1 veranschaulicht das Boyle'sche Gesetz in Form eines Diagramms. Aufgetragen sind experimentell bestimmte Werte des Drucks als Funktion des Volumens bei verschiedenen Temperaturen ( $n$  wird festgehalten) und die jeweils vom Boyle'schen Gesetz vorhergesagten Kurven. Jede einzelne Kurve ist eine **Isotherme**, denn sie gibt die Änderung einer Größe (in diesem Fall des Drucks) bei einer einzelnen konstanten Temperatur an. Diesem Diagramm ist nicht ohne weiteres anzusehen, ob das Boyle'sche Gesetz für den gesamten Druckbereich gültig ist. Tragen wir hingegen  $p$  als Funktion von  $1/V$  auf, erhalten wir gerade Linien, so wie wir es auf Grund des Boyle'schen Gesetzes auch erwarten würden (Abb. 1.2).

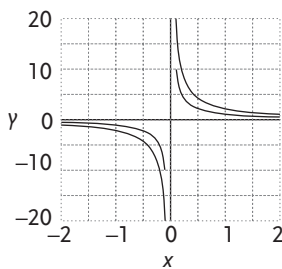
**Hinweis** Es ist gewöhnlich besonders einfach, eine Beziehung zu überprüfen, wenn man die experimentellen Daten so aufträgt, dass sich eine Gerade ergeben sollte.



**Abbildung 1.1.** Das Volumen eines gasförmigen Stoffs nimmt mit steigendem Druck ab. Bei konstanter Temperatur entspricht der Verlauf des Drucks in Abhängigkeit vom Volumen einer Hyperbel, wenn das Verhalten des Gases durch das Boyle'sche Gesetz beschrieben wird. Jede Kurve stellt den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen bei einer einzelnen Temperatur dar und wird daher Isotherme genannt.

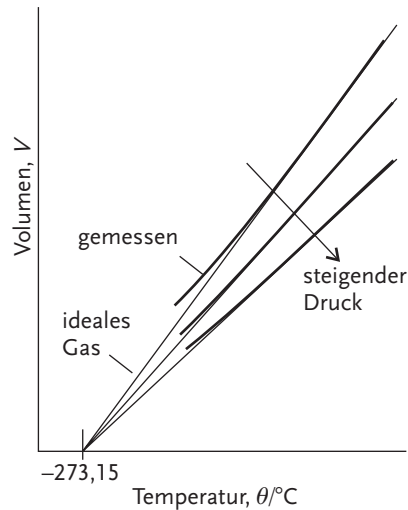


**Abbildung 1.2.** Die Gültigkeit des Boyle'schen Gesetzes kann in einfacher Weise durch eine Auftragung des Drucks als Funktion von  $1/V$  bei konstanter Temperatur überprüft werden. Ist das Boyle'sche Gesetz erfüllt, so ergibt sich eine Gerade. Die dünne Linie veranschaulicht das Verhalten des idealen Gases: Der Zusammenhang zwischen  $p$  und  $1/V$  wird über den gesamten Druckbereich durch eine Gerade wiedergegeben. Die dicke Linie verbindet die für ein reales Gas experimentell bestimmten Messdaten (offene Kreise). Die bei höheren Drücken vorhandene Abweichung zwischen idealem und realem Verhalten verschwindet zusehends, wenn der Druck verringert wird. Bei hinreichend kleinen Drücken bzw. großen Volumina liegen die Messdaten auf der dünnen Geraden, denn das Verhalten realer Gase wird dann vom Boyle'schen Gesetz richtig wiedergegeben.



**Kommentar** Bei den Isothermen handelt es sich um *Hyperbeln*, das heißt um Graphen von Funktionen des Typs  $xy = \text{Konstante}$  beziehungsweise  $y = \text{Konstante}/x$ . Die folgende Abbildung zeigt die Graphen der Funktionen  $xy = 1$  und  $xy = 2$  für positive und negative Werte von  $x$  und  $y$ .

**Abbildung 1.3.** Das Charles'sche Gesetz und seine Bedeutung: Der Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur eines Gases ist bei konstantem Druck linear. Das Verhalten realer Gase (dicke Linien) wird in bestimmten Bereichen sehr gut durch das Charles'sche Gesetz beschrieben: Dort kommen die dicken Linien mit den für das ideale Gas erhaltenen dünnen Linien zur Deckung. Bei entsprechender Extrapolation ( $V = 0$ ) ergeben sich für alle Geraden Schnittpunkte mit der  $\theta$ -Achse bei einer Celsius-Temperatur von  $-273,15^\circ\text{C}$ . Diese Temperatur sollte demnach die tiefste sein, auf die ein Körper abgekühlt werden kann.



Die zweite Gleichung, das **Charles'sche Gesetz**, beschreibt den Zusammenhang zwischen  $V$  und  $T$ :

*Bei konstantem Druck und konstanter Stoffmenge ändert sich das Volumen eines Gases linear mit der Temperatur.*

In mathematischer Schreibweise lautet das

*Charles'sche Gesetz: Bei konstantem  $p$  und  $n$  gilt  $V = A + B\theta$ .*

Hierbei ist  $\theta$  die Temperatur auf der Celsius-Skala;  $A$  und  $B$  sind Konstanten, die von der Stoffmenge und dem Druck des Gases abhängen. Abbildung 1.3 zeigt den typischen Verlauf eines Graphen des Volumens als Funktion der Temperatur für eine Reihe von Gasen bei verschiedenen Drücken. Das Diagramm bestätigt, dass sich das Volumen bei niedrigen Drücken und nicht allzu niedrigen Temperaturen linear mit der Celsius-Temperatur ändert. Wir wollen auf den Grenzfall  $V \rightarrow 0$  extrapolieren. Dazu legen wir Geraden durch die linearen Bereiche des experimentell beobachteten Zusammenhangs zwischen  $V$  und  $\theta$  und verlängern sie so, dass sie die  $\theta$ -Achse des Diagramms schneiden. Wir erhalten auf diesem Weg die Temperatur  $\theta = -273,15^\circ\text{C}$  unabhängig von der Zusammensetzung des Gases, denn alle Geraden schneiden die  $\theta$ -Achse stets im gleichen Punkt. Da das Volumen nicht negativ werden kann, muss diese Temperatur dem **absoluten Nullpunkt** entsprechen. Es ist unmöglich, einen Gegenstand auf eine Temperatur unterhalb dieses Werts abzukühlen. Die Kelvin-Skala ordnet dem absoluten Nullpunkt der Temperatur in der Tat den Wert  $T = 0$  zu. Wenn wir die Celsius-Temperatur  $\theta$  durch die Kelvin-Temperatur  $T$  ersetzen, ergibt sich eine einfachere Form für das

*Charles'sche Gesetz: Bei konstantem  $p$  und  $n$  gilt  $V \propto T$ .*

Somit führt bei konstantem Druck eine Verdopplung der Temperatur auf der Kelvin-Skala (beispielsweise von 300 K auf 600 K, entsprechend einer Erhöhung von  $27^\circ\text{C}$  auf  $327^\circ\text{C}$ ) zu einer Verdopplung des Volumens. Nun können wir überprü-

fen, ob Gleichung (1.2) mit dem Charles'schen Gesetz vereinbar ist. Hierzu formen wir Gleichung (1.2) zunächst in  $V = nRT/p$  um. Wenn nun sowohl die Stoffmenge  $n$  als auch der Druck  $p$  konstant sind, gilt tatsächlich:  $V \propto T$ .

Die dritte Gleichung, das **Avogadro'sche Prinzip**, gibt den Zusammenhang zwischen  $V$  und  $n$  an:

*Bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck enthalten gleiche Volumina eines Gases die gleiche Anzahl Moleküle.*

Das bedeutet, dass 1,00 L Sauerstoff bei 100 kPa und 300 K genauso viele Moleküle enthält wie 1,00 L Kohlendioxid oder 1,00 L eines beliebig anderen Gases bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Dieses Prinzip impliziert, dass sich das Volumen einer Probe verdoppelt, wenn wir die Anzahl der Moleküle verdoppeln, Temperatur und Druck jedoch konstant halten. Daher können wir auch schreiben:

*Avogadro'sches Prinzip: Bei konstantem  $p$  und  $T$  gilt  $V \propto n$ .*

Dieses Ergebnis kann in einfacher Weise aus Gleichung (1.2) abgeleitet werden, wenn wir  $p$  und  $T$  als Konstanten behandeln. Avogadros Hypothese ist in der Tat eher ein Prinzip als ein Gesetz, denn es wurde nicht aus experimentellen Befunden abgeleitet, sondern basiert auf der Modellvorstellung eines Gases als Ansammlung einer Vielzahl von Molekülen.

Das **Molvolumen**  $V_m$  einer beliebigen Substanz (nicht nur eines Gases) entspricht dem Volumen, das von einem Mol dieser Substanz eingenommen wird, also dem Quotienten aus dem Probenvolumen und der in der Probe enthaltenen Stoffmenge an Atomen, Molekülen oder Formeleinheiten:

$$\text{Molvolumen} = \frac{\text{Volumen der Probe}}{\text{Stoffmenge}}, \quad V_m = \frac{V}{n}. \quad (1.3)$$

Wenn für das Volumen die Einheit Liter und für die Stoffmenge die Einheit Mol verwendet werden, dann hat das Molvolumen die Einheit Liter pro Mol ( $\text{L mol}^{-1}$ ). Das Avogadro'sche Prinzip besagt, dass die Molvolumina aller Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck übereinstimmen sollten. Die Werte in Tabelle 1.2 zeigen, dass diese Folgerung für die meisten Gase unter normalen Bedingungen (normaler Luftdruck von etwa 100 kPa und Raumtemperatur) annähernd zutrifft.

**Tabelle 1.2.** Molvolumina von Gasen bei Standardtemperatur und Standarddruck (298,15 K und 1 bar).

Gas	$V_m / (\text{L mol}^{-1})$
ideales Gas	24,7896*
Ammoniak	24,8
Argon	24,4
Kohlendioxid	24,6
Stickstoff	24,8
Sauerstoff	24,8
Wasserstoff	24,8
Helium	24,8

\*  $V_m = 22,4140 \text{ L mol}^{-1}$  bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  und 1 atm (STP)

**Exkurs 1.1 Die Gasgesetze und das Wetter**

Die Atmosphäre ist die mit Abstand größte Gasmenge, die uns zugänglich ist. Alle Bestandteile dieser Gasmischung sind in der Tabelle aufgeführt. Ihre Zusammensetzung wird innerhalb gewisser Grenzen durch Diffusion und Konvektion in Form von Winden (insbesondere von *Wirbeln*, also lokale Turbulenzen) konstant gehalten. Druck und Temperatur hingegen hängen von der Höhe und von regionalen Einflüssen ab. Dies gilt besonders für die Troposphäre (die „Wetterschicht“), die unterste Schicht der Erdatmosphäre mit einer Höhe von etwa 11 km.

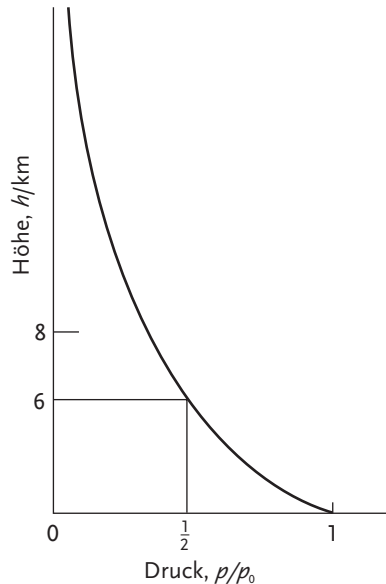
Zusammensetzung der Erdatmosphäre

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

Von allen Bestandteilen der Atmosphäre schwankt der Anteil des Wasserdampf am stärksten. Der Wasserdampf verursacht nicht nur die Luftfeuchtigkeit, er *verringert* auch die Dichte der Luft bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck. Dieser Sachverhalt ergibt sich in einfacher Weise aus dem Avogadro'schen Prinzip. Die Zahl der Moleküle in 1 m<sup>3</sup> Luft ist unabhängig vom Wassergehalt. Da Wasser jedoch eine geringere Molmasse ( $18 \text{ g mol}^{-1}$ ) besitzt als die anderen Hauptbestandteile der Luft (im Mittel  $29 \text{ g mol}^{-1}$ ), ist die Dichte von feuchter Luft geringer als die Dichte von trockener Luft.

Druck und Temperatur nehmen mit zunehmender Höhe ab. Auf Höhe des Meeresspiegels beträgt die Temperatur im Durchschnitt 15 °C, in 11 km Höhe beim Übergang zur nächsthöheren Schicht der Atmosphäre, der Tropopause, ist sie bereits auf  $-57 \text{ °C}$  gefallen. Wird die Temperatur in Kelvin angegeben, fällt diese Temperaturänderung weniger auf. Die Temperatur liegt zwischen 288 K und 216 K, ihr Mittelwert beträgt 268 K. Wenn wir annehmen, dass über die gesamte Höhe der Troposphäre diese mittlere Temperatur herrscht, dann besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Druck  $p$  und der Höhe  $h$ :

1. Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe gemäß der barometrischen Höhenformel.



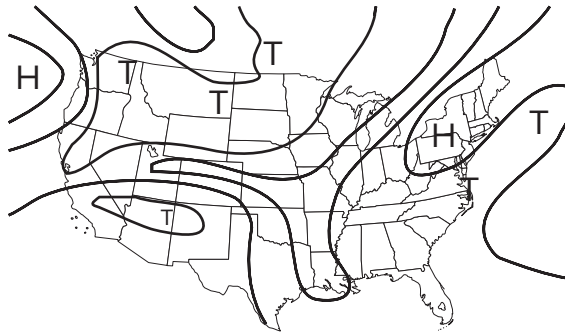
$$p = p_0 e^{-h/H}.$$

Diese Gleichung wird *barometrische Höhenformel* genannt.  $p_0$  bezeichnet den Druck auf Höhe des Meeresspiegels.  $H$  ist eine Konstante, die mit der mittleren Molmasse  $M$  und der durchschnittlichen Temperatur  $T$  über die Beziehung  $H = RT/Mg$  zusammenhängt. Der Wert von  $H$  beträgt ungefähr 8 km. Die erste Abbildung dieses Exkurses zeigt, wie der Luftdruck gemäß der barometrischen Höhenformel mit steigender Höhe abnimmt. Der Kurvenverlauf gibt die wirklichen Druckverhältnisse in der Atmosphäre recht gut wieder, selbst in Regionen deutlich oberhalb der Troposphäre. Die barometrische Höhenformel besagt, dass Druck und Dichte der Luft in einer Höhe  $h = H \ln(2)$  (etwa 6 km) halb so groß wie auf Höhe des Meeresspiegels sind.

Regionale Veränderungen von Druck, Temperatur und Zusammensetzung in der Troposphäre bestimmen unser „Wetter“. Wir wollen im Folgenden einige typische Vorgänge betrachten, die zu diesen Änderungen beitragen. Heiße Luft hat bei gleichem Druck eine geringere Dichte als kalte Luft und steigt deshalb nach oben. Mit zunehmender Höhe nimmt der Druck ab und die Luft expandiert adiabatisch (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung), so dass ihre Temperatur sinkt (siehe Abschnitt 1.14). Da kalte Luft nicht so viel Wasser aufnehmen kann wie warme Luft, entstehen aus der überschüssigen Luftfeuchtigkeit Wolken. Eine starke Bewölkung kann also mit aufsteigender Luft, ein klarer Himmel oftmals mit absteigender Luft erklärt werden.

Luftbewegungen in großer Höhe können dazu führen, dass die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeneinheit in manchen Regionen über den durchschnittlichen Wert steigt, in anderen dafür unter diesen Wert fällt. Auf diese Weise entstehen Hochdruckgebiete („Hochs“ oder Antizyklonen) und Tiefdruckgebiete

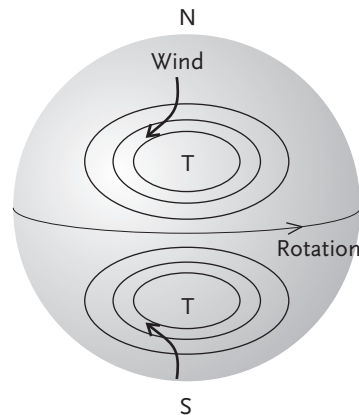




2. Typische Wetterkarte am Beispiel des Festlands der Vereinigten Staaten von Amerika vom 14. Juli 1999. Hoch- und Tiefdruckgebiete sind mit den Buchstaben H und T gekennzeichnet.

(„Tiefs“ oder Zyklonen). Auf einer typischen Wetterkarte (siehe Abbildung 2) werden die entsprechenden Gebiete mit den Buchstaben H und T bezeichnet. Die eingezeichneten Linien verbinden Orte, an denen der gleiche Druck herrscht, und werden *Isobaren* genannt. Der Druckunterschied zwischen benachbarten Isobaren beträgt jeweils 4 mbar (400 Pa, ungefähr 3 Torr). Die Regionen der Erde, in denen wir bevorzugt Hoch- oder Tiefdruckgebiete vorfinden, heißen *Hochdruckgürtel* bzw. *Tiefdruckrinnen*.

In der Meteorologie wird die vertikale Bewegung größerer Luftmassen als *Konvektion* bezeichnet. Horizontale Druckunterschiede verursachen Luftströme, die wir *Winde* nennen. Auf Grund der Rotation der Erde von Westen nach Osten werden Winde auf der nördlichen Erdhalbkugel nach rechts, auf der südlichen Erdhalbkugel hingegen nach links abgelenkt. In großer Höhe bewegen Winde sich nahezu parallel zu den Isobaren. Die Tiefdruckgebiete liegen auf der Nordhalbkugel links, auf der Südhalbkugel rechts der Windrichtung (siehe Abbildung 3). Nahe der Erdoberfläche sind die Windgeschwindigkeiten geringer. Daher verläuft die Windrichtung dort senkrecht zu den Isobaren vom Hoch- zum Tiefdruckgebiet. Die unterschiedlichen Windrichtungen führen dazu, dass die Luft auf der nördlichen Hemisphäre spiralförmig im Uhrzeigersinn aus einem Hoch heraus und gegen den Uhrzeigersinn in ein Tief hinein strömt.



3. Horizontale Strömungsrichtung der Luft relativ zu einem Tiefdruckgebiet auf der nördlichen und auf der südlichen Erdhalbkugel.

Der Gasverlust von Hochdruckgebieten durch Winde wird ausgeglichen, indem Luft in großer Höhe nachströmt und anschließend nach unten absinkt. Wir wissen bereits, dass dieser Vorgang für die Abnahme der Bewölkung bis hin zu einem wolkenlosen Himmel verantwortlich ist. Ferner nehmen Dichte und Temperatur der Luft mit abnehmender Höhe zu. Aus diesem Grund sind Hochdruckgebiete mit hohen Temperaturen auf der Erdoberfläche verbunden. Im Winter kann es passieren, dass die kalte Luft nahe der Erdoberfläche ein komplettes Absinken der Luft aus großer Höhe verhindert. Dann befindet sich eine warme Luftschicht über einer kalten Luftschicht. Wir sprechen in so einem Fall von einer *Inversionslage*. Auch an Orten mit einer besonderen geographischen Lage wie beispielsweise Los Angeles ist ein Luftaustausch unter Umständen nur eingeschränkt möglich. Dies kann zu einer Zunahme der Konzentration photochemischer Schadstoffe, auch *Smog* genannt, in der kalten Luftschicht führen. Ein weniger dramatisches Anzeichen für eine Inversionslage ist das verstärkte Auftreten von Dunst bzw. Nebel, insbesondere vom trockenen Dunst, der hauptsächlich in Industriegebieten durch Luftverunreinigungen wie Staub oder Ruß verursacht wird. Aber auch die natürliche Vegetation kann durch Transpirationsprodukte der Pflanzen (zum Beispiel Aerosole aus Terpenen) Dunst hervorrufen. Hierbei werden Partikel an die Luft abgegeben, die bevorzugt blaues Licht streuen, so dass ein Betrachter aus größerer Entfernung ganze Landstriche als blau wahrnimmt. Diesem Sachverhalt verdanken die „Blue Mountains“ überall auf der Welt ihren Namen. Man findet sie beispielsweise in New South Wales im Osten Australiens als Teil der Great Dividing Range, auf Jamaika sowie in den US-amerikanischen Bundesstaaten Oregon und Washington. Die Vegetation besteht jeweils zum größten Teil aus Eukalyptusbäumen, Baumfarnen sowie Pinien und Fichten. Ein weiteres Beispiel sind die blauen Gebirgskämme der Appalachen.

**Aufgabe 1:** Wetterballons werden auch heute noch eingesetzt, um Informationen über die Atmosphäre und das Wetter zu erhalten. Im Jahr 1782 ließ Jacques Charles einen mit Wasserstoff gefüllten Ballon von Paris aus 25 km weit in die französische Landschaft fliegen. Wie groß ist die Dichte von Wasserstoff relativ zur Dichte der Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck? Welche Nutzlast kann von einem Ballon mit 10 kg Wasserstoff transportiert werden, wenn die Eigenmasse des Ballons vernachlässigt wird?

**Aufgabe 2:** Die Verschmutzung der Atmosphäre ist ein Problem, das in den letzten Jahren sehr viel Aufmerksamkeit erregt hat. Nun sind aber nicht alle Schadstoffe industriellen Ursprungs. Vulkanische Aktivitäten sind eine nicht zu vernachlässigende Quelle für Luftschadstoffe. Der Vulkan Kilauea auf Hawaii zum Beispiel emittiert 200 bis 300 t Schwefeldioxidgas pro Tag (1 t = 1000 kg). Wie groß ist das Volumen des täglich ausgestoßenen Gases, wenn es bei einer Temperatur von 800 °C und einem Druck von 1,0 atm abgegeben wird?

## 1.2

**Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases**

Im Anschluss werden wir drei grundlegende Anwendungen der Zustandsgleichung des idealen Gases (Gleichung (1.2)) besprechen:

1. die Berechnung des Drucks eines Gases bei gegebenen Werten für Temperatur, Stoffmenge und Volumen.
2. die Berechnung von Druckänderungen als Folge einer Änderung der Bedingungen.
3. die Berechnung des Molvolumens eines idealen Gases unter beliebigen Bedingungen.

Berechnungen dieser Art sind die Grundlage für weitergehende Überlegungen. Meteorologen beispielsweise stellen solche Überlegungen an, um die Änderungen in der Atmosphäre zu verstehen, die wir Wetter nennen (siehe Exkurs 1.1).

■ **Beispiel 1.1** *Berechnung eines Gasdrucks*

Bestimmte Bakterien, die in den Wurzeln mancher Hülsenfrüchte leben, können den Stickstoff aus der Atmosphäre in eine für Pflanzen verwertbare Form umwandeln. Ein Chemiker, der dieses Phänomen untersucht, benötigt den Druck in Kilopascal, der von 1,25 g gasförmigem Stickstoff in einem Glaskolben mit einem Volumen von 250 mL bei 20 °C hervorgerufen wird.

**Vorgehensweise** Wir müssen Gleichung (1.2) so umformen, dass wir für die unbekannte Größe (den Druck  $p$ ) einen Ausdruck erhalten, in den wir die bekannten Werte einsetzen können:

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

Um diesen Ausdruck anwenden zu können, benötigen wir die Stoffmenge an Stickstoffmolekülen (in mol), die wir aus der angegebenen Masse und der Molmasse über den Zusammenhang  $n = m/M$  erhalten. Weiterhin müssen wir die Temperatur in Kelvin umrechnen, indem wir 273,15 zur Celsius-Temperatur addieren. Ein bezüglich der Einheiten von Druck und Volumen (kPa bzw. L) geeigneter Wert von  $R$  kann Tabelle 1.1 entnommen werden.

**Lösung** Die Stoffmenge an  $N_2$ -Molekülen (Molmasse 28,02 g mol<sup>-1</sup>) beträgt

$$n_{N_2} = \frac{m}{M_{N_2}} = \frac{1,25 \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1,25}{28,02} \text{ mol}.$$

Die Temperatur der Probe ist

$$T / \text{K} = 20 + 273,15.$$

Somit ergibt sich der Druck gemäß  $p = nRT/V$  zu

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{\overbrace{(1,25/28,02) \text{ mol}}^n \times \overbrace{(8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}^R \times \overbrace{(20 + 273,15) \text{ K}}^{T = 293 \text{ K}}}{\underbrace{250 \times 10^{-6} \text{ m}^3}_{250 \text{ mL}}} \\
 &= \frac{(1,25/28,02) \times 8,31447 \times 293,15 \text{ J}}{2,50 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\
 &= 4,35 \times 10^5 \text{ Pa} = 435 \text{ kPa}.
 \end{aligned}$$

Wir haben hier die Beziehungen  $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa m}^3$  und  $1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}$  verwendet. Beachten Sie, dass sich auch Einheiten wie gewöhnliche Zahlen herauskürzen.

**Hinweis** Es ist sinnvoll, die Berechnung des Zahlenwerts erst ganz am Ende durchzuführen, und zwar in einem einzigen Schritt. Auf diese Weise werden Rundungsfehler vermieden.

### ■ Übung 1.1

Berechnen Sie den Druck, den Kohlendioxidgas mit einer Masse von 1,22 g in einem Glaskolben mit einem Volumen von 500 mL bei 37 °C erzeugt.

[Antwort: 143 kPa]

In manchen Fällen kennen wir den Druck eines Gases unter bestimmten Bedingungen und sollen nun den Druck der gleichen Probe unter anderen Bedingungen angeben. Dazu wenden wir die Zustandsgleichung des idealen Gases wie folgt an. Wenn Anfangsdruck, Anfangstemperatur und Anfangsvolumen durch  $p_1$ ,  $T_1$  und  $V_1$  gegeben sind, dann folgt nach einer Division durch die Temperatur auf beiden Seiten von Gleichung (1.2)

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = nR.$$

Wenn wir jetzt eine neue Temperatur  $T_2$  und ein neues Volumen  $V_2$  vorgeben, ergibt sich mit  $p_2$  auch ein neuer Druck. Nun schreiben wir Gleichung (1.2) in der Form

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = nR.$$

Da  $R$  eine Konstante ist und sich die Stoffmenge des Gases nicht geändert hat, stimmen die Werte von  $nR$  auf der rechten Seite beider Gleichungen überein. Deshalb können wir beide Gleichungen zu einer einzigen Gleichung zusammenfassen:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (1.4)$$

Wir können diesen Ausdruck umformen, um eine unbekannte Größe (beispielsweise  $p_2$ ) aus den bekannten Größen zu berechnen.

### ■ Übung 1.2

Das Volumen einer Gasprobe beträgt bei 25 °C und 10,0 kPa 15 mL. Wie groß ist das Volumen dieser Probe bei 1000 °C und 150,0 kPa?

[Antwort: 4,3 mL]

Wir wollen nun aus der Zustandsgleichung des idealen Gases einen Ausdruck ableiten, mit dem wir das Molvolumen eines idealen Gases bei beliebigen Werten für Druck und Temperatur berechnen können. Gleichung (1.3) gibt den Zusammenhang zwischen Volumen und Molvolumen einer Substanz an. Gleichung (1.2), umgeformt zu  $V = nRT/p$ , verknüpft das Volumen eines Gases mit dessen Druck und Temperatur. Eine Kombination beider Gleichungen liefert

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{nRT/p}{n} = \frac{RT}{p}. \quad (1.5)$$

Mit diesem Ausdruck können wir das Molvolumen eines beliebigen (idealen) Gases aus dessen Druck und Temperatur bestimmen. Außerdem zeigt Gleichung (1.5), dass alle Gase bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck das gleiche Molvolumen haben, wenn sie sich ideal verhalten.

Ein sehr großer Teil physikalisch-chemischer Stoffdaten wird in der Literatur – zum Beispiel in Tabellenwerken – für einen bestimmten Satz von Standardbedingungen angegeben. Einer dieser Standardzustände ist durch eine **Standardtemperatur** von 25 °C (genauer 298,15 K) und einen **Standarddruck** von genau 1 bar (100 kPa) definiert. Im Englischen wird dieser Zustand mit SATP („standard ambient temperature and pressure“) abgekürzt. Der Standarddruck wird mit dem Symbol  $p^\ominus$  gekennzeichnet,  $p^\ominus$  ist exakt gleich 1 bar. Das Molvolumen eines idealen Gases beträgt unter diesen Bedingungen  $24,79 \text{ L mol}^{-1}$ , was durch Einsetzen von Standardtemperatur und -druck in Gleichung (1.5) einfach nachzuprüfen ist. Ein früher verwendeter Standardzustand ist durch eine Temperatur von 0 °C und einen Druck von 1 atm gekennzeichnet und wird im Englischen mit STP („standard temperature and pressure“) abgekürzt. Man findet in der älteren Literatur noch Daten, die für diesen Zustand tabelliert sind. Das Molvolumen eines idealen Gases beträgt bei diesen Werten von Druck und Temperatur  $22,41 \text{ L mol}^{-1}$ .

## 1.3

### Mischungen von Gasen: Der Partialdruck

Wissenschaftler befassen sich oft mit Gasmischungen, beispielsweise, wenn sie sich in der Meteorologie Gedanken über die Eigenschaften der Atmosphäre machen, in der Medizin die Zusammensetzung der ausgeatmeten Luft analysieren oder in der industriellen Synthese von Ammoniak das Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff optimieren. Sie müssen in der Lage sein, den Beitrag jeder einzelnen Komponente der Gasmischung zum Gesamtdruck zu bestimmen.

Im frühen neunzehnten Jahrhundert leitete John Dalton aus einer Reihe von Experimenten einen Zusammenhang ab, den wir als das **Dalton'sche Gesetz** kennen:

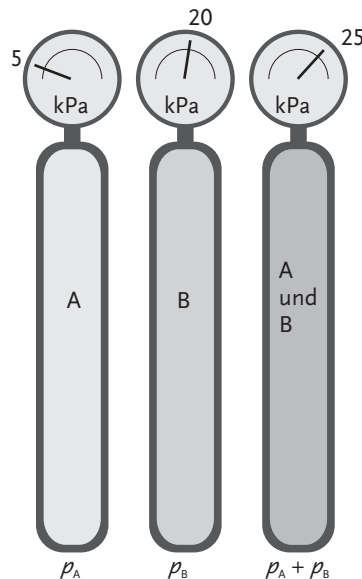
*Der Druck einer Mischung idealer Gase entspricht der Summe der Drücke, den jedes Gas bei gleicher Temperatur allein in dem Gefäß ausüben würde:*

$$p = p_A + p_B + \dots \quad (1.6)$$

$p_j$  ist hierbei der Druck, den ein Gas J ( $J = A, B, \dots$ ) bei gleicher Temperatur ohne Vorhandensein der anderen Gase in dem Gefäß hervorrufen würde. Das Dalton'sche Gesetz gilt genau genommen nur für Mischungen idealer Gase und nur dann auch für Mischungen realer Gase, wenn die Drücke so niedrig sind, dass man ideales Verhalten annehmen kann. In guter Näherung ist es jedoch in den meisten Fällen anwendbar.

#### ■ Illustration 1.1 Das Dalton'sche Gesetz

Eine bestimmte Masse Kohlendioxid allein in einem Gefäß übt einen Druck von 5 kPa aus, eine bestimmte Masse Sauerstoff allein im gleichen Gefäß und bei gleicher Temperatur einen Druck von 20 kPa. Bei Anwesenheit beider Gase in diesem Gefäß trägt dann das Kohlendioxid 5 kPa zum Gesamtdruck der Gasmischung bei, der Sauerstoff 20 kPa. Gemäß dem Dalton'schen Gesetz beträgt der Gesamtdruck als Summe dieser beiden Drücke 25 kPa (Abb. 1.4).



**Abbildung 1.4.** Die Partialdrücke  $p_A$  und  $p_B$  entsprechen den Drücken, die die beiden idealen Gase A und B jeweils einzeln im gleichen Gefäß (also bei gleichem Volumen) und bei gleicher Temperatur ausüben. Der Gesamtdruck einer Mischung aus A und B ergibt sich bei konstanter Temperatur aus der Summe der beiden Partialdrücke.

Der **Partialdruck**  $p_j$  eines Gases (real oder ideal) ist definiert als

$$p_j = x_j \times p. \quad (1.7)$$

Die Größe  $x_J$  wird als **Stoffmengenanteil** (in der älteren Literatur auch als Molenbruch) bezeichnet. Der Stoffmengenanteil der Komponente J gibt das Verhältnis der Stoffmenge an Molekülen dieser Komponente zur Gesamtstoffmenge an. Wenn eine Mischung  $n_A$  Moleküle A,  $n_B$  Moleküle B usw. enthält, wobei  $n_J$  die Stoffmenge der Komponente J symbolisiert, dann beträgt der Stoffmengenanteil an J (mit  $J = A, B, \dots$ )

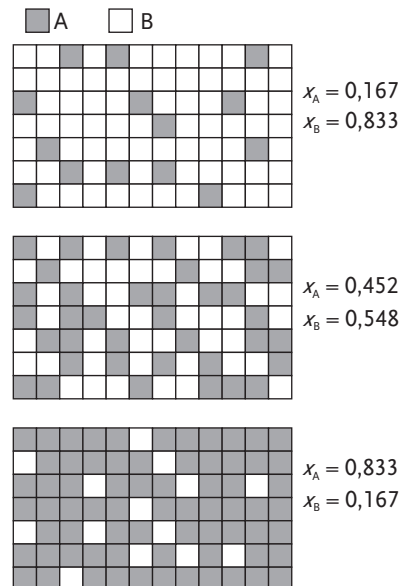
$$\text{Stoffmengenanteil der Komponente J} = \frac{\text{Stoffmenge der Komponente J}}{\text{gesamte Stoffmenge aller Moleküle}},$$

$$x_J = \frac{n_J}{n} = \frac{n_J}{n_A + n_B + \dots}. \quad (1.8a)$$

Der Stoffmengenanteil ist eine dimensionslose Größe, da sich die Einheit Mol in Zähler und Nenner herauskürzt. Für eine **binäre Mischung** (eine Mischung aus zwei Komponenten) vereinfacht sich der allgemeine Ausdruck zu

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}, \quad x_A + x_B = 1. \quad (1.8b)$$

Ist nur Komponente A vorhanden, dann gilt  $x_A = 1$  und  $x_B = 0$ . Ist hingegen nur Komponente B vorhanden, dann gilt  $x_B = 1$  und  $x_A = 0$ . Wenn eine Mischung mit gleichen Stoffmengen an A und B vorliegt, gilt  $x_A = \frac{1}{2}$  und  $x_B = \frac{1}{2}$  (Abb. 1.5).



**Abbildung 1.5.** Stoffmengenanteile der Substanzen A und B in binären Mischungen verschiedener Zusammensetzung. Die einzelnen Felder (84 Quadrate) symbolisieren Mischungen aus insgesamt 84 Molekülen: Dunkle Quadrate stehen für ein einzelnes Molekül A, helle Quadrate für ein einzelnes Molekül B.

### ■ Übung 1.3

Berechnen Sie die Stoffmengenanteile an  $N_2$ ,  $O_2$  und Ar in trockener Luft auf Höhe des Meeresspiegels. Nehmen Sie an, dass 100,0 g Luft 75,5 g  $N_2$ , 23,2 g  $O_2$  und 1,3 g Ar enthalten. (Hinweis: Berechnen Sie zunächst aus jeder Masse die zugehörige Stoffmenge.)

[Antwort: 0,780, 0,210, 0,009]

Für eine Mischung idealer Gase können wir den Partialdruck der Komponente J als ihren Beitrag zum Gesamtdruck identifizieren. Daher erhalten wir durch Einsetzen von  $p = nRT/V$  in Gleichung (1.7)

$$p_J = x_J \times p = x_J \times \frac{nRT}{V} = \frac{n_J RT}{V}.$$

Somit erzeugt die Stoffmenge  $n_J$  der Komponente J in einem ansonsten leeren Gefäß den Druck  $n_J RT/V$ . Das bedeutet, dass der Partialdruck der Komponente J gemäß der Definition in Gleichung (1.7) genau dem Druck des Gases J im Dalton'schen Gesetz entspricht, wenn sich alle Gase in der Mischung ideal verhalten. Auch wenn sich die Gase nicht ideal verhalten, sind deren Partialdrücke durch Gleichung (1.7) gegeben. Diese Definition kann also auf alle Gase angewendet werden. Somit gilt auch für reale Gase, dass die Summe aller Partialdrücke dem Gesamtdruck entspricht, da die Summe aller Stoffmengenanteile den Wert 1 ergibt. Allerdings ist in diesem Fall der Partialdruck eines einzelnen Gases nicht mehr der Druck, den das Gas ohne das Vorhandensein der anderen Gase ausüben würde.

### ■ Illustration 1.2 Berechnung von Partialdrücken

In Übung 1.3 erhielten wir für  $x_{N_2}$ ,  $x_{O_2}$  und  $x_{Ar}$  die Werte 0,780, 0,210 und 0,009 für trockene Luft auf Höhe des Meeresspiegels. Wenn nun der Luftdruck 100 kPa beträgt, ergibt sich für den Partialdruck des Stickstoffs gemäß Gleichung (1.7)

$$p_{N_2} = x_{N_2} p = 0,780 \times (100 \text{ kPa}) = 78,0 \text{ kPa}.$$

Analog finden wir für die beiden anderen Komponenten  $p_{O_2} = 21,0 \text{ kPa}$  und  $p_{Ar} = 0,9 \text{ kPa}$ . Jedes dieser Gase würde den zugehörigen Partialdruck ausüben, wenn man es ohne die anderen Gasen in das gleiche Gefäß füllen würde.

### ■ Übung 1.4

Der Partialdruck des Luftsauerstoffs spielt eine wichtige Rolle für den Sauerstoffgehalt und damit das Leben im Wasser sowie für die Absorption des Sauerstoffs durch das Blut beim Atmen (siehe Exkurs 6.1). Berechnen Sie die Partialdrücke in einer Gasprobe, die aus 2,50 g Sauerstoff und 6,43 g Kohlendioxid bei einem Gesamtdruck von 88 kPa besteht.

[Antwort: 31 kPa, 57 kPa]



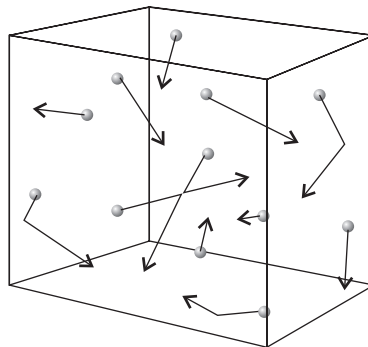
## Die kinetische Gastheorie

Bereits aus der *Einführung* ist uns das Modell vertraut, ein Gas als eine Ansammlung von Teilchen zu betrachten, die sich kontinuierlich und dabei regellos bewegen (Abb. 1.6). Wir werden dieses Modell nun weiterentwickeln. Später werden wir sehen, wie die Zustandsgleichung des idealen Gases auf dieser Grundlage erklärt werden kann. Es gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Physikalischen Chemie, aus qualitativen Vorstellungen eine Theorie abzuleiten, die auch quantitative Aussagen erlaubt. Diese können dann experimentell überprüft werden, indem man die Resultate geeigneter Messungen mit den Vorhersagen der Theorie vergleicht. Die „kinetische Theorie“ der Gase ist ein ausgezeichnetes Beispiel für diese Vorgehensweise. Das Modell ist sehr einfach, und die quantitative Vorhersage (die Zustandsgleichung des idealen Gases) ist experimentell leicht nachzuprüfen.

Die **kinetische Gastheorie** basiert auf drei Annahmen:

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

Dass zwei Moleküle nicht miteinander wechselwirken, wenn sie keinen Kontakt untereinander haben, bedeutet, dass die potenzielle Energie der Moleküle (ihre Lageenergie) nicht von ihren gegenseitigen Abständen abhängt. Sie kann daher gleich null gesetzt werden. Somit ergibt sich die Gesamtenergie einer Gasprobe aus der Summe der kinetischen Energien (der Bewegungsenergien) aller Moleküle. Daraus folgt, dass die Gesamtenergie eines Gases umso größer ist, je schneller sich die Moleküle bewegen, das heißt, je größer die Summe der kinetischen Energien aller Moleküle ist.



**Abbildung 1.6.** Unsere Modellvorstellung für ein Gas auf molekularer Ebene. Die punktförmigen Moleküle bewegen sich regellos mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten in beliebige Richtungen. Bei Stößen der Moleküle untereinander oder gegen die Wand ändern sich ihre Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen. Dieses Modell dient als Grundlage zur Erklärung der Eigenschaften eines idealen Gases.

## 1.4

## Der Druck eines Gases

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie kann der konstante Druck eines Gases auf die Zusammenstöße der Moleküle mit der Gefäßwand zurückgeführt werden. Jeder Stoß ruft kurzzeitig eine Kraft auf die Wand hervor. Da jedoch viele Milliarden Stöße pro Sekunde stattfinden, wirkt im Grunde eine konstante Kraft auf die Wand. Daher übt das Gas auch einen konstanten Druck aus. Auf der Grundlage dieses Modells kann ein Zusammenhang zwischen Druck, Molmasse und Volumen eines Gases hergeleitet werden:<sup>1)</sup>

$$p = \frac{nMc^2}{3V}. \quad (1.9)$$

$c$  ist die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit** der Moleküle. Diese Größe ist definiert als die Quadratwurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten  $v$  der einzelnen Moleküle. Wenn also ein Gas aus  $N$  Molekülen mit den Geschwindigkeiten  $v_1, v_2, \dots, v_N$  besteht, dann quadrieren wir alle Geschwindigkeiten, bilden die Summe über alle Quadrate und teilen diese Summe durch die Gesamtzahl aller Moleküle, um den Mittelwert (bezeichnet mit  $\langle \dots \rangle$ ) zu erhalten. Im letzten Schritt berechnen wir dann die Quadratwurzel des Mittelwerts:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \right)^{1/2}. \quad (1.10)$$

Auf den ersten Blick scheint die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit ein eher sonderbares Maß für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle zu sein. Die Bedeutung dieser Größe wird jedoch klar, wenn wir den Zusammenhang zwischen der Masse  $m$ , der Geschwindigkeit  $v$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  eines Moleküls betrachten:  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ . Das bedeutet, dass die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ , der Mittelwert der kinetischen Energien aller Moleküle, durch den Ausdruck  $\frac{1}{2}mc^2$  gegeben ist. Daraus folgt unmittelbar

$$c = \left( \frac{2\langle E_{\text{kin}} \rangle}{m} \right)^{1/2}. \quad (1.11)$$

Ein etwas anschaulicheres Maß für die Geschwindigkeiten auf molekularer Ebene ist die **mittlere Geschwindigkeit**  $\bar{c}$  der Moleküle:

$$\bar{c} = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N}. \quad (1.12)$$

1) Siehe *Zusatzinformation 1.1* für eine Herleitung von Gleichung (1.9).

Für eine sehr große Zahl an Molekülen ist die mittlere Geschwindigkeit etwas kleiner als die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit. Der exakte Zusammenhang lautet

$$\bar{c} = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} c \approx 0,921 c. \quad (1.13)$$

Für einfache Abschätzungen oder qualitative Betrachtungen können wir beide Größen als Maß für die durchschnittliche Geschwindigkeit verwenden. Für genaue quantitative Berechnungen hingegen müssen wir streng zwischen quadratisch gemittelter und mittlerer Geschwindigkeit unterscheiden.

#### ■ Übung 1.5

Bei einer Radarkontrolle wurden folgende Geschwindigkeiten gemessen: 45,00 (5), 47,00 (7), 50,00 (9), 53,00 (4), 57,00 (1) km h<sup>-1</sup>. Die Zahl der Autos mit der jeweiligen Geschwindigkeit ist in Klammern angegeben. Berechnen Sie (a) die quadratisch gemittelte und (b) die mittlere Geschwindigkeit der Autos. (Hinweis: Verwenden Sie direkt die jeweiligen Definitionsgleichungen.)

[Antwort: (a) 49,06 km h<sup>-1</sup>, (b) 48,96 km h<sup>-1</sup>]

Wir formen nun Gleichung (1.9) so um, dass die Ähnlichkeit zur Zustandsgleichung des idealen Gases ( $pV = nRT$ ) ersichtlich ist:

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2. \quad (1.14)$$

Dieses experimentell bereits bestätigte Ergebnis ist als großer Erfolg der kinetischen Gastheorie zu werten.

### 1.5

#### Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle

Wir wollen nun annehmen, dass die aus der kinetischen Gastheorie abgeleitete Gleichung (1.14) tatsächlich die Zustandsgleichung des idealen Gases ist. Dann können wir die linke Seite dieser Gleichung durch  $nRT$  ersetzen und erhalten

$$\frac{1}{3} nMc^2 = nRT.$$

Diese Beziehung ist sehr nützlich, denn wir können nun einen Ausdruck für die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Molmasse des Gases angeben:

$$c = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}. \quad (1.15)$$

Setzt man in diesen Ausdruck die Molmasse von  $O_2$  ( $32,0 \text{ g mol}^{-1}$ ) und eine Temperatur von  $298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ein, so ergibt sich eine quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von  $482 \text{ m s}^{-1}$ . Eine analoge Rechnung für  $N_2$  ergibt  $515 \text{ m s}^{-1}$ . Die Schallgeschwindigkeit in Luft hat einen vergleichbar großen Wert ( $346 \text{ m s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Dieser Sachverhalt ist leicht zu verstehen, denn Schallwellen sind Druckänderungen, die durch Molekülbewegungen übertragen werden. Daher können wir erwarten, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Schallwelle ungefähr der mittleren Molekülgeschwindigkeit entspricht.

Aus Gleichung (1.15) kann ein wichtiger Zusammenhang abgeleitet werden: *Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Gasmoleküle ist zur Quadratwurzel der Temperatur proportional.* Auf Grund der Proportionalität von quadratisch gemittelter und mittlerer Geschwindigkeit (Gleichung (1.13)) ist auch die mittlere Geschwindigkeit proportional zur Quadratwurzel der Temperatur. Daher führt eine Verdoppelung der Temperatur (auf der Kelvin-Skala) zu einer Erhöhung der mittleren und quadratisch gemittelten Geschwindigkeit um jeweils den Faktor  $2^{1/2} = 1,414$ .

■ **Illustration 1.3** Einfluss der Temperatur auf die quadratisch gemittelte und die mittlere Geschwindigkeit

Die Abkühlung der Luft von  $25^\circ\text{C}$  ( $298 \text{ K}$ ) auf  $0^\circ\text{C}$  ( $273 \text{ K}$ ) verringert die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle um den Faktor

$$\left(\frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right)^{1/2} = \left(\frac{273}{298}\right)^{1/2} = 0,957.$$

An einem kalten Tag ist die mittlere Geschwindigkeit der Luftmoleküle (dieser Wert ändert sich um den gleichen Faktor) um 4 % geringer als an einem warmen Tag.

## 1.6

### Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Bisher haben wir uns nur mit der *mittleren* Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas befasst. Die Moleküle bewegen sich jedoch nicht alle mit der gleichen Geschwindigkeit: Manche besitzen eine geringere als die durchschnittliche Geschwindigkeit, während sich andere kurzzeitig deutlich schneller bewegen. Stöße der Moleküle untereinander führen gewöhnlich zu Änderungen der einzelnen Geschwindigkeiten. So kann ein langsames Molekül durch einen Zusammenstoß mit einem schnellen Molekül deutlich an Geschwindigkeit gewinnen, während das schnellere Molekül abgebremst wird. Die Vielzahl der Stöße bewirkt eine ständige Umverteilung der Geschwindigkeiten, denn jedes Molekül stößt unter Normalbedingungen etwa einmal pro Nanosekunde ( $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$ ) auf ein anderes Molekül.

Die **Geschwindigkeitsverteilung** ist ein mathematischer Ausdruck, der uns den Anteil der Moleküle mit einer bestimmten Geschwindigkeit angibt. So können

wir ausrechnen, dass bei  $20^\circ\text{C}$  von 1000  $\text{O}_2$ -Molekülen 19 Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen  $300$  und  $310\text{ m s}^{-1}$  besitzen und 21 Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen  $400$  und  $410\text{ m s}^{-1}$ . Die genaue Form der Verteilung wurde von James Clerk Maxwell gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts abgeleitet und wird deshalb **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung** genannt. Der mathematische Ausdruck, der den Anteil  $f$  aller Moleküle in einem schmalen Geschwindigkeitsbereich zwischen  $s$  und  $s + \Delta s$  angibt (zum Beispiel zwischen  $300\text{ m s}^{-1}$  und  $310\text{ m s}^{-1}$ , entsprechend  $s = 300\text{ m s}^{-1}$  und  $\Delta s = 10\text{ m s}^{-1}$ ), lautet

$$f = F(s) \Delta s \quad \text{mit} \quad F(s) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} s^2 e^{-Ms^2/2RT}. \quad (1.16)$$

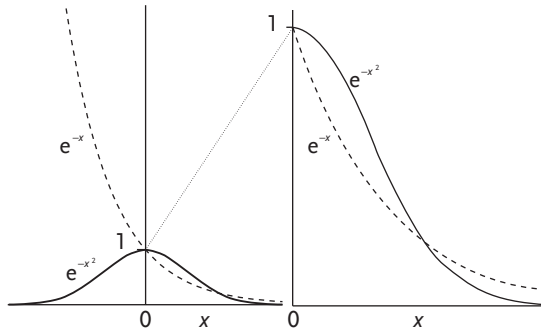
Die Kurvenverläufe in den Abbildungen, die nachfolgend diskutiert werden, wurden mit dieser Formel berechnet.

Obwohl Gleichung (1.16) kompliziert erscheint, kann man einige wichtige Merkmale doch relativ leicht erkennen. In der Physikalischen Chemie müssen wir in der Lage sein, den Sinngehalt einer Formel zu erfassen. Die Fähigkeit, qualitative und quantitative Zusammenhänge aus einer mathematischen Formel abzulesen, ist wesentlich wichtiger als die bloße Kenntnis der Formel selbst. In diesem Sinn wollen wir Gleichung (1.16) Schritt für Schritt analysieren.

Bevor wir jedoch damit beginnen, wollen wir uns zunächst mit den Graphen von Exponentialfunktionen vertraut machen. Das ist auch deswegen sinnvoll, weil wir Funktionen dieses Typs in späteren Kapiteln noch sehr häufig antreffen werden. Hier betrachten wir zwei Arten von Exponentialfunktionen: die Funktionen  $e^{-ax}$  und  $e^{-ax^2}$ . Eine Exponentialfunktion der Form  $e^{-ax}$  hat an der Stelle  $x = 0$  den Wert 1. Mit zunehmendem  $x$  nimmt der Funktionswert immer weiter ab und geht im Grenzfall  $x \rightarrow \infty$  gegen null (Abb. 1.7). Diese Funktion geht mit zunehmendem  $x$  umso schneller gegen null, je größer der Wert von  $a$  ist. Die Funktion  $e^{-ax^2}$  wird auch **Gaußfunktion** genannt. Auch diese Funktion hat an der Stelle  $x = 0$  den Wert 1 und geht mit zunehmendem  $x$  gegen null. Im Vergleich zur Funktion  $e^{-ax}$  nimmt die Gaußfunktion bei kleinen  $x$ -Werten langsamer und bei größeren  $x$ -Werten schneller ab. Abbildung 1.7 zeigt auch das Verhalten der beiden Funktionen für negative Werte von  $x$ . Während die Exponentialfunktion  $e^{-ax}$  sehr schnell zunimmt und im Grenzfall  $x \rightarrow -\infty$  gegen unendlich geht, geht die Gaußfunktion auch hier wieder gegen null. Auf Grund dieses symmetrischen Verhaltens hat der Graph der Gaußfunktion die Form einer Glockenkurve.

Nun können wir uns mit der Bedeutung von Gleichung (1.16) beschäftigen.

1.  $f$  ist proportional zu  $\Delta s$ . Wenn wir also den Bereich  $\Delta s$  um eine Geschwindigkeit herum verdoppeln (wobei er aber stets schmal bleiben muss), verdoppelt sich auch der Anteil der Moleküle in diesem Geschwindigkeitsbereich.
2. Gleichung (1.16) enthält als Faktor die abfallende Exponentialfunktion  $e^{-Ms^2/2RT}$ . Da die Funktion  $e^{-x^2}$  für große Werte von  $x$  sehr klein wird, muss der Anteil der Moleküle mit extrem großer Geschwindigkeit sehr klein sein.



**Abbildung 1.7.** Die Exponentialfunktion  $e^{-x}$  und die glockenförmige Gaußfunktion  $e^{-x^2}$ . Beide Funktionen haben an der Stelle  $x = 0$  den Wert 1, die Exponentialfunktion geht jedoch für  $x \rightarrow -\infty$  gegen unendlich. Der vergrößerte Ausschnitt auf der rechten Seite zeigt das Verhalten der Funktionen für  $x > 0$  genauer.

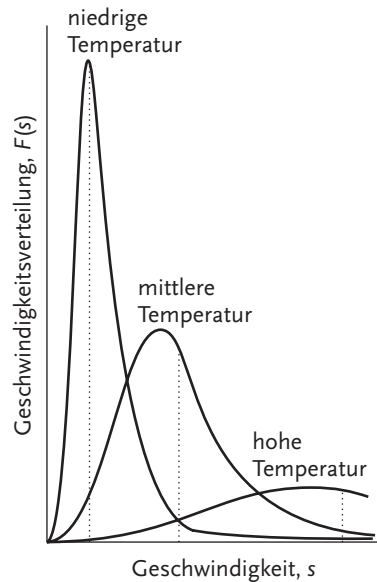
3. Der Faktor  $M/2RT$  im Exponenten ist groß für Gase mit einer großen Molmasse  $M$ . In diesem Fall geht die Exponentialfunktion schneller gegen null. Daher ist es unwahrscheinlich, schwere Moleküle mit einer sehr hohen Geschwindigkeit zu finden.
4. Der Faktor  $M/2RT$  im Exponenten ist hingegen klein, wenn eine hohe Temperatur  $T$  herrscht. Das führt zu einem relativ langsamen Abfall der Exponentialfunktion mit steigendem  $s$ . Somit können wir bei höherer Temperatur auch einen größeren Anteil sehr schneller Moleküle erwarten.
5. Der Faktor  $s^2$  außerhalb der Exponentialfunktion geht für abnehmende Werte von  $s$  gegen null. Daher wird stets nur ein kleiner Anteil aller Moleküle eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzen.

Die restlichen Faktoren in Gleichung (1.16) (der Klammerausdruck sowie der Faktor  $4\pi$ ) sorgen dafür, dass wir bei einer Summation aller Anteile über den gesamten Geschwindigkeitsbereich von null bis unendlich den Wert 1 erhalten.

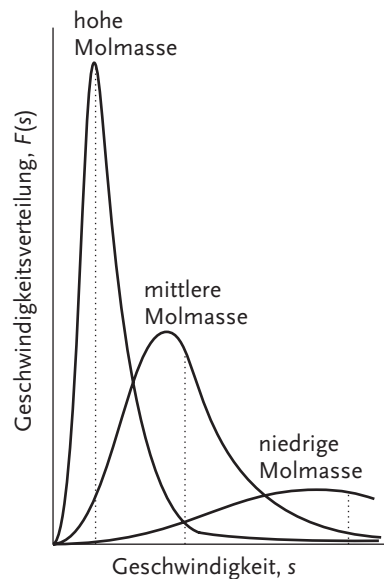
In Abbildung 1.8 sind die Maxwell'schen Verteilungen für ein bestimmtes Gas (also für eine konstante Molmasse  $M$ ) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Wir sehen, dass sich nur ein geringer Anteil aller Moleküle mit sehr kleiner oder sehr großer Geschwindigkeit bewegt, wie wir bereits aus Gleichung (1.16) folgern konnten. Ferner können wir erkennen, dass mit steigender Temperatur der Anteil an Molekülen mit sehr großen Geschwindigkeiten deutlich zunimmt und dass der abfallende Teil der Verteilung zu höheren Geschwindigkeiten hin verschoben ist. Dieser Zusammenhang spielt eine wichtige Rolle für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in der Gasphase, denn es hängt auch von den Energien (und damit den Geschwindigkeiten) der Moleküle ab, ob ein Zusammenstoß zu einer Reaktion führt (siehe Abschnitt 10.10).

Abbildung 1.9 zeigt die Maxwell'schen Verteilungen für Gase mit unterschiedlichen Molmassen bei konstanter Temperatur. Wir sehen, dass sich schwere Moleküle bei gleicher Temperatur im Durchschnitt mit geringeren Geschwindigkeiten fortbewegen als leichte Moleküle. Weiterhin ist die Verteilung für schwere Moleküle merklich schmaler, was dazu führt, dass die Geschwindigkeiten der allermeisten Moleküle nahe bei der mittleren Geschwindigkeit liegen. Im Gegensatz dazu

**Abbildung 1.8.** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für Gase mit gleicher Molmasse bei unterschiedlichen Temperaturen. Mit steigender Temperatur wächst die Breite der Verteilung, zudem wird die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit, deren Wert jeweils durch die Lage der vertikalen Linie angezeigt wird, zu höheren Werten hin verschoben.



**Abbildung 1.9.** Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für Gase mit unterschiedlichen Molmassen bei konstanter Temperatur. Für Gase mit geringer Molmasse liegt eine breite Geschwindigkeitsverteilung vor, so dass sich ein bedeutender Anteil aller Moleküle mit einer viel größeren als der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit bewegt. Für Gase mit hoher Molmasse hingegen ist die Verteilung der Geschwindigkeiten deutlich schmaler, so dass die Geschwindigkeit eines sehr großen Teils aller Moleküle nahe bei der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit liegt, deren Werte durch die vertikalen Linien angezeigt werden.



besitzen leichte Moleküle (wie etwa  $H_2$ ) eine hohe mittlere Geschwindigkeit, und die Verteilung ihrer Geschwindigkeiten ist sehr breit: Viele Moleküle bewegen sich deutlich schneller als der Durchschnitt, viele aber auch deutlich langsamer. Diese Tatsache ist von Bedeutung für die Zusammensetzung der Atmosphäre von Plane-

ten, denn ein signifikanter Teil aller leichten Moleküle besitzt eine genügend hohe Geschwindigkeit, um der Gravitationsanziehung zu entfliehen. Das ist einer der Gründe für den geringen Anteil an Wasserstoff (Molmasse  $2,02 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Helium ( $4,00 \text{ g mol}^{-1}$ ) in der Erdatmosphäre.

Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung wurde auch experimentell bestätigt. Der Anteil an Molekülen mit einer bestimmten Geschwindigkeit kann bestimmt werden, indem man die Moleküle in Form eines Strahls auf eine Anordnung von Scheiben richtet, die alle um die gleiche Achse rotieren. Als Quelle für den Strahl kann beispielsweise ein Heizgerät verwendet werden, das mit einer bestimmten Temperatur betrieben wird. Alle Scheiben besitzen einen Schlitz; die Schlitze zweier aufeinander folgender Scheiben sind um einen bestimmten Winkel versetzt angeordnet. Wenn die Scheiben nun rotieren, können nur Moleküle mit einer bestimmten Geschwindigkeit alle Schlitze passieren und danach vom Detektor erfasst werden. Da diese Geschwindigkeit davon abhängt, wie schnell die Scheiben rotieren, kann durch eine Variation der Rotationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bestimmt und somit die Vorhersage von Gleichung (1.16) bestätigt werden.

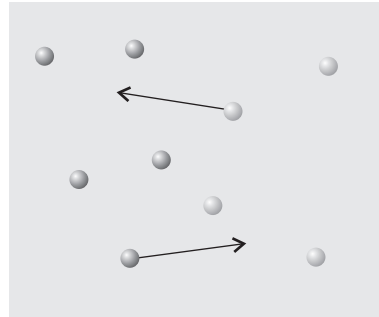
## 1.7

### Diffusion und Effusion

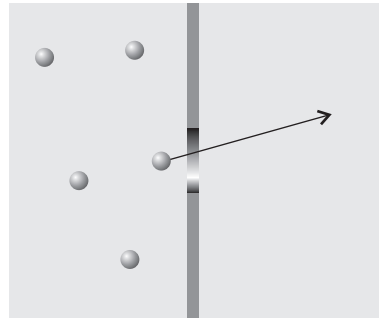
Wenn zwei unterschiedliche Stoffe in Kontakt stehen, verteilen sich die Moleküle beider Substanzen im Laufe der Zeit auf Grund ihrer Eigenbewegung, und es kommt nach und nach zu einer Vermischung. Dieser Vorgang wird als **Diffusion** bezeichnet. Wenn zwei Festkörper Kontakt untereinander haben, diffundieren die Atome des eines Festkörpers in den anderen und umgekehrt, allerdings nur äußerst langsam. Die Diffusion der Atome eines festen Stoffs in ein flüssiges Lösungsmittel geht deutlich schneller vonstatten, muss jedoch oft durch Umrühren oder Schütteln beschleunigt werden (dann handelt es sich aber nicht mehr um eine reine Diffusion). Mit Abstand am schnellsten findet Diffusion von Gasen statt. Das erklärt die weitgehend einheitliche Zusammensetzung der Atmosphäre. Gase werden aus einer Vielzahl örtlich begrenzter Quellen an die Atmosphäre abgegeben, beispielsweise Kohlendioxid durch die Atmung von Tieren und Menschen, Sauerstoff durch die Photosynthese von Pflanzen und Abgase von Autos und Industrieanlagen. Die Gasmoleküle diffundieren von der Quelle weg und verteilen sich im Laufe der Zeit in der Umgebung. Im Allgemeinen wird der Vermischungsprozess durch Luftbewegungen beschleunigt. Die hierbei auftretende Bewegung einer makroskopischen Materiemenge (in diesem Fall einer Luftmasse) wird **Konvektion** genannt. Wir werden uns im Anschluss auch mit der **Effusion** befassen, dem Entweichen eines Gases aus einem Gefäß durch ein kleines Loch, zum Beispiel aus einem Reifen oder einem aufgeblasenen Ballon (Abb. 1.10).



**Abbildung 1.10.** (a) Der Begriff Diffusion bezeichnet die Ausbreitung von Molekülen einer Substanz in einen Raum, der ursprünglich von einer anderen Substanz eingenommen wurde. Durch die Bewegung der Moleküle beider Substanzen diffundiert jede Substanz in die jeweils andere hinein. (b) Der Begriff Effusion bezeichnet das Entweichen von Molekülen aus einem Gefäß durch ein kleines Loch.



(a)



(b)

Die Diffusions- und Effusionsraten von Gasen nehmen mit steigender Temperatur zu, denn beide Prozesse werden durch Molekülbewegungen hervorgerufen. Aus dem gleichen Grund steigt die Geschwindigkeit beider Prozesse mit abnehmender Molmasse der Gase an. Eine einfache mathematische Abhängigkeit von der Molmasse finden wir aber nur für die Effusionsrate, da bei der Effusion im Normalfall nur eine Molekülsorte betrachtet wird, während an einer diffusionsbedingten Vermischung mindestens zwei unterschiedliche Gase beteiligt sind.

Aus experimentellen Beobachtungen zur Abhängigkeit der Effusionsrate eines Gases von seiner Molmasse leitete Thomas Graham 1833 das **Graham'sche Effusionsgesetz** ab:

*Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Effusionsrate eines Gases umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse des Gases:*

$$\text{Effusionsrate} \propto \frac{1}{M^{1/2}}. \quad (1.17)$$

Die Effusionsrate entspricht der Anzahl an Molekülen (der Stoffmenge), die pro Sekunde aus dem Gefäß entweicht.

■ Illustration 1.4 *Relative Effusionsraten*

Das Verhältnis der Effusionsraten von molekularem Wasserstoff (Molmasse  $2,016 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Kohlendioxid ( $44,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) beträgt unter der Voraussetzung, dass beide Gase den gleichen Druck und die gleiche Temperatur aufweisen,

$$\frac{\text{Effusionsrate von H}_2}{\text{Effusionsrate von CO}_2} = \left( \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} = \left( \frac{44,01 \text{ g mol}^{-1}}{2,016 \text{ g mol}^{-1}} \right)^{1/2} = \left( \frac{44,01}{2,016} \right)^{1/2} = 4,672.$$

Betrachten wir nun die Massen der Gase, die im gleichen Zeitraum aus dem Gefäß entweichen. Obwohl etwa fünfmal so viele Wasserstoffmoleküle pro Zeiteinheit das Gefäß verlassen, ist die Masse des entwichenen Kohlendioxids größer, da die Masse eines Moleküls Kohlendioxid mehr als zwanzigmal so groß ist wie die eines Wasserstoffmoleküls.

**Hinweis** Wenn Sie nur den Begriff Rate verwenden, sollten Sie stets angeben, welche Größe sich zeitlich ändert, denn der Begriff Rate allein ist nicht eindeutig. In diesem Fall handelt es sich um eine Rate der Änderung der Stoffmenge beziehungsweise der Zahl der Moleküle. Der Begriff Effusionsrate bezeichnet genau diese Größe.

Das Graham'sche Effusionsgesetz besagt, dass die Effusionsrate von Gasen mit einer sehr kleinen Molmasse besonders groß sein muss. Daher können Gase wie Wasserstoff und Helium sehr leicht durch poröse Gefäßwände (zum Beispiel aus Gummi) entweichen. Den Effekt der Effusion macht man sich auch bei der Herstellung von Kernbrennstäben aus Uran zu Nutze. Natürlich vorkommendes Uran besteht fast ausschließlich aus den Isotopen  $^{238}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$ . Die natürliche Häufigkeit des spaltbaren Isotops  $^{235}\text{U}$  (0,720 %) ist jedoch zu gering. Deshalb wird das Uran in die leichtflüchtige, feste Verbindung Uranhexafluorid überführt. Die unterschiedlichen Effusionsraten von  $^{235}\text{UF}_6$  und  $^{238}\text{UF}_6$  führen nun zu einer Anreicherung des leichteren Isotops. Da allerdings das Verhältnis der Molmassen beider Substanzen lediglich 1,008 beträgt, ist die Effusionsrate von  $^{235}\text{UF}_6$  nur um den Faktor  $1,008^{1/2} = 1,004$  größer. Aus diesem Grund sind tausende solcher Effusionsprozesse notwendig, um eine signifikante Anreicherung zu erzielen. Durch einen Vergleich der Effusionsraten zweier Gase kann die Molmasse eines der beiden Gase bestimmt werden, wenn die Molmasse des anderen Gases bekannt ist. Diese Methode wurde in der Vergangenheit in der Tat zur Bestimmung von Molmassen verwendet, liefert jedoch weniger genaue Ergebnisse als modernere Messverfahren wie die Massenspektrometrie.

Das Graham'sche Effusionsgesetz ergibt sich in einfacher Weise aus der kinetischen Gastheorie. Die Effusionsrate, die Zahl der pro Zeiteinheit durch ein Loch austretenden Moleküle, ist proportional zur mittleren Geschwindigkeit  $\bar{c}$  und damit nach Gleichung (1.15) umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse  $M^{1/2}$ .

## 1.8

## Intermolekulare Stöße

Die Strecke, die ein Molekül im Durchschnitt zwischen zwei Stößen zurücklegt, wird **mittlere freie Weglänge**  $\lambda$  (lambda) genannt. Wir haben bereits bei der Behandlung der Aggregatzustände gesehen, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle in Flüssigkeiten nur einem Bruchteil ihres eigenen Durchmessers entspricht, in Gasen hingegen mehrere hundert Moleküldurchmesser betragen kann. Wenn wir uns die Moleküle in einem Gas als Tennisbälle vorstellen, dann wäre die mittlere freie Weglänge typischerweise in etwa so groß wie die Länge eines Tennisplatzes.

Die Stoßrate eines Moleküls, also die mittlere Anzahl der Stöße pro Molekül und Zeiteinheit, wird als **Stoßzahl**  $z$  bezeichnet. Der Kehrwert der Stoßzahl  $1/z$  entspricht der Zeit, die ein Molekül im Durchschnitt zwischen zwei Stößen im freien Flug zurücklegt. Wenn ein Molekül beispielsweise im Mittel zehnmal pro Sekunde mit anderen Molekülen zusammenstößt, dann hat die Stoßzahl den Wert  $10 \text{ s}^{-1}$  und die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen beträgt  $\frac{1}{10} \text{ s}$ . Bei 1 atm und Raumtemperatur stößt ein Molekül etwa eine Milliarde Mal pro Sekunde mit anderen Molekülen zusammen, daher beträgt die Zeit zwischen zwei Stößen unter diesen Bedingungen im Durchschnitt etwa 1 ns.

Wenn wir die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , also die im Mittel während eines freien Fluges zurückgelegte Strecke, durch die Zeit  $1/z$  zwischen zwei Stößen dividieren, sollten wir eine mittlere Geschwindigkeit der Moleküle erhalten. Eine quantitative Behandlung ergibt, dass dieser Quotient exakt der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit  $c$  entspricht:

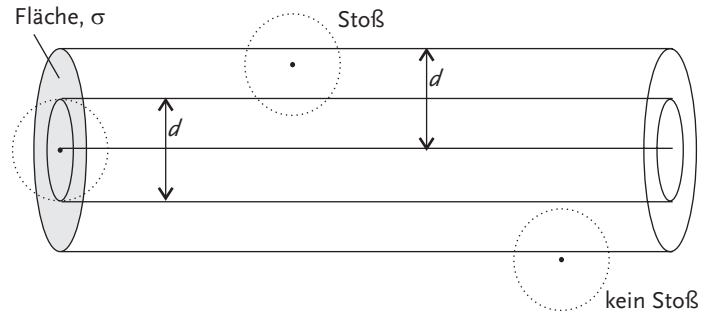
$$c = \frac{\text{mittlere freie Weglänge}}{\text{Zeit zwischen zwei Stößen}} = \frac{\lambda}{1/z} = \lambda z. \quad (1.18)$$

Daher können wir stets eine der beiden Größen  $\lambda$  und  $z$  berechnen, wenn wir die andere kennen. Den Wert für  $c$  erhalten wir aus Gleichung (1.15).

Um mathematische Ausdrücke für die Berechnung von  $\lambda$  und  $z$  zu erhalten, müssen wir unser Modell, die kinetische Gastheorie, erweitern, denn bisher sind wir im Wesentlichen von punktförmigen Molekülen ausgegangen, die nicht im eigentlichen Sinn „zusammenstoßen“ können. Einen Stoß definieren wir nun als ein Ereignis, bei dem sich zwei solche Punkte (Moleküle) bis auf einen bestimmten Abstand  $d$ , dem Moleküldurchmesser, nähern (Abb. 1.11). Der **Stoßquerschnitt**  $\sigma$  (sigma) eines Moleküls hängt über folgende Beziehung direkt mit seinem Durchmesser zusammen:  $\sigma = \pi d^2$ . Wir können uns diese Größe als die Trefferfläche eines Moleküls vorstellen. Die Einführung des Stoßquerschnitts in das kinetische Modell ermöglicht nun die Berechnung von  $\lambda$  und  $z$ :

$$\lambda = \frac{RT}{2^{1/2} N_A \sigma p}, \quad z = \frac{2^{1/2} N_A \sigma c p}{RT}. \quad (1.19)$$

Tabelle 1.3 enthält die Stoßquerschnitte der Edelgasatome Argon und Helium sowie einiger einfacher Moleküle.



**Abbildung 1.11.** Um das Stoßverhalten der Moleküle eines idealen Gases quantitativ beschreiben zu können, betrachtet man die Moleküle als Zentren von Kugeln mit dem Durchmesser  $d$ . Ein Molekül stößt mit einem anderen zusammen, wenn sich letzteres in einem Zylinder mit dem Radius  $d$  befindet und sich beide Moleküle parallel zur Zylinderachse aufeinander zu bewegen. Der Stoßquerschnitt eines Moleküls entspricht der Querschnittsfläche  $\pi d^2$  des Zylinders.

■ Illustration 1.5 *Berechnung einer mittleren freien Weglänge*

Die mittlere freie Weglänge von  $\text{O}_2$ -Molekülen beträgt bei Standardtemperatur und Standarddruck ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar)

$$\lambda = \frac{\overbrace{(8,314\,47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})}^R \times \overbrace{(298\text{ K})}^T}{2^{1/2} \times \underbrace{(6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1})}_{N_A} \times \underbrace{(0,40 \times 10^{-18}\text{ m}^2)}_{\sigma} \times \underbrace{(1,00 \times 10^5\text{ Pa})}_p}$$

$$= \frac{8,314\,47 \times 298}{2^{1/2} \times 6,022 \times 0,40 \times 1,00 \times 10^{10}} \frac{\text{J}}{\text{Pa m}^2}$$

$$= 7,3 \times 10^{-8}\text{ m} = 73\text{ nm}.$$

Wir haben hier die Beziehungen  $1\text{ J} = 1\text{ Pa m}^3$  und  $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$  verwendet. Unter diesen Bedingungen beträgt die Stoßzahl  $6,6 \times 10^9\text{ s}^{-1}$ , das bedeutet, jedes Molekül stößt 6,6 Milliarden Mal pro Sekunde mit einem anderen zusammen.

Wir wollen nun versuchen, einige wichtige Zusammenhänge aus den Ausdrücken für  $\lambda$  und  $z$  abzuleiten:

1. Aus der Proportionalität  $\lambda \propto 1/p$  ergibt sich: *Die mittlere freie Weglänge nimmt ab, wenn der Druck zunimmt.* Diese Tatsache ist leicht zu verstehen, denn eine Zunahme des Drucks bedeutet, dass bei konstanter Temperatur in einem bestimmten Volumen mehr Moleküle vorhanden sind. Das einzelne Molekül trifft daher häufiger auf andere Moleküle und legt zwischen zwei Stößen eine kürzere Strecke zurück. So sinkt beispielsweise die mittlere freie Weglänge von  $\text{O}_2$ -Molekülen von 73 nm auf 36 nm, wenn der Druck bei  $25^\circ\text{C}$  von 1,0 bar auf 2,0 bar verdoppelt wird.

2. Aus der Proportionalität  $\lambda \propto 1/\sigma$  ergibt sich: *Die mittlere freie Weglänge nimmt mit zunehmendem Stoßquerschnitt der Moleküle ab.* Der Stoßquerschnitt von Benzolmolekülen ist etwa viermal so groß wie der von Heliumatomen (siehe Tabelle 1.3), bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist deshalb die mittlere freie Weglänge von Benzolmolekülen viermal kürzer.
3. Aus der Proportionalität  $z \propto p$  ergibt sich: *Die Stoßzahl steigt, wenn der Druck zunimmt.* Wir haben bereits bei der Besprechung des Zusammenhangs zwischen  $\lambda$  und  $p$  gesehen, dass dieser Sachverhalt mit einer Zunahme der Gasdichte und einer damit verbundenen steigenden Zahl von Stößen erklärt werden kann. So führt die Verdopplung des Drucks in dem oben aufgeführten Beispiel der  $O_2$ -Moleküle auch zu einer Verdopplung der Stoßzahl von  $6,6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  auf  $1,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .
4. Aus den Proportionalitäten  $z \propto c$  und  $c \propto 1/M^{1/2}$  ergibt sich: *Bei gleichem Stoßquerschnitt stoßen leichte Moleküle pro Zeiteinheit häufiger mit anderen zusammen als schwere Moleküle, denn bei gleicher Temperatur bewegen sich schwere Moleküle im Durchschnitt langsamer als leichte Moleküle.*

### Exkurs 1.2 Die Sonne als Ball aus idealem Gas

Die kinetische Gastheorie ist immer dann gültig, wenn die Größe der einzelnen Teilchen gegenüber ihrer mittleren freien Weglänge vernachlässigt werden kann. Das Verhalten der dichten Materie im Inneren der Sterne mit der kinetischen Gastheorie und dem Modell des idealen Gases korrekt beschreiben zu wollen, erscheint daher auf den ersten Blick eine völlig absurde Idee zu sein. Im Zentrum der Sonne zum Beispiel ist die Dichte um den Faktor 1,5 größer als die Dichte des flüssigen Wassers, auf halbem Weg zur Sonnenoberfläche sind beide Dichten in etwa gleich groß. Nun liegt aber die Materie im Inneren der Sterne als *Plasma* vor. Dieser besondere Aggregatzustand zeichnet sich dadurch aus, dass Elektronen und Atomkerne getrennt voneinander vorliegen, es existieren also keine Atome mehr. Da die Sonne im Wesentlichen aus Wasserstoff und Helium besteht, liegen im Plasma der Sonne Teilchen mit der Größe von Wasserstoff- und Heliumkernen vor, deren Durchmesser ungefähr 10 fm beträgt. Eine mittlere freie Weglänge von 0,1 pm reicht dann aus, um das Kriterium für die Gültigkeit der kinetischen Gastheorie und der Zustandsgleichung des idealen Gases zu erfüllen. Wir können also die Gleichung  $pV = nRT$  als Zustandsgleichung zur Beschreibung des Sterninneren verwenden.

Wie für jedes andere ideale Gas auch hängt der Druck im Inneren der Sonne mit der Dichte  $\rho = m/V$  über folgende Beziehung zusammen:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}.$$

Wir benötigen also zur Berechnung des Drucks die Molmasse der Sonne. Wenn wir annehmen, dass das Innere der Sonne zum allergrößten Teil aus ionisierten Wasserstoffatomen besteht, dann ist die mittlere Molmasse gleich der Hälfte der Molmasse eines Wasserstoffatoms, also  $0,5 \text{ g mol}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht dem Mittelwert der Molmassen von  $\text{H}^+$  und  $\text{e}^-$ . Auf halbem Weg zum Zentrum der Sonne herrscht eine Temperatur von  $3,6 \text{ MK}$  und die Dichte ist mit  $1,20 \text{ g cm}^{-3}$  etwas größer als die Dichte des flüssigen Wassers. Es herrscht somit ein Druck von

$$p = \frac{(1,20 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (3,6 \times 10^6 \text{ K})}{0,50 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} = 7,2 \times 10^{13} \text{ Pa}$$

oder  $720 \text{ Mbar}$  (etwa  $720$  Millionen Atmosphären).

Wir können dieses Ergebnis mit dem Ausdruck kombinieren, den die kinetische Gastheorie für den Druck liefert ( $p = \frac{1}{3} nMc^2/V$ ). Da sich für die gesamte kinetische Energie aller Teilchen im Rahmen der kinetischen Gastheorie der Ausdruck  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} Nmc^2$  ergibt, hängen Druck und kinetische Energie über die Beziehung  $p = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}/V$  zusammen. Wir führen nun für den Quotienten aus kinetischer Energie und Volumen den Begriff *Dichte der kinetischen Energie*  $\rho_{\text{kin}}$  ein und erhalten

$$p = \frac{2}{3} \rho_{\text{kin}}.$$

Somit beträgt die Dichte der kinetischen Energie auf halbem Weg zum Zentrum der Sonne

$$\rho_{\text{kin}} = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} \times (7,2 \times 10^{13} \text{ Pa}) = 1,1 \times 10^{14} \text{ J m}^{-3}$$

oder  $0,11 \text{ GJ cm}^{-3}$ . Im Gegensatz dazu beträgt die Dichte der (translatorischen) kinetischen Energie in der Erdatmosphäre an einem warmen Tag ( $25^\circ \text{C}$ ) nur  $1,5 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$  ( $0,15 \text{ J cm}^{-3}$ ).

**Aufgabe 1:** In etwa  $5$  Milliarden Jahren wird sich unsere Sonne in einen Roten Riesen verwandeln. Dieser Vorgang ist unter anderem damit verbunden, dass sich die dann im Wesentlichen aus Helium bestehende Kugel im Zentrum der Sonne zusammenzieht und dabei sehr stark aufheizt. Das führt nicht nur dazu, dass die Fusionsrate steigt und der Wasserstoff schneller verbraucht wird, sondern auch zu Fusionsreaktionen, bei denen schwerere Atomkerne wie zum Beispiel Kohlenstoffkerne entstehen. Der äußere Teil der Sonne hingegen bläht sich auf und kühlt ab. Nehmen Sie an, dass auf halbem Weg zum Zentrum des Roten Riesen eine Schicht vorliegt, die zum größten Teil aus völlig ionisierten Kohlenstoffatomen und Elektronen besteht und eine Dichte von  $1,20 \text{ g cm}^{-3}$  aufweist. Wie groß ist der Druck an dieser Stelle bei einer Temperatur von  $3500 \text{ K}$ ?

**Aufgabe 2:** Wie groß wäre der Druck bei gleicher Temperatur und Dichte, wenn der Rote Riese an dieser Stelle statt aus Kohlenstoffkernen und Elektronen aus neutralen Kohlenstoffatomen bestünde?

Tabelle 1.3. Stoßquerschnitte einiger Atome und Moleküle.

Spezies	$\sigma/\text{nm}^2$
Argon, Ar	0,36
Ethen, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,64
Benzol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,88
Methan, CH <sub>4</sub>	0,46
Chlor, Cl <sub>2</sub>	0,93
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	0,52
Wasserstoff, H <sub>2</sub>	0,27
Helium, He	0,21
Stickstoff, N <sub>2</sub>	0,43
Sauerstoff, O <sub>2</sub>	0,40
Schwefeldioxid, SO <sub>2</sub>	0,58

$$1 \text{ nm}^2 = 10^{-18} \text{ m}^2.$$

## Reale Gase

Bislang haben wir uns mit idealen Gasen beschäftigt, bei denen der mittlere Abstand der Moleküle untereinander so groß ist, dass sie sich – von Stoßvorgängen abgesehen – unabhängig voneinander bewegen. Das bedeutet, dass in einem idealen Gas die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Gasmoleküle wesentlich größer als ihr Durchmesser  $d$  ist;  $d$  betrachten wir dabei als denjenigen Abstand, bei dem sich die Moleküle miteinander in Kontakt befinden sollen. In mathematischer Schreibweise lautet die

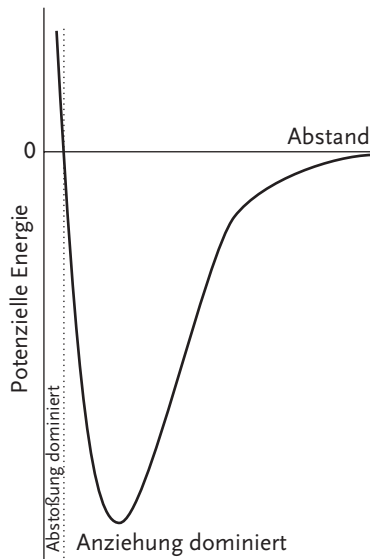
*Bedingung für das ideale Verhalten eines Gases:  $\lambda \gg d$ .*

Auf Grund des großen mittleren Abstands der Moleküle trägt in einem idealen Gas nur die kinetische Energie der molekularen Bewegung zur Gesamtenergie bei, während die potenzielle Energie aus intermolekularen Wechselwirkungen keinen Beitrag liefert. In der Realität treten solche Wechselwirkungen bei hinreichend kleinem Abstand der Moleküle auf, daher ist die Vernachlässigung der potenziellen Energie nur eine Näherung. Jedoch ist in den meisten Fällen das Kriterium  $\lambda \gg d$  erfüllt und das Verhalten des Gases kann als ideal betrachtet werden. Dieses Kriterium gilt manchmal sogar bei eher ungewöhnlichen Bedingungen (siehe Exkurs 1.2).

### 1.9

#### Intermolekulare Wechselwirkungen

Wir können zwei verschiedene Formen der Wechselwirkung zwischen Molekülen unterscheiden, anziehende und abstoßende. Moleküle mit vergleichsweise großem Abstand (einige Moleküldurchmesser) ziehen einander an. Dies ist die Ursache dafür, dass Gase bei niedrigen Temperaturen zu Flüssigkeiten kondensieren. Unterschreitet die Temperatur eines Gases einen bestimmten Wert, dann reicht die



**Abbildung 1.12.** Abhängigkeit der potenziellen Energie vom Abstand zweier Moleküle. Eine große positive potenzielle Energie bei sehr kleinen Abständen ist ein Anzeichen für stark abstoßende Wechselwirkungen. Bei etwas größeren Abständen (einige Moleküldurchmesser) dominieren anziehende Wechselwirkungen und die potenzielle Energie ist negativ. Sind die Moleküle weit voneinander entfernt, so wechselwirken sie nicht mehr miteinander, und die potenzielle Energie ist null.

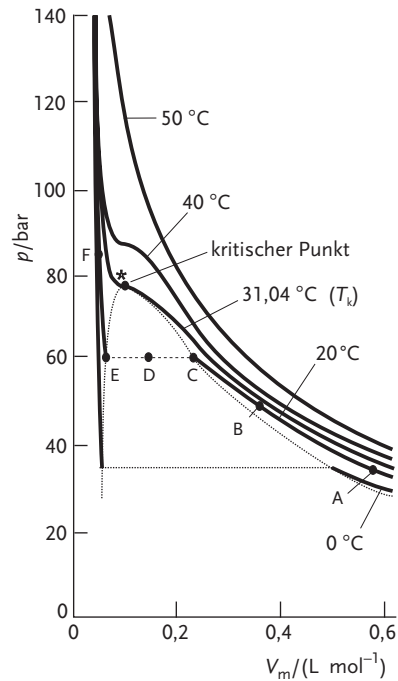
kinetische Energie der Moleküle nicht mehr aus, um den Anziehungskräften der Nachbarn entgegenzuwirken, und die Moleküle halten sich gegenseitig fest. Wenn zwei Moleküle hingegen miteinander in Kontakt kommen, stoßen sie einander ab. Die abstoßende Wechselwirkung ist der Grund dafür, dass Flüssigkeiten und Festkörper ein definiertes Volumen besitzen und nicht in einen winzigen Punkt zusammenfallen.

Intermolekulare Wechselwirkungen – die Anziehung und Abstoßung von Molekülen – tragen zur potenziellen Energie und damit auch zur Gesamtenergie eines Gases bei. Wenn sich Moleküle einander nähern, kommt es zu einer anziehenden Wechselwirkung und, damit verbunden, zu einer Absenkung der Gesamtenergie: Anziehende Wechselwirkungen leisten einen *negativen* Beitrag zur Gesamtenergie. Bei hinreichend kleinem Abstand der Moleküle setzen abstoßende Wechselwirkungen ein, die zu einer Erhöhung der Gesamtenergie führen und somit einen *positiven* Beitrag leisten. Abbildung 1.12 zeigt den allgemeinen Verlauf der intermolekularen potenziellen Energie in Abhängigkeit vom Abstand. Anziehende Wechselwirkungen (negativer Beitrag zur Gesamtenergie) sind im Bereich größerer Abstände dominant, abstoßende Wechselwirkungen (positiver Beitrag zur Gesamtenergie) im Bereich kleiner Abstände.

Die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander haben auch einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften und damit die Zustandsgleichungen der Gase. So entspricht beispielsweise der Verlauf von Isothermen realer Gase nicht der Vorhersage des Boyle'schen Gesetzes. Dies trifft insbesondere für hohe Drücke und tiefe Temperaturen zu, denn bei diesen Bedingungen spielen die Wechselwirkungen eine besonders große Rolle. Abbildung 1.13 zeigt einige experimentell bestimmte Isothermen von Kohlendioxid. Obwohl die gemessenen Isothermen den Isothermen des idealen Gases (Abb. 1.1) bei hohen Temperaturen (und niedrigen



**Abbildung 1.13.** Experimentell bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmte Isothermen von Kohlendioxid. Die kritische Isotherme ist die Isotherme bei der kritischen Temperatur  $T_k = 31,04\text{ °C}$ .

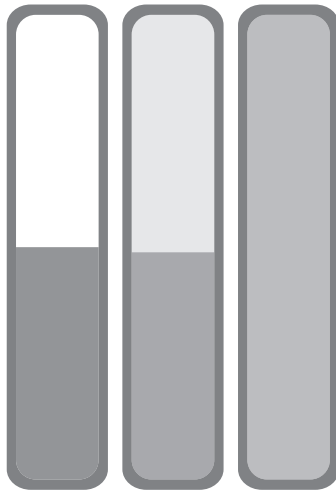


Drücken, außerhalb des in Abb. 1.13 gezeigten Ausschnitts) durchaus ähneln, sind doch erhebliche Unterschiede für Temperaturen unter  $50\text{ °C}$  und Drücke oberhalb von 1 bar vorhanden.

## 1.10

### Die kritische Temperatur

Wir wollen uns nun mit dem genauen Verlauf der Isothermen in Abbildung 1.13 befassen und beginnen mit der Isotherme bei  $20\text{ °C}$ . Am Punkt A ist das Kohlendioxid gasförmig. Komprimieren wir das Gas so lange, bis wir auf der Isotherme den Punkt B erreichen, so steigt der Druck in guter Näherung gemäß dem Boyle'schen Gesetz. Wir können die Kompression fortsetzen, bis das Gas schließlich den Zustand C erreicht. Wenn wir uns vorstellen, das Gas befinde sich in einem Gefäß mit beweglichem Kolben, könnten wir ab jetzt den Kolben in das Gefäß hineindrücken, ohne dass sich der Druck ändert. Im  $pV$ -Diagramm (Abb. 1.13) wird dieser Vorgang durch eine horizontale Linie zwischen den Punkten C und E dargestellt; der Zustand des Gases ändert sich von C über D bis hin zu E. Dieses Verhalten entspricht genau der Kondensation eines Gases zu einer Flüssigkeit. Wenn die Gefäßwände durchsichtig wären, dann könnten wir den gesamten Kondensationsprozess von Beginn an (Zustand C) bis zum Ende (Zustand E)



steigende Temperatur  $\longrightarrow$

**Abbildung 1.14.** Wird eine Flüssigkeit in einem abgedichteten Behälter erhitzt, nimmt die Dichte der flüssigen Phase ab, die Dichte der Gasphase nimmt zu (linker und mittlerer Behälter; die Dichteänderung der jeweiligen Phase wird durch unterschiedliche Schattierungen angedeutet). Wenn die kritische Temperatur erreicht ist, sind die Dichten beider Phasen gleich, und die Grenzfläche verschwindet (rechter Behälter). Ein solcher Behälter muss hohen Drücken und Temperaturen standhalten können: Der Dampfdruck von Wasser beträgt bei der kritischen Temperatur von  $373\text{ °C}$  bereits  $218\text{ atm}$ .

beobachten. In E befindet sich der Kolben auf der Flüssigkeitsoberfläche. Um das Volumen der (jetzt flüssigen) Substanz weiter zu reduzieren, sind erheblich größere Druckänderungen erforderlich. Das erklärt den steilen Anstieg der Isotherme zwischen den Punkten E und F. Betrachten wir nun die zu Grunde liegenden intermolekularen Wechselwirkungen. Die Abnahme des Volumens zwischen C und E hat eine Verkleinerung der intermolekularen Abstände zur Folge, was zu einer deutlichen Verstärkung der anziehenden Wechselwirkungen und somit zum Übergang in den flüssigen Aggregatzustand führt. Wenn wir die Flüssigkeit komprimieren wollen, müssen wir die Abstände zwischen den Molekülen weiter verkleinern. Um die nun verstärkt auftretenden Abstoßungen zu überwinden, muss der Druck ganz erheblich erhöht werden (Übergang von E nach F).

Im Verlauf der Kondensation (beispielsweise im Zustand D) liegt die Substanz sowohl als Gas als auch als Flüssigkeit vor. Beide Aggregatzustände sind durch eine deutlich sichtbare Oberfläche voneinander getrennt (Abb. 1.14). Auch bei geringfügig höheren Temperaturen (zum Beispiel bei  $30\text{ °C}$ ) ist es möglich, durch eine Erhöhung des Drucks eine Änderung des Aggregatzustands herbeizuführen. Die Umwandlung tritt jedoch erst bei größeren Drücken auf. Zudem ist es schwieriger, die Trennfläche genau zu erkennen, denn die Dichte des Gases ist wegen des hohen Drucks fast genauso groß wie die Dichte der Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von  $31,04\text{ °C}$  ( $304,19\text{ K}$ ) scheint sich das Gas kontinuierlich in den kondensierten Zustand umzuwandeln, und es ist keine Trennfläche zwischen den beiden Aggregatzuständen zu erkennen. Diese Temperatur wird als **kritische Temperatur**  $T_k$  bezeichnet. Sobald die Temperatur einer Substanz mindestens so groß ist wie ihre kritische Temperatur, liegt unabhängig vom Druck immer eine einzige Materieform vor, es gibt also keine Trennung mehr zwischen Flüssigkeit und Gas. *Ein Gas kann nur dann durch Druckerhöhung zu einer Flüssigkeit kondensiert werden, wenn die Temperatur des Gases unterhalb der kritischen Temperatur liegt.*

Tabelle 1.4. Kritische Temperaturen einiger Gase.

	<i>Kritische Temperatur/°C</i>
<i>Edelgase</i>	
Helium, He	-268 (5,2 K)
Neon, Ne	-229
Argon, Ar	-123
Krypton, Kr	-64
Xenon, Xe	17
<i>Halogene</i>	
Chlor, Cl <sub>2</sub>	144
Brom, Br <sub>2</sub>	311
<i>Kleine anorganische Moleküle</i>	
Wasserstoff, H <sub>2</sub>	-240
Sauerstoff, O <sub>2</sub>	-118
Wasser, H <sub>2</sub> O	374
Stickstoff, N <sub>2</sub>	-147
Ammoniak, NH <sub>3</sub>	132
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	31
<i>Organische Verbindungen</i>	
Methan, CH <sub>4</sub>	-83
Kohlenstofftetrachlorid, CCl <sub>4</sub>	283
Benzol, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	289

Tabelle 1.4 enthält die kritischen Temperaturen einiger Gase und leicht flüchtiger Flüssigkeiten. Die aufgelisteten Substanzen können nur unterhalb der angegebenen Temperaturen durch Kompression aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand überführt werden. Die kritische Temperatur wird gelegentlich verwendet, um zwischen den Begriffen „Dampf“ und „Gas“ zu unterscheiden: Je nachdem, ob die Temperatur der Gasphase einer Substanz unterhalb oder oberhalb der kritischen Temperatur liegt, wird die Gasphase entweder als Dampf oder als Gas bezeichnet. (Ein Dampf kann durch Kompression verflüssigt werden, während ein Gas allein durch Kompression nicht verflüssigt werden kann.) Daher ist Sauerstoff bei Raumtemperatur ein echtes Gas, während es sich bei der Gasphase von Wasser bei Raumtemperatur um einen Dampf handelt.

Wenn wir ein Gas bei einer Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur komprimieren, erhalten wir ein dichtes fluides Medium, das sich in vieler Hinsicht wie eine Flüssigkeit verhält – seine Dichte beispielsweise ist vergleichbar mit der einer Flüssigkeit, und es kann als Lösungsmittel wirken. Trotzdem kann man das Fluid nicht als Flüssigkeit ansehen, denn es ist nicht durch eine deutlich sichtbare Oberfläche von der Gasphase getrennt. Es handelt sich aber auf Grund der hohen Dichte auch nicht um ein Gas. Ein solches Medium nennt man **überkritisches Fluid**. Einige Stoffe im überkritischen Zustand werden in technischen Prozessen als Lösungsmittel eingesetzt. So dient überkritisches Kohlendioxid zur Extraktion des Coffeins aus Kaffee. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es

keine unerwünschten, möglicherweise giftigen Rückstände gibt. Gegenwärtig sind überkritische Fluide auch deshalb von großem Interesse, weil sie bei gewissen technischen Verfahren anstelle von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) eingesetzt werden können, denn FCKWs sind für ihren schädigenden Einfluss auf die Umwelt bekannt. Da Kohlendioxid entweder direkt aus der Atmosphäre oder (durch Fermentation) aus erneuerbaren organischen Quellen gewonnen werden kann, wird die Nettobelastung der Atmosphäre durch Kohlendioxid nicht weiter erhöht.

### 1.11

#### Der Kompressionsfaktor

Eine nützliche Größe zur Charakterisierung realer Gase ist der **Kompressionsfaktor**  $Z$ . Er ist definiert als das Verhältnis der Molvolumina eines realen und eines idealen Gases bei gleicher Temperatur und gleichem Druck:

$$\text{Kompressionsfaktor} = \frac{\text{Molvolumen eines realen Gases}}{\text{Molvolumen eines idealen Gases}},$$

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}}. \quad (1.20a)$$

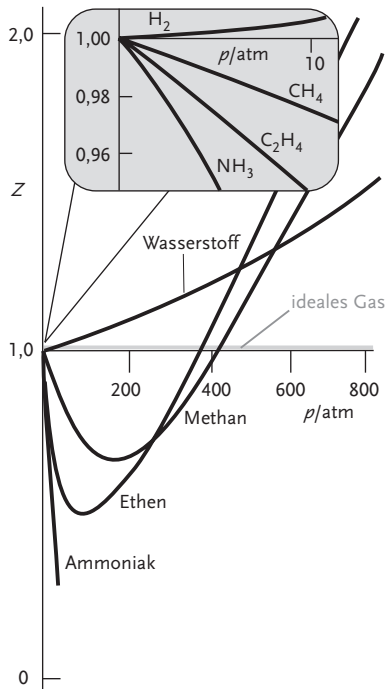
Wenn wir für das Molvolumen des idealen Gases den Ausdruck  $RT/p$  einsetzen (Gleichung (1.3)), erhalten wir die Beziehung

$$Z = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{pV_m}{RT}. \quad (1.20b)$$

Das Symbol  $V_m$  bezeichnet jeweils das Molvolumen des realen Gases. Für ein ideales Gas gilt stets  $Z = 1$ , daher ist die Abweichung des Kompressionsfaktors von 1 ein Maß für die Abweichung des Verhaltens eines Gases von der Idealität.

Abbildung 1.15 zeigt, wie sich der Kompressionsfaktor verschiedener realer Gase in Abhängigkeit vom Druck ändert. Bei niedrigen Drücken ist der Kompressionsfaktor einiger Gase (zum Beispiel Methan, Ethan und Ammoniak) kleiner als 1, das bedeutet, die Molvolumina dieser Gase sind bei gleicher Temperatur und gleichem Druck kleiner als das Molvolumen des idealen Gases. Für diese Gase dominieren bei moderaten Drücken anziehende Wechselwirkungen, die eine Verringerung der intermolekularen Abstände und damit auch des Gesamtvolumens verursachen. Der Kompressionsfaktor aller Gase ist bei hohen Drücken stets größer als 1, für manche Gase (Wasserstoff in Abb. 1.15) sogar im gesamten Druckbereich.<sup>1)</sup> Bei  $Z > 1$  ist das Molvolumen des realen Gases bei gleicher Temperatur und gleichem Druck größer als das Molvolumen des idealen Gases. Bei hohen Drücken sind die intermolekularen Abstände klein, daher dominieren abstoßende Wechselwirkungen, die eine weitere Kompression des Gases erschweren. Bei Was-

1) Der Verlauf der Kurve  $Z(p)$  hängt von der Temperatur ab.



**Abbildung 1.15.** Druckabhängigkeit des Kompressionsfaktors  $Z$  für verschiedene Gase bei  $0\text{ °C}$ . Für das ideale Gas gilt unabhängig vom Druck stets  $Z = 1$ . Bei dieser Temperatur zeigt von den hier aufgeführten Gasen nur Wasserstoff im gesamten Druckbereich ein positives Abweichen vom idealen Verhalten. Alle anderen Gase weichen bei hohen Drücken ebenfalls positiv, bei niedrigen Drücken hingegen negativ vom idealen Verhalten ab. Negative und positive Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases sind eine Folge der Dominanz anziehender bzw. abstoßender Wechselwirkungen.

serstoffmolekülen sind die anziehenden Wechselwirkungen so schwach, dass bereits bei geringen Drücken die abstoßenden Wechselwirkungen dominieren.

**1.12 Die Virialgleichung**

Wir können die Abweichung des Kompressionsfaktors  $Z$  vom „idealen“ Wert 1 dazu verwenden, eine *empirische*, also auf experimentellen Befunden basierende Zustandsgleichung aufzustellen. Wir wollen annehmen, dass sich  $Z$  als eine Summe sehr vieler Terme, beginnend mit dem Summanden 1, darstellen lässt:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \tag{1.21}$$

Die Koeffizienten  $B, C, \dots$  werden als **Virialkoeffizienten** bezeichnet:  $B$  ist der zweite Virialkoeffizient,  $C$  der dritte usw. Der erste Virialkoeffizient ( $A$ ) ist gleich 1.<sup>1)</sup> Die Koeffizienten sind von Gas zu Gas verschieden und hängen von der Tem-

1) Das Wort „virial“ ist vom lateinischen Wort „vis“ (Kraft) abgeleitet. Auf diese Weise soll die Bedeutung der intermolekularen Kräfte für das Verhalten der Gase zum Ausdruck ge-

bracht werden. Die Virialkoeffizienten  $B, C$  usw. werden gelegentlich auch mit den Symbolen  $B_2, B_3$  usw. bezeichnet.

peratur ab. Es ist in der Physikalischen Chemie weit verbreitet, ein unter gewissen Einschränkungen gültiges Gesetz (hier  $Z = 1$  für Gase bei sehr großen Molvolumina) als Näherung eines komplizierteren und universelleren Zusammenhangs anzusehen. In vielen Fällen kann der Gültigkeitsbereich des einfachen Gesetzes durch zusätzliche Terme schrittweise erweitert werden.

Aus den Verläufen der Kurven in Abbildung 1.15 können wir auf die Vorzeichen der Virialkoeffizienten  $B$  und  $C$  schließen. Bei kleinen Drücken sind die Molvolumina von Gasen so groß, dass der Term  $C/V_m^2$  wegen  $C/V_m^2 \ll B/V_m$  vernachlässigt werden kann. Dann bestimmt im Wesentlichen der zweite Virialkoeffizient die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors vom Druck bzw. Molvolumen. Da wir uns in der Regel mit Gasen bei kleinen Drücken beschäftigen, ist  $B$  von allen Virialkoeffizienten der wichtigste. Wir können folgern, dass  $B$  für Wasserstoff wegen  $Z > 1$  positiv, für Methan, Ethan und Ammoniak hingegen wegen  $Z < 1$  negativ ist. Das gilt natürlich nur für diejenige Temperatur, die den dargestellten Kurven zu Grunde liegt. Mit zunehmendem Druck und damit abnehmendem  $V_m^2$  steigt der Einfluss des dritten Summanden  $C/V_m^2$ . Für positive Werte von  $C$  ist daher der Kompressionsfaktor bei hohen Drücken für alle Gase größer als 1 (Abb. 1.15). Um die Virialkoeffizienten eines Gases zu bestimmen, muss zunächst der Kompressionsfaktor in Abhängigkeit vom Druck oder Molvolumen gemessen werden. Anschließend kann ein Satz von Virialkoeffizienten durch mathematische Anpassungsverfahren so bestimmt werden, dass der Verlauf von  $Z$  über den gesamten Druck- bzw. Volumenbereich möglichst gut wiedergegeben wird.<sup>1)</sup>

Wir wollen nun Gleichung (1.21) in Form einer Zustandsgleichung angeben. Durch Kombination der Gleichungen (1.21) und (1.20b) erhalten wir

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

Wenn wir beide Seiten mit  $RT/V_m$  multiplizieren und zusätzlich  $V_m$  durch  $V/n$  ersetzen, ergibt sich folgender Ausdruck für  $p$ :

$$p = \frac{nRT}{V} \left( 1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right). \quad (1.22)$$

Gleichung (1.22) wird **Virialgleichung** genannt. Bei sehr geringen Drücken sind wegen des entsprechend großen Molvolumens die Terme  $nB/V$  und  $n^2C/V^2$  sehr klein und können, wie auch alle noch folgenden Summanden, vernachlässigt werden. Daher geht die Virialgleichung im Grenzfall sehr kleiner Drücke ( $p \rightarrow 0$ ) in die Zustandsgleichung des idealen Gases über.

1) Anm. d. Übers.: Die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors vom Druck wird durch die Gleichung  $Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$  beschrie-

ben. Die Virialkoeffizienten  $B$  und  $B'$  bzw.  $C$  und  $C'$  usw. lassen sich im Allgemeinen nicht ineinander umrechnen.

## 1.13

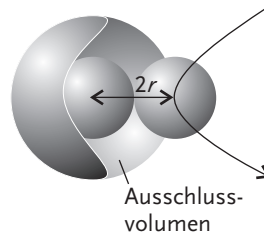
**Die van-der-Waals-Gleichung**

Die Virialgleichung ist eine äußerst zuverlässige Zustandsgleichung. Ihr Nachteil besteht darin, wenig anschaulich zu sein. Wir können nicht auf den ersten Blick erkennen, warum Gase vom idealen Verhalten abweichen oder zu Flüssigkeiten kondensieren. Im Jahr 1873 formulierte der holländische Physiker Johannes van der Waals die nach ihm benannte genäherte Zustandsgleichung. Die **van-der-Waals-Gleichung** ist keine exakte Zustandsgleichung, zeigt jedoch in sehr anschaulicher Weise, wie die intermolekularen Wechselwirkungen zu Abweichungen vom idealen Verhalten beitragen, und ist ein weiteres Beispiel für eine mathematische, quantitativ nachprüfbare Beziehung auf der Basis eines tragfähigen Modells.

Auf Grund der abstoßenden Wechselwirkung können zwei Moleküle einander nicht beliebig nahe kommen, das heißt, ein bestimmter intermolekularer Abstand kann nicht unterschritten werden. Das einzelne Molekül kann sich also nicht innerhalb des gesamten Volumens  $V$  frei bewegen. Wir müssen daher  $V$  um einen bestimmten Wert reduzieren. Das zu subtrahierende Volumen ist proportional zur Zahl der Moleküle und zum Volumen, das jedes einzelne Molekül ausschließt, also für andere Moleküle unzugänglich macht (Abb. 1.16). Wir können somit den Einfluss der abstoßenden Kräfte berücksichtigen, indem wir in der Zustandsgleichung des idealen Gases  $V$  durch  $V - nb$  ersetzen. Die Proportionalitätskonstante  $b$  beschreibt den Zusammenhang zwischen der Stoffmenge des Gases und der Volumenabnahme. Wir erhalten auf diesem Weg aus  $p = nRT/V$  eine modifizierte Form der Zustandsgleichung des idealen Gases:

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

Diese Zustandsgleichung entspricht noch nicht der kompletten van-der-Waals-Gleichung, da der Einfluss anziehender Wechselwirkungen nicht berücksichtigt ist. Wir können sie aber bereits zur Beschreibung des Verhaltens von Gasen verwenden, wenn die abstoßenden Wechselwirkungen dominant sind. Bei niedrigen Drücken ist das Gesamtvolumen  $V$  des Gases sehr viel größer als das Ausschlussvolumen der Moleküle. Diesen Sachverhalt geben wir in der Form  $V \gg nb$  an. Das bedeutet, dass  $nb$  gegen  $V$  im Nenner des Bruchs vernachlässigt werden kann, so dass sich wieder die Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt. Es ist immer sinnvoll zu überprüfen, ob wir ein bekanntes Gesetz erhalten, wenn wir eine aufgestellte Gleichung durch plausible physikalische Näherungen vereinfachen.



**Abbildung 1.16.** Wird ein Molekül als eine Kugel mit dem Radius  $r$  und dem Volumen  $v_{\text{mol}} = \frac{4}{3}\pi r^3$  behandelt, dann können sich zwei Moleküle maximal bis auf den Abstand  $2r$  annähern. Das bedeutet, dass eine Kugel um ein Molekül mit dem Radius  $2r$  und dem Volumen  $8v_{\text{mol}}$  für andere Moleküle nicht zugänglich ist.

Während abstoßende Wechselwirkungen einen Einfluss auf das Volumen haben, in dem sich die Moleküle frei bewegen können, bewirken anziehende Wechselwirkungen eine Veränderung des Drucks. Wir wollen annehmen, dass die anziehende Kraft auf ein einzelnes Molekül proportional zur Konzentration  $n/V$  des Gases ist. Die Moleküle werden durch anziehende Wechselwirkungen abgebremst und prallen daher seltener *und* mit geringerer Wucht auf die Wände des Gefäßes. Wir können also erwarten, dass sich der Druck um einen Betrag verringert, der proportional zum *Quadrat* der molaren Konzentration ist: Beide Effekte – die Zahl der Stöße auf die Wand nimmt ab, gleichzeitig werden die Stöße schwächer – tragen jeweils einen Faktor  $n/V$  zur Verringerung des Drucks bei. Um den Zusammenhang in Form einer Gleichung angeben zu können, führen wir die Proportionalitätskonstante  $a$  ein und erhalten

$$\text{Druckabnahme} = a \times \left(\frac{n}{V}\right)^2.$$

Wir fassen nun unsere Teilergebnisse zu einer Zustandsgleichung zusammen, die die Einflüsse von abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen berücksichtigt:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2. \quad (1.23a)$$

Dies ist die **van-der-Waals-Gleichung**. Wir können sie umformen, um die Ähnlichkeit zur Zustandsgleichung des idealen Gases ( $pV = nRT$ ) deutlich zu machen:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.23b)$$

Wir haben die van-der-Waals-Gleichung anhand physikalischer Überlegungen aus der Zustandsgleichung des idealen Gases abgeleitet. Hierzu haben wir das Eigenvolumen der Moleküle sowie den Einfluss der intermolekularen Kräfte betrachtet. Die van-der-Waals-Gleichung kann auch auf andere Art hergeleitet werden, aber der von uns eingeschlagene Weg ist sehr anschaulich. Er hat darüber hinaus den Vorteil, dass wir die **van-der-Waals-Konstanten**  $a$  und  $b$  einführen konnten, ohne ihnen eine konkrete physikalische Bedeutung zuschreiben zu müssen. In der Tat sind  $a$  und  $b$  eher als empirische Parameter aufzufassen, das heißt, es ist nicht möglich, diese Parameter quantitativ auf molekulare Eigenschaften zurückzuführen. Die van-der-Waals-Konstanten sind von Gas zu Gas verschieden, jedoch im Unterschied zu den Virialkoeffizienten von der Temperatur unabhängig. In Tabelle 1.5 sind die van-der-Waals-Konstanten einiger Gase angegeben. Aus der Art, wie wir die van-der-Waals-Gleichung abgeleitet haben, folgt:

1. Die van-der-Waals-Konstante  $a$  (der Parameter für die anziehenden Wechselwirkungen) sollte groß sein für Moleküle, die einander stark anziehen.
2. Die van-der-Waals-Konstante  $b$  (der Parameter für die abstoßenden Wechselwirkungen) sollte groß sein für Moleküle, die eine große Ausdehnung besitzen.



**Tabelle 1.5.** Van-der-Waals-Konstanten einiger Gase.

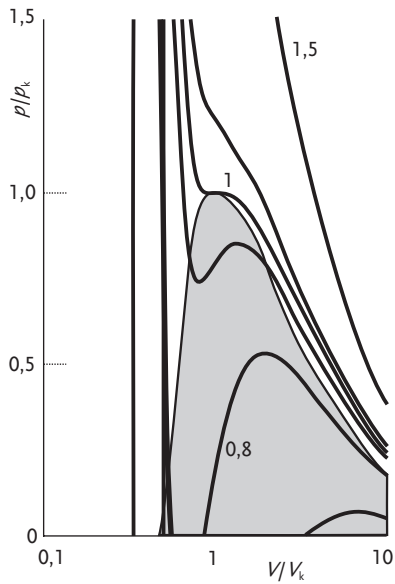
	$a/(\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-2})$	$b/(\text{L mol}^{-1})$
Luft	1,4	0,039
Ammoniak, $\text{NH}_3$	4,17	0,037
Argon, Ar	1,35	0,032
Kohlendioxid, $\text{CO}_2$	3,59	0,043
Ethan, $\text{C}_2\text{H}_6$	5,49	0,064
Ethen, $\text{C}_2\text{H}_4$	4,47	0,057
Helium, He	0,034	0,024
Wasserstoff, $\text{H}_2$	0,244	0,027
Stickstoff, $\text{N}_2$	1,39	0,039
Sauerstoff, $\text{O}_2$	1,36	0,032
Xenon, Xe	4,19	0,051

Abbildung 1.17 zeigt einige Isothermen, die mit Hilfe der van-der-Waals-Gleichung für unterschiedliche Temperaturen berechnet wurden. Durch einen Vergleich mit experimentell bestimmten Isothermen (Abb. 1.13) können wir beurteilen, wie gut diese Näherungsgleichung das Verhalten realer Gase beschreibt. Alles in allem werden die gemessenen Isothermen recht gut reproduziert, abgesehen von dem wellenartigen Verlauf, den die genäherten Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur zeigen. Man nennt diesen Abschnitt einer Isotherme **van-der-Waals-Schleife**. Das von den van-der-Waals-Schleifen vorhergesagte Verhalten ist physikalisch unsinnig, da innerhalb bestimmter Bereiche eine Erhöhung des Drucks zu einer Volumenzunahme führen müsste. Deshalb kann man die van-der-Waals-Schleifen durch geeignete horizontale Linien ersetzen (Abb. 1.18).<sup>1)</sup> Die van-der-Waals-Konstanten in Tabelle 1.5 wurden durch eine Anpassung der berechneten Kurven an die Verläufe gemessener Isothermen bestimmt.

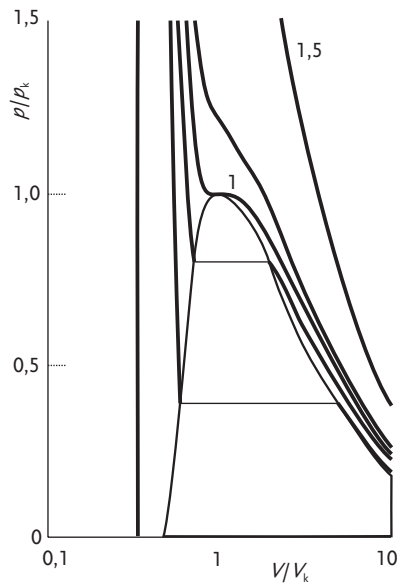
Aus Abschnitt 1.9 wissen wir bereits, dass der Verlauf der Isothermen realer Gase umso besser der Zustandsgleichung des idealen Gases entspricht, je höher die Temperatur und je geringer der Druck ist. Wir wollen nun prüfen, ob die van-der-Waals-Gleichung diesen Sachverhalt richtig wiedergibt. Wenn wir auf der rechten Seite von Gleichung (1.23a) einen hinreichend hohen Wert für  $T$  einsetzen, ist der zweite Term sehr viel kleiner als der erste und kann daher vernachlässigt werden. Ferner ist bei genügend kleinen Drücken das Ausschlussvolumen  $nb$  deutlich kleiner als das Volumen  $V$  des Gases, so dass wir den Nenner im ersten Term durch  $V$  ersetzen können. Die van-der-Waals-Gleichung geht somit für hohe Temperaturen und niedrige Drücke in die Zustandsgleichung des idealen Gases ( $p = nRT/V$ ) über.

1) Theoretische Überlegungen zeigen, dass die beiden Flächen ober- und unterhalb der horizontalen Linie, die von der van-der-Waals-

Schleife und der Linie selbst eingeschlossen werden, gleich sein müssen.



**Abbildung 1.17.** Berechnete van-der-Waals-Isothermen. Druck und Volumen sind auf den Achsen in Einheiten des kritischen Drucks  $p_k$  ( $p_k = a/27b^2$ ) bzw. des kritischen Volumens  $V_k$  ( $V_k = 3b$ ) angegeben. Die zu den einzelnen Isothermen gehörigen Temperaturen sind in der Form  $T/T_k$  ( $T_k = 8a/27Rb$ ) angegeben. Die zu  $T/T_k = 1$  gehörige Isotherme ist die kritische Isotherme, also die Isotherme bei der kritischen Temperatur.



**Abbildung 1.18.** Die physikalisch sinnlosen van-der-Waals-Schleifen können durch horizontale Linien ersetzt werden, die die Schleifen in zwei gleich große Flächen einteilen. Die Isothermen, die sich nach dieser Korrektur ergeben, ähneln sehr stark den experimentellen Isothermen.

## 1.14

## Die Verflüssigung von Gasen

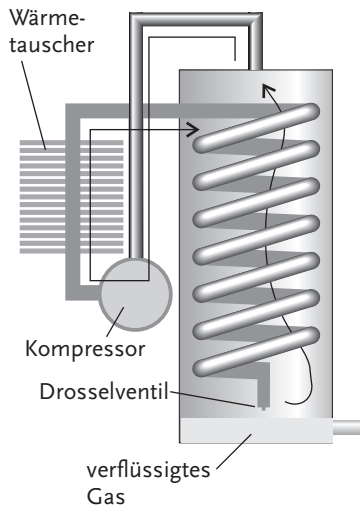
Ein Gas kondensiert zur Flüssigkeit, wenn es auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunkts, dessen Lage vom Druck abhängt, abgekühlt wird. Wenn wir beispielsweise Chlorgas bei einem Druck von 1 atm verflüssigen wollen, müssen wir es auf eine Temperatur unterhalb von  $-34\text{ °C}$  abkühlen. Das kann durch ein Kältebad aus Trockeneis (festes Kohlendioxid) erreicht werden. Da die Temperatur des Kältebads die Siedetemperatur des Gases unterschreiten muss, ist dieses einfache Verfahren bei Gasen mit niedrigen Siedepunkten wie Sauerstoff ( $-183\text{ °C}$ ) oder Stickstoff ( $-196\text{ °C}$ ) praktisch nicht mehr durchführbar.

Ein alternatives technisches Verfahren beruht auf der Wirkung intermolekularer Kräfte. Wir wissen bereits, dass die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases proportional zur Quadratwurzel der Temperatur ist (Gleichung (1.15)). Eine Verringerung dieser Geschwindigkeit hat daher eine Abnahme der Temperatur zur Folge. Wenn wir die Molekülgeschwindigkeiten so weit erniedrigen, dass sich die Teilchen auf Grund der anziehenden Wechselwirkungen nicht mehr voneinander lösen können, geht das Gas in den flüssigen Aggregatzustand über.

Um den physikalischen Hintergrund dieses Verfahrens besser verstehen zu können, stellen wir uns zunächst einen Ball vor, der in die Luft geworfen wird: Der Ball wird wegen der Erdanziehung mit zunehmender Höhe langsamer, und seine kinetische Energie wird in potenzielle Energie umgewandelt. Wir wissen bereits, dass auch Moleküle einander anziehen. Diese Wechselwirkung ist zwar von grundlegend anderer Natur als die Gravitationswechselwirkung; wir wollen dies aber hier vernachlässigen, da es uns nicht um den Ursprung der Effekte geht. Wie der Ball mit zunehmender Entfernung zur Erde langsamer wird, sollten auch die Geschwindigkeiten der Moleküle abnehmen, wenn diese sich voneinander entfernen. Genau das passiert aber, wenn wir ein Gas expandieren lassen: Das Volumen nimmt zu, und daher steigt auch der Abstand der Moleküle untereinander. Wenn wir verhindern, dass bei diesem Vorgang Wärme von außen zugeführt wird, nimmt die Temperatur des Gases ab. Betrachten wir den gesamten Prozess noch einmal auf molekularer Ebene: Wenn dem Gas ein größeres Volumen zur Verfügung gestellt wird, müssen sich die einzelnen Moleküle von den anziehenden Kräften ihrer Nachbarmoleküle lösen, um das gesamte Volumen ausfüllen zu können. Das erfordert jedoch eine Umwandlung von kinetischer in potenzielle Energie und führt somit zu einer Verlangsamung der Moleküle. Wegen der Abnahme der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle ist das Gas nun kälter als vor der Expansion. Technisch realisiert man diesen Vorgang, indem man ein komprimiertes Gas durch ein „Drosselventil“, eine sehr feine Öffnung, strömen lässt. Auf Grund des Druckunterschieds expandiert das Gas und kühlt sich dabei ab. Dies wird als **Joule-Thomson-Effekt** bezeichnet.<sup>1)</sup> Dieses Verfahren funktioniert

1) Der Joule-Thomson-Effekt wurde zuerst von James Joule (ihm zu Ehren ist die Einheit der Energie benannt) und William Thomson (dem

späteren Lord Kelvin) beobachtet und untersucht.



**Abbildung 1.19.** Die Funktionsweise einer Linde-Kühlmaschine. Das komprimierte Gas wird vor der Expansion im Gegenstromverfahren abgekühlt, das bereits expandierte Gas übernimmt die Rolle des Kühlmittels. Auf diese Weise werden beim Expansionschritt immer tiefere Temperaturen erreicht, bis schließlich die Verflüssigung des Gases eintritt.

nur für reale Gase, bei denen anziehende intermolekulare Wechselwirkungen dominieren. Wenn die Moleküle im Wesentlichen einander abstoßen, wird bei einer Expansion des Gases potenzielle in kinetische Energie umgewandelt und die Geschwindigkeiten der Moleküle nehmen im Mittel zu. Daher führt der Joule-Thomson-Effekt für Gase mit einem Kompressionsfaktor  $Z > 1$  zur Erwärmung, wenn das Gas expandiert.

Abbildung 1.19 zeigt den schematischen Aufbau einer zur Verflüssigung von Gasen verwendeten *Linde-Kühlmaschine*. Das Gas durchläuft mehrere Expansions- und Kompressionschritte. In jedem Schritt wird dem Gas die bei der Kompression auftretende Kompressionswärme beim Durchlaufen eines Wärmetauschers entzogen. Das expandierte und damit abgekühlte Gas strömt nun dem noch komprimierten Gas entgegen und kühlt es bereits vor der Expansion weiter ab. Da der Joule-Thomson-Effekt bei abnehmender Temperatur des komprimierten Gases für eine zunehmende Temperaturdifferenz während der Expansion sorgt, tritt nach mehreren Expansionschritten die Verflüssigung ein.

### Zusammenfassung

Folgende Konzepte sollten Ihnen nun vertraut sein:

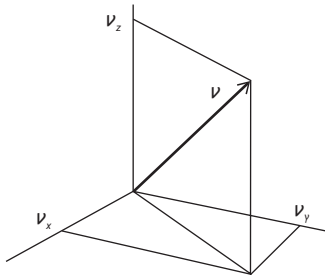
1. Eine Zustandsgleichung ist eine Gleichung, die eine Beziehung zwischen dem Druck, dem Volumen, der Temperatur und der Stoffmenge einer Substanz herstellt.
2. Die Zustandsgleichung des idealen Gases,  $pV = nRT$ , ist ein Grenzgesetz, das im Grenzfall  $p \rightarrow 0$  anwendbar ist.

3. Die Zustandsgleichung des idealen Gases basiert auf dem Boyle'schen Gesetz ( $p \propto 1/V$ ), dem Charles'schen Gesetz ( $V \propto T$ ) und dem Avogadro'schen Prinzip ( $V \propto n$ ).
4. Das Dalton'sche Gesetz besagt, dass der Gesamtdruck einer Mischung idealer Gase der Summe der Drücke entspricht, den jedes Gas bei gleicher Temperatur allein in dem Gefäß ausüben würde.
5. Der Partialdruck eines Gases ist definiert als  $p_j = x_j \times p$ , wobei  $x_j$  der Stoffmengenanteil des Gases J in der Mischung und  $p$  der Gesamtdruck ist.
6. In der kinetischen Gastheorie werden die Eigenschaften eines idealen Gases aus einem Modell abgeleitet, bei dem ein Gas als eine Ansammlung von Teilchen betrachtet wird, die sich kontinuierlich und dabei regellos bewegen.
7. Die mittlere Geschwindigkeit und die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases sind jeweils proportional zur Quadratwurzel der Temperatur und umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse des Gases.
8. Die Eigenschaften der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung sind in den Abbildungen 1.8 und 1.9 zusammengefasst.
9. Als Diffusion bezeichnet man den Vorgang, bei dem sich eine Substanz im Laufe der Zeit in einer anderen Substanz verteilt. Als Effusion bezeichnet man das Entweichen eines Gases aus einem Gefäß durch ein kleines Loch.
10. Das Graham'sche Effusionsgesetz besagt, dass die Effusionsrate eines Gases umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse des Gases ist.
11. Die Stoßzahl  $z$  und die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Moleküle in einem Gas sind durch die Beziehung  $c = \lambda z$  miteinander verknüpft.
12. Die Zustandsgleichung eines realen Gases hängt von den intermolekularen Wechselwirkungen ab; die genaue Zustandsgleichung wird über die Virialkoeffizienten  $B, C, \dots$  ausgedrückt:  $p = (nRT/V)(1 + nB/V + n^2C/V^2 + \dots)$ .
13. Die van-der-Waals-Gleichung ist eine Näherung der exakten Zustandsgleichung, bei der anziehende Wechselwirkungen durch eine Konstante  $a$  und abstoßende Wechselwirkungen durch eine Konstante  $b$  beschrieben werden:  $p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$ .
14. Als Joule-Thomson-Effekt bezeichnet man das Abkühlen eines Gases, wenn es ohne Zufuhr von Wärme expandiert, nachdem es durch ein Drosselventil geströmt ist.

### Zusatzinformation 1.1

#### Die kinetische Gastheorie

Eine wichtige Aufgabe in der Physikalischen Chemie ist die Entwicklung von strengen Theorien, die auch experimentell überprüfbare quantitative Aussagen erlauben, aus einfachen qualitativen Modellvorstellungen. Die kinetische Gastheorie ist ein exzellentes Beispiel für diese Vorgehensweise, da sie aus den in diesem Kapitel beschriebenen Konzepten präzise mathematische Ausdrücke ableitet. Die Entwicklung eines Modells besteht gewöhnlich aus einer Reihe von Schritten;



**Abbildung 1.20.** Ein Vektor  $\mathbf{v}$  und seine drei Komponenten in einem Koordinatensystem mit aufeinander senkrecht stehenden Achsen.

jeder Schritt basiert auf einer klaren Vorstellung des zu Grunde liegenden physikalischen Bilds, in diesem Fall also auf der Vorstellung eines Gases als einer Ansammlung von Massenpunkten, die sich kontinuierlich und ungeordnet bewegen. Die entscheidenden quantitativen Beziehungen, die wir benötigen, sind die Gleichungen der klassischen Mechanik. Daher wollen wir uns zunächst einen kurzen Überblick über die Begriffe Geschwindigkeit und Impuls sowie über das zweite Newton'sche Axiom verschaffen.

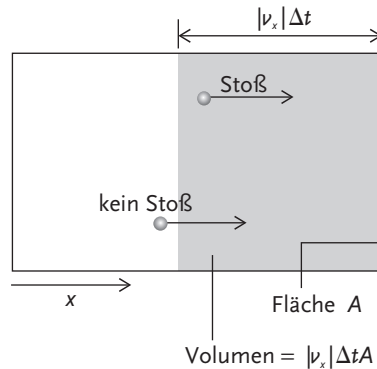
Die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  ist eine vektorielle Größe und besitzt somit sowohl einen Betrag als auch eine Richtung. Der Betrag  $v$  des Geschwindigkeitsvektors ist gegeben durch  $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ .<sup>1)</sup>  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  sind die Komponenten des Vektors jeweils entlang der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse (Abb. 1.20). Der Betrag einer Komponente, also deren Wert ohne Vorzeichen, wird mit  $|\dots|$  bezeichnet. So ist beispielsweise  $|v_x|$  der Betrag der Komponente  $v_x$ . Der Impuls  $\mathbf{p}$  eines Teilchens mit der Masse  $m$  entspricht dem Vektor  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  mit dem Betrag  $p = mv$ . Nach dem zweiten Newton'schen Axiom entspricht die Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, genau der zeitlichen Änderung des Impulses (der Rate der Änderung), also dem Quotienten aus der Impulsänderung und dem Zeitintervall, in dem die Änderung auftritt.

Nun können wir mit der Ableitung von Gleichung (1.9) beginnen. Betrachten wir zunächst die Anordnung in Abbildung 1.21. Ein Teilchen mit der Masse  $m$  bewegt sich mit einer Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  parallel zur  $x$ -Achse ( $v_x > 0$  entspricht einer Bewegung nach rechts und  $v_x < 0$  einer Bewegung nach links). Wenn dieses Teilchen mit der rechten Wand zusammenstößt und dabei reflektiert wird, dann ändert sich dessen Impuls von  $+m|v_x|$  vor dem Stoß auf  $-m|v_x|$  nach dem Stoß (wenn es sich mit der gleichen Geschwindigkeit in die entgegengesetzte Richtung bewegt). Die  $x$ -Komponente des Impulses ändert sich daher bei jedem Stoß um  $2m|v_x|$  (die  $y$ - und die  $z$ -Komponente ändern sich nicht). Wenn nun in einem Zeitintervall  $\Delta t$  viele Moleküle mit der Wand zusammenstoßen, dann entspricht die Gesamtänderung des Impulses dem Produkt aus der Impulsänderung für ein einzelnes Molekül und der Anzahl der Moleküle, die die Wand innerhalb des Zeitintervalls erreichen.

1) Anm. d. Übers.: Im deutschen Sprachgebrauch ist es durchaus üblich, auch den Betrag des Geschwindigkeitsvektors als Geschwindigkeit zu bezeichnen. Ob bei der

Verwendung des Begriffs Geschwindigkeit nun der Vektor oder nur der Betrag gemeint ist, erschließt sich aber in der Regel aus dem Zusammenhang.

**Abbildung 1.21.** Modell für die Berechnung des Drucks eines idealen Gases gemäß der kinetischen Gastheorie. Der Übersichtlichkeit halber ist hier nur die  $x$ -Komponente der Geschwindigkeit dargestellt (die beiden anderen Komponenten ändern sich nicht, wenn das Molekül mit der Wand zusammenstößt). Alle Moleküle innerhalb der schattierten Fläche erreichen die Wand im Zeitintervall  $\Delta t$ , wenn sie in Richtung Wand fliegen.



Nun müssen wir genau diese Anzahl berechnen. Da ein Molekül mit der Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  im Zeitintervall  $\Delta t$  eine Entfernung von  $|v_x|\Delta t$  parallel zur  $x$ -Achse zurücklegen kann, stoßen alle Moleküle innerhalb eines Abstands  $|v_x|\Delta t$  mit der Wand zusammen, vorausgesetzt, sie fliegen in Richtung Wand. Wenn die Wand die Fläche  $A$  hat, werden somit alle Teilchen im Volumen  $A \times |v_x|\Delta t$  die Wand erreichen (wenn sie in Richtung Wand fliegen). Die Teilchenzahldichte, die Anzahl der Teilchen dividiert durch das Gesamtvolumen, beträgt  $nN_A/V$  ( $n$  ist die Gesamtstoffmenge aller Moleküle im Behälter,  $V$  ist das Volumen des Behälters und  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante). Daher ergibt sich die Anzahl der Moleküle im Volumen  $A|v_x|\Delta t$  zu  $(nN_A/V) \times A|v_x|\Delta t$ . Zu jedem Zeitpunkt bewegt sich die eine Hälfte der Teilchen von links nach rechts und die andere Hälfte von rechts nach links, so dass die mittlere Stoßzahl auf die Wand im Zeitintervall  $\Delta t$  durch den Ausdruck  $\frac{1}{2}nN_AA|v_x|\Delta t/V$  gegeben ist.

Die Gesamtänderung des Impulses im Zeitintervall  $\Delta t$  ergibt sich aus dem Produkt der Zahl der Stöße auf die Wand und der Impulsänderung  $2m|v_x|$  für ein einzelnes Molekül:

$$\text{Impulsänderung} = \frac{nN_AA|v_x|\Delta t}{2V} \times 2m|v_x| = \frac{nmN_AAv_x^2\Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2\Delta t}{V}.$$

Im letzten Schritt wurde die Beziehung  $M = mN_A$  verwendet. Nun können wir die Kraft als zeitliche Änderung des Impulses berechnen:

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

Somit ergibt sich der Druck als Quotient aus Kraft und Fläche zu

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

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

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

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen dem Druck und der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit  $c$  ableiten. Für die Geschwindigkeit  $v$  eines einzelnen Moleküls gilt  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Da die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit als  $c = \langle v^2 \rangle^{1/2}$  definiert ist (Gleichung (1.10)), ergibt sich folgende Beziehung:

$$c^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Da sich die Moleküle aber völlig regellos bewegen, sind alle drei Mittelwerte identisch. Somit gilt  $c^2 = 3\langle v_x^2 \rangle$  beziehungsweise  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}c^2$ . Gleichung (1.9) ergibt sich nun unmittelbar, wenn wir diese Beziehung in  $p = nM\langle v_x^2 \rangle/V$  einsetzen.

### Verständnisfragen

- 1.1 Beschreiben Sie, wie die von Boyle, Charles und Avogadro durchgeführten Experimente zur Formulierung der Zustandsgleichung des idealen Gases führten.
- 1.2 Erläutern Sie den Begriff „Partialdruck“ und beschreiben Sie, warum das Dalton'sche Gesetz ein Grenzgesetz ist.
- 1.3 Erklären Sie mit Hilfe einer molekularen Modellvorstellung die Temperaturabhängigkeit von Diffusions- und Effusionsraten.
- 1.4 Beschreiben Sie die einzelnen Schritte, die zur Aufstellung der van-der-Waals-Gleichung führen.

### Aufgaben

Behandeln Sie alle Gase als ideal, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes verlangt ist.

Aufgaben, die mit dem Symbol ‡ gekennzeichnet sind, erfordern die Anwendung von Differenzial- oder Integralrechnung.

- 1.5 Welchen Druck übt gasförmiger Stickstoff mit einer Masse von 2,045 g bei 21 °C in einem Gefäß mit einem Volumen von 2,00 L aus?
- 1.6 Eine Probe gasförmigen Neons mit einer Masse von 255 mg nimmt bei 122 K ein Volumen von 3,00 L ein. Wie groß ist der Druck des Gases?



- 1.7 Überraschenderweise wirkt Stickstoffmonoxid (NO) im menschlichen Körper als Neurotransmitter. Um dieses Phänomen zu untersuchen, wird Stickstoffmonoxid in einem Gefäß mit einem Volumen von 250,0 mL aufgefangen. Bei 19,5 °C beträgt der Druck des Gases 24,5 kPa. Wie groß ist die Stoffmenge an NO-Molekülen?
- 1.8 In Haushaltsgeräten zur Erzeugung von Sprudelwasser werden Stahlzylinder eingesetzt, die mit Kohlendioxid gefüllt sind. Diese Zylinder haben ein Volumen von 250 mL und, wenn sie leer sind, eine Masse von 0,74 kg. Wie groß ist der Druck des Kohlendioxidgases bei 20 °C in einem vollen Zylinder mit einer Masse von 1,04 kg?
- 1.9 Man untersucht die Wirkung hoher Drücke auf (auch menschliche) Organismen, um beispielsweise mögliche Gefahren des Tiefseetauchens besser abschätzen zu können. Welcher Druck ist notwendig, um 1,00 L Luft bei 25 °C und 1,00 atm bei gleicher Temperatur auf ein Volumen von 100 cm<sup>3</sup> zu komprimieren?
- 1.10 Behälter, die Gase unter Druck enthalten, sind gewöhnlich mit einem Warnhinweis ausgestattet, da sie unbedingt vor hohen Temperaturen geschützt werden müssen. Eine Sprühdose, deren Treibgas bei 18 °C einen Druck von 125 kPa ausübt, wird in ein Feuer geworfen. Wie groß ist der Druck des Gases, wenn die Temperatur der Dose auf 700 °C angestiegen ist?
- 1.11 An Orten, die tief unter dem Meeresspiegel oder auf der Mondoberfläche liegen, müssen wir den zur Atmung benötigten Sauerstoff in komprimierter Form in Sauerstoffflaschen mit uns führen. Berechnen Sie den Druck von gasförmigem Sauerstoff, der ausgehend von einem Volumen von 7,20 L bei 101 kPa auf ein Volumen von 4,21 L komprimiert wird.
- 1.12 Eine Probe Heliumgas nimmt bei 22,2 °C ein Volumen von 1,00 L ein. Auf welche Temperatur muss das Gas abgekühlt werden, wenn das Volumen auf 100 cm<sup>3</sup> verringert werden soll?
- 1.13 Der Auftrieb eines Heißluftballons beruht darauf, dass sich die Luft in der Ballonhülle beim Erwärmen ausdehnt und dadurch ihre Dichte abnimmt. Auf welche Temperatur, ausgehend von 340 K, muss eine gegebene Luftmenge aufgeheizt werden, damit das Volumen um 14 % zunimmt?
- 1.14 Auf Höhe des Meeresspiegels nimmt eine bestimmte Masse Luft bei einem Druck von 104 kPa und einer Temperatur von 21,1 °C ein Volumen von 2,0 m<sup>3</sup> ein. Wie groß ist das Volumen der gleichen Luftmasse in höheren Regionen der Atmosphäre bei Werten für Druck und Temperatur von (a) 52 kPa, -5,0 °C und (b) 880 Pa, -52,0 °C?
- 1.15 Eine Taucherglocke hat an Deck eines Schiffs einen Luftraum von 3,0 m<sup>3</sup>. Wie groß ist das Volumen des Luftraums in 50 m Wassertiefe, wenn die Wassertemperatur mit der Temperatur der Luft auf Höhe des Meeresspiegels übereinstimmt? Nehmen Sie eine mittlere Dichte des Meerwassers von 1,025 g cm<sup>-3</sup> an.
- 1.16 Ein Wetterballon hat bei 20 °C auf Höhe des Meeresspiegels einen Radius von 1,0 m. Nach Erreichen der maximalen Höhe dehnt sich der Ballon auf einen

Radius von 3,0 m aus. Welcher Druck herrscht innerhalb des Ballons, wenn die Temperatur  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt?

- 1.17 Um die Atmosphäre eines anderen Planeten nachzubilden, wird eine Gas­mischung aus 320 mg Methan, 175 mg Argon und 225 mg Stickstoff her­gestellt. Bei 300 K beträgt der Partialdruck des Stickstoffs 15,2 kPa. Berechnen Sie (a) das Volumen und (b) den Gesamtdruck der Gasmischung.
- 1.18 Wasser hat bei der Temperatur des Bluts einen Dampfdruck von 47 Torr. Wie groß ist der Partialdruck der trockenen Luft in der Lunge bei einem Gesamt­druck von 760 Torr?
- 1.19 Die Molmasse einer Substanz kann in einfacher Weise aus der Dichte im gasförmigen Zustand ermittelt werden. Diese Methode liefert allerdings deut­lich weniger genaue Ergebnisse als zum Beispiel die Massenspektrometrie. Die Dichte einer gasförmigen Substanz beträgt  $1,23\text{ g L}^{-1}$  bei 330 K und 25,5 kPa. Wie groß ist die Molmasse dieser Substanz?
- 1.20 Um die Molmasse eines Gases bestimmen zu können, wird eine bestimmte Menge davon in einen evakuierten Glaskolben mit einem Volumen von  $250\text{ cm}^3$  eingeleitet. Die anschließende Messung von Druck, Temperatur und Masse des Gases liefert Werte von 152 Torr, 298 K und 33,5 mg. Wie groß ist die Molmasse des Gases?
- 1.21 Ein Behälter mit einem Volumen von 22,4 L enthält 2,0 mol  $\text{H}_2$  und 1,0 mol  $\text{N}_2$  bei 273,15 K. Berechnen Sie (a) die Partialdrücke und (b) den Gesamt­druck der Gasmischung.
- 1.22 Die unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen leichter und schwerer Gase kann man sich zu Nutze machen, um die Zusammensetzung der Atmo­sphäre fremder Planeten zumindest teilweise zu ermitteln, da die schnelleren Moleküle die notwendige Fluchtgeschwindigkeit erreichen und dadurch den Planeten verlassen können. Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit von (a) Heliumatomen und (b)  $\text{CH}_4$ -Molekülen bei (i) 77 K, (ii) 298 K und (iii) 1000 K.
- 1.23 ‡Zeigen Sie mit Hilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas mit der Molmasse  $M$  bei einer Temperatur  $T$  durch den Ausdruck  $(8RT/\pi M)^{1/2}$  gegeben ist. (*Hinweis:* Verwenden Sie ein Integral der Form  $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = n!/2a^2$ .)
- 1.24 ‡Zeigen Sie mit Hilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, dass die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas mit der Molmasse  $M$  bei einer Temperatur  $T$  durch den Ausdruck  $(3RT/M)^{1/2}$  gegeben ist. (*Hinweis:* Verwenden Sie ein Integral der Form  $\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = (3/8a^2)(\pi/a)^{1/2}$ .)
- 1.25 ‡Leiten Sie mit Hilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas mit der Molmasse  $M$  bei einer Temperatur  $T$  her. (*Hinweis:* Die Geschwindigkeit, bei der die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung den maximalen Wert annimmt, ergibt sich aus der Bedingung  $dF/ds = 0$ .)

- 1.26 ‡ Berechnen Sie mit Hilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung den Anteil aller  $N_2$ -Moleküle, die sich bei 500 K mit einer Geschwindigkeit zwischen 290 und 300  $m s^{-1}$  bewegen.
- 1.27 Bei welchem Druck entspricht die mittlere freie Weglänge von Argonatomen ( $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ ) bei 25 °C dem Durchmesser einer Kugel mit einem Volumen von 1,0 L?
- 1.28 Bei welchem Druck entspricht die mittlere freie Weglänge von Argonatomen ( $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ ) bei 25 °C dem Zehnfachen ihres eigenen Durchmessers?
- 1.29 Für die Untersuchung photochemischer Prozesse in den oberen Schichten der Atmosphäre benötigen wir in der Regel die Stoßzahlen verschiedener Atome und Moleküle. In einer Höhe von 20 km betragen Temperatur und Druck 217 K bzw. 0,050 atm. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge von  $N_2$ -Molekülen ( $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$ ) unter diesen Bedingungen?
- 1.30 Wie oft stößt ein Argonatom in 1,0 s bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von (a) 10 bar, (b) 100 kPa und (c) 1,0 Pa mit anderen Atomen zusammen?
- 1.31 Berechnen Sie die Gesamtzahl aller Stöße pro Sekunde in 1,0 L Argon für die in Aufgabe 1.30 angegebenen Werte von Druck und Temperatur.
- 1.32 Wie oft stößt ein  $N_2$ -Molekül in 20 km Höhe pro Sekunde mit anderen Molekülen zusammen? Verwenden Sie die Angaben aus Aufgabe 1.29.
- 1.33 Die Ausbreitung von Abgasen durch die Atmosphäre wird im Wesentlichen durch Winde, teilweise aber auch durch die Diffusion der Moleküle hervorgerufen. Die Geschwindigkeit des letzteren Prozesses hängt davon ab, wie weit sich ein Molekül bewegt, bevor es mit einem anderen Molekül zusammenstößt. Berechnen Sie die mittlere freie Weglänge eines zweiatomigen Moleküls mit  $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$  in Luft bei 25 °C und (a) 10 bar, (b) 103 kPa und (c) 1,0 Pa.
- 1.34 Wie hängt die mittlere freie Weglänge der Moleküle von der Temperatur des Gases ab, wenn das Gasvolumen konstant bleibt?
- 1.35 Berechnen Sie den Druck von 1,0 mol  $C_2H_6$  bei den Temperaturen und Volumina (i) 273,15 K und 22,414 L sowie (ii) 1000 K und 100  $cm^3$  unter der Annahme, dass sich das Gas (a) wie ein ideales und (b) wie ein van-der-Waals-Gas verhält. Verwenden Sie die Angaben aus Tabelle 1.5.
- 1.36 Berechnen Sie die Differenz der Drücke, die sich aus der van-der-Waals-Gleichung und der Zustandsgleichung des idealen Gases für 10,00 g Kohlendioxid in einem Gefäß mit einem Volumen von 100  $cm^3$  bei 25,0 °C ergeben.
- 1.37 Geben Sie die van-der-Waals-Gleichung in Form einer Virialentwicklung in Potenzen von  $1/V_m$  an. Bestimmen Sie, ausgehend von dieser Entwicklung, Ausdrücke zur Berechnung von  $B$  und  $C$  aus  $a$  und  $b$ . (*Hinweis:* Verwenden Sie die Potenzreihenentwicklung  $(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ ; Reihenentwicklungen werden im Anhang 2 besprochen.)
- 1.38 Aus Messungen an Argon bei 273 K wurden die Virialkoeffizienten  $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$  bestimmt. Berechnen Sie die Werte von  $a$  und  $b$  für die zugehörige van-der-Waals-Gleichung.

- 1.39 Zeigen Sie, dass es eine Temperatur gibt, bei der der zweite Virialkoeffizient  $B$  für ein van-der-Waals-Gas den Wert null annimmt. Berechnen Sie den Wert dieser Temperatur für Kohlendioxid. (*Hinweis:* Verwenden Sie den in Aufgabe 1.37 abgeleiteten Ausdruck für  $B$ .)
- 1.40 ‡Der kritische Punkt eines van-der-Waals-Gases entspricht genau dem Sattelpunkt der kritischen Isotherme. An diesem Punkt gelten somit die Bedingungen  $dp/dV_m = 0$  (die Steigung der Isotherme ist null) und  $d^2p/dV_m^2 = 0$  (die Krümmung der Isotherme ist null). (a) Berechnen Sie diese beiden Ableitungen mit Hilfe von Gleichung (1.23a) und leiten Sie für die kritischen Größen jeweils einen Ausdruck in Abhängigkeit von den van-der-Waals-Konstanten her. (b) Zeigen Sie, dass der Kompressionsfaktor am kritischen Punkt den Wert  $\frac{3}{8}$  annimmt.