

ner Vielzahl örtlich begrenzter Quellen an die Atmosphäre abgegeben. 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. Das Entweichen eines Gases aus einem Gefäß durch ein kleines Loch, zum Beispiel aus einem Reifen oder einem aufgeblasenen Ballon, bezeichnet man als **Effusion** (siehe Abb. 1.8).

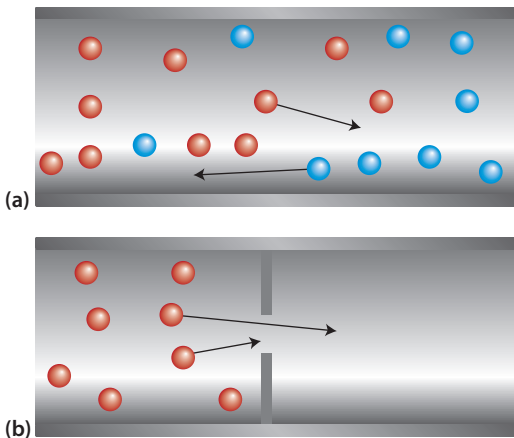


Abb. 1.8 (a) Der Begriff Diffusion bezeichnet die Ausbreitung von Molekülen einer Substanz in einen Raum, der ursprünglich von einer anderen Substanz eingenommen wurde. Durch die Bewegung der Moleküle beider Substanzen diffundiert jede Substanz in die jeweils andere hinein. (b) Der Begriff Effusion bezeichnet das Entweichen von Molekülen aus einem Gefäß durch ein kleines Loch.

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. Mit der Diffusion werden wir uns erst in Abschn. 6.7 eingehender befassen.

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:

$$\text{Effusionsrate} \propto \frac{1}{M^{1/2}}. \quad (1.22)$$

Die Effusionsrate entspricht der Anzahl an Molekülen (der Stoffmenge in mol), die pro Sekunde aus dem Gefäß entweicht, und sie ist proportional zur Fläche der Öffnung, durch die die Moleküle entweichen: im Folgenden gehen wir davon aus, dass die Fläche der Öffnungen grundsätzlich identisch ist, wenn wir zwei Effusionsraten miteinander vergleichen.

Illustration 1.6: Das Graham'sche Effusionsgesetz

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

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

Die Masse des im gleichen Zeitraum aus dem Gefäß entweichenden Kohlendioxids ist größer als die Masse des entweichenden Wasserstoffs, denn obwohl etwa fünfmal so viele Wasserstoffmoleküle pro Zeiteinheit das Gefäß verlassen, ist die Masse eines Moleküls Kohlendioxid mehr als zwanzigmal so groß 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 Änderung der Stoffmenge beziehungsweise der Zahl der Moleküle. Der Begriff Effusionsrate bezeichnet genau diese Größe.

Selbsttest 1.8

Nehmen Sie an, dass 5,0 g Argon durch Effusion entweichen. Welche Masse Stickstoff würde unter denselben Bedingungen entweichen?

[Antwort: 4,2 g]

Die hohe Effusionsrate von Gasen mit einer sehr kleinen Molmasse wie Wasserstoff und Helium ist der Grund dafür, warum diese sehr leicht durch poröse Gefäßwände (zum Beispiel aus Gummi) entweichen. Die unterschiedlichen Effusionsraten durch poröse Barrieren macht man sich auch bei der Herstellung von Kernbrennstäben aus Uran zu Nutze, bei der das seltenere, spaltbare Isotop ^{235}U (Anteil 0,720 %) vom wesentlich häufigeren ^{238}U getrennt wird. Dabei

wird das Uran in die leicht flüchtige, 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.

Das Graham'sche Effusionsgesetz ergibt sich in einfacher Weise aus der kinetischen Gastheorie, denn die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} der Gasmoleküle ist nach Gl. (1.20a) umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse. Da die Effusionsrate, die Zahl der pro Zeiteinheit durch ein Loch austretenden Moleküle, proportional zur Anzahl der Moleküle ist, die diese Öffnung erreichen (und damit auch proportional zu deren Geschwindigkeit), ist die Effusionsrate ebenfalls umgekehrt proportional zu $M^{1/2}$.

1.2.5 Intermolekulare Stöße

Die Strecke, die ein Molekül im Durchschnitt zwischen zwei Stößen zurücklegt, wird **mittlere freie Weglänge** λ (lambda) genannt. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle in Flüssigkeiten entspricht nur einem Bruchteil ihres eigenen Durchmessers, da sie unmittelbar auf ein benachbartes Molekül treffen, sobald sie ihre Position auch nur einen Bruchteil ihres eigenen Durchmessers verändern. In Gasen hingegen kann die mittlere freie Weglänge mehrere hundert Moleküldurchmesser betragen. 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. Wie wir in der folgenden Herleitung 1.2 sehen werden, beträgt die mittlere freie Weglänge eines Moleküls in einem idealen Gas

$$\lambda = \frac{kT}{2^{1/2}\sigma p} \quad (1.23)$$

wobei σ (sigma) den **Stoßquerschnitt** bezeichnet, also diejenige Fläche eines Moleküls, die am Stoß beteiligt ist. Wenn wir nun einen Stoß definieren als ein Ereignis, bei dem sich zwei Moleküle bis auf einen bestimmten Abstand d nähern, dem Moleküldurchmesser (also das Zweifache ihres Radius), dann gilt $\sigma = \pi d^2$ (siehe Abb. 1.9).

Herleitung 1.2: Die mittlere freie Weglänge

Zur Berechnung der mittleren freien Weglänge gehen wir davon aus, dass ein Molekül im Verlauf sei-

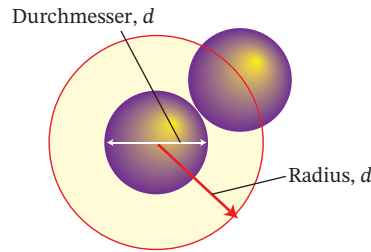


Abb. 1.9 Um das Stoßverhalten der Moleküle eines idealen Gases quantitativ beschreiben zu können, betrachtet man die Moleküle als Zentren von Kugeln mit dem Durchmesser d . Ein Molekül stößt mit einem anderen zusammen, wenn sich letzteres in einem Zylinder mit dem Radius d befindet und sich beide Moleküle parallel zur Zylinderachse aufeinander zu bewegen. Der Stoßquerschnitt eines Moleküls entspricht der Querschnittsfläche πd^2 des Zylinders.

ner Bewegung durch den Raum mehrfach mit anderen Molekülen zusammenstößt. Es gilt

$$\lambda = \frac{\text{mittlere zurückgelegte Weglänge}}{\text{mittlere Anzahl der Stöße}}.$$

Sowohl den Zähler als auch der Nenner in dieser Gleichung müssen wir nun durch mathematische Terme ausdrücken, die physikalische Größen enthalten. Beide Komponenten hängen von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle ab.

Schritt 1: Formulierung des Zählers.

Diese Formulierung ist einfach: innerhalb eines Zeitintervalls Δt legt ein Molekül die Wegstrecke $l = \bar{c}\Delta t$ zurück.

Schritt 2: Formulierung des Nenners.

Im selben Zeitintervall Δt durchläuft das Molekül einen Zylinder mit dem Volumen $\sigma\bar{c}\Delta t$. Sofern sich ein weiteres Molekül innerhalb des Zylinders befindet, kommt es zum Stoß. Wenn wir die Partikelzahldichte des Gases mit N bezeichnen, dann ergibt sich die Anzahl der Kollisionen aus dem Produkt aus dem durchlaufenen Volumen mal Partikelzahldichte, also $\sigma\bar{c}\Delta tN$. Allerdings müssen wir berücksichtigen, dass sich nicht nur das stoßende Molekül bewegt, sondern auch dessen Stoßpartner. Daher sollten wir genauer anstelle von \bar{c} von der mittleren *relativen* Geschwindigkeit der Moleküle \bar{c}_{rel} sprechen, und für die Anzahl der Stöße schreiben: $\sigma\bar{c}_{\text{rel}}\Delta tN$.

Schritt 3: Formulierung der Partikelzahldichte.

Die Partikelzahldichte ist $N = N/V$. Aus dem idealen Gasgesetz, $pV = nRT$ mit $n = N/N_A$ (N_A ist die Avogadro-Konstante), ergibt sich, dass $n/V = p/RT$ ist. Daraus folgt $N/V = nN_A/V = pN_A/RT$. Wenn wir noch bedenken, dass $R = N_A k$ ist (mit der Boltzmann-Konstanten k), dann ergibt sich $N = p/kT$.

Schritt 4: Berechnung der mittleren relativen Geschwindigkeit.

Es existiert eine einfache Beziehung zwischen der mittleren Geschwindigkeit und der mittleren relativen Geschwindigkeit: um sie zu finden, müssen wir die Molmasse eines Moleküls in Gl. (1.20b) durch die *reduzierte* (molare) Masse ersetzen. Wie wir an anderer Stelle noch sehen werden, wird die reduzierte Molare Masse μ in Gleichungen verwendet, in denen die relative Bewegung von Partikeln betrachtet wird. Für Partikel der Massen m_A bzw. m_B gilt

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Für zwei Moleküle mit identischen Massen m gilt daher für die reduzierte Masse $\mu = \frac{1}{2}m$, und die reduzierte molare Masse ist $\frac{1}{2}M$. Mit Gl. (1.20b) folgt, dass

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left(\frac{8RT}{\pi \times \frac{1}{2}M} \right)^{1/2} = 2^{1/2} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = 2^{1/2} \bar{c}$$

und daher ergibt sich die mittlere Anzahl der Stöße im Zeitintervall Δt zu $2^{1/2} \sigma \bar{c} \Delta t N$.

Schritt 5: Kombination der Terme für Zähler und Nenner.

Für die mittlere freie Weglänge ergibt sich schließlich

$$\lambda = \frac{\bar{c} \Delta t}{2^{1/2} \sigma \Delta t N} = \frac{1}{2^{1/2} \sigma N} = \frac{kT}{2^{1/2} \sigma p}.$$

Dies entspricht Gl. (1.23).

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 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 ($z = 10^9 \text{ s}^{-1}$), daher beträgt die Zeit zwischen zwei Stößen unter diesen Bedingungen im Durchschnitt etwa 1 ns.

Wenn wir die mittlere freie Weglänge λ , also die im Mittel während eines freien Flugs zurückgelegte Strecke, durch die Zeit $1/z$ zwischen zwei Stößen dividieren, sollten wir eine mittlere Geschwindigkeit der Moleküle erhalten. Es folgt, dass die mittlere freie Weglänge

ge und die Stoßzahl wie folgt zusammenhängen:

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \frac{\overbrace{\text{mittlere freie Weglänge}}^{\lambda}}{\underbrace{\text{Zeit zwischen zwei Stößen}}_{1/z}} = \frac{\lambda}{1/z} = \lambda z \quad (1.24)$$

Mit der Definition für λ aus Gl. (1.23) und $\bar{c}_{\text{rel}} = 2^{1/2} \bar{c}$ (siehe Herleitung 1.2) ergibt sich

$$z = \frac{\bar{c}_{\text{rel}}}{\lambda} = \frac{2^{1/2} \bar{c}}{\frac{kT^{1/2}}{2} \sigma p} = \frac{2 \sigma p \bar{c}}{kT}$$

und daher, durch Kombination mit Gl. (1.20b), für die Stoßzahl (ideales Gas):

$$z = \frac{2 \sigma p}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}. \quad (1.25)$$

Illustration 1.7: Die mittlere freie Weglänge

Mit den Angaben aus Tab. 1.3 und Gl. (1.23) können wir die mittlere freie Weglänge von O_2 -Molekülen bei Standardtemperatur und Standarddruck (SATP, 25 °C, 1 bar) berechnen:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\overbrace{1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}^k \times \overbrace{298 \text{ K}}^T}{\underbrace{2^{1/2} \times 0,40 \times 10^{-18} \text{ m}^2}_{\sigma} \times \underbrace{1,00 \times 10^5 \text{ Pa}}_p} \\ &= \frac{1,381 \times 10^{-23} \times 298 \text{ J}}{2^{1/2} \times 0,40 \times 10^{-18} \times 1,00 \times 10^5 \text{ Pa m}^2} \\ &= 7,3 \times 10^{-8} \text{ m} = 73 \text{ nm}. \end{aligned}$$

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 $8,6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Das bedeutet, jedes Molekül stößt 8,6 Milliarden Mal pro Sekunde mit einem anderen zusammen.

Selbsttest 1.9

Wie groß ist die Stoßzahl für Cl_2 -Moleküle in einer Chlorgas-Probe unter denselben Bedingungen?

[Antwort: 10 ns^{-1}]

Auch an dieser Stelle wollen wir einige wichtige Zusammenhänge aus den Ausdrücken für λ und z (Gln. (1.23) bis (1.25)) ableiten:

- Aus der Proportionalität $\lambda \propto 1/p$ ergibt sich: *Die mittlere freie Weglänge nimmt ab, wenn der Druck zunimmt.*

Tab. 1.3 Stoßquerschnitte einiger Atome und Moleküle.

Spezies	σ/nm^2
Argon, Ar	0,36
Ethen, C_2H_4	0,64
Benzol, C_6H_6	0,88
Methan, CH_4	0,46
Chlor, Cl_2	0,93
Kohlendioxid, CO_2	0,52
Wasserstoff, H_2	0,27
Helium, He	0,21
Stickstoff, N_2	0,43
Sauerstoff, O_2	0,40
Schwefeldioxid, SO_2	0,58

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

Eine Zunahme des Drucks bedeutet, dass bei konstanter Temperatur in einem bestimmten Volumen mehr Moleküle vorhanden sind. Dadurch reduziert sich die mittlere freie Weglänge, denn das einzelne Molekül trifft häufiger auf andere Moleküle und legt zwischen zwei Stößen eine kürzere Strecke zurück. So sinkt beispielsweise die mittlere freie Weglänge von O_2 -Molekülen von 73 auf 36 nm, wenn der Druck bei 25 °C von 1,0 auf 2,0 bar verdoppelt wird.

- Aus der Proportionalität $\lambda \propto 1/\sigma$ ergibt sich: *Die mittlere freie Weglänge nimmt mit zunehmendem Stoßquerschnitt der Moleküle ab.*

Wenn die Moleküle einen größeren Stoßquerschnitt besitzen, nimmt die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen mit anderen Molekülen zu, folglich verringert sich auch die mittlere freie Weglänge. Der Stoßquerschnitt σ von Benzolmolekülen (0,88 nm²) ist etwa viermal so groß wie der von Heliumatomen (0,21 nm²), bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist deshalb die mittlere freie Weglänge von Benzolmolekülen viermal kürzer (siehe Tab. 1.3).

- Aus der Proportionalität $z \propto p$ ergibt sich: *Die Stoßzahl steigt, wenn der Druck zunimmt.*

Bei gleicher Temperatur benötigt ein Molekül in einem dichteren, komprimierten Gas weniger Zeit, bis es auf ein benachbartes Molekül trifft. Dadurch erhöht sich bei zunehmendem Druck die Stoßzahl. So führt die Verdopplung des Drucks von Sauerstoffgas auch zu einer Verdopplung der Stoßzahl der O_2 -Moleküle, z. B. von $8,6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ unter SATP-Bedingungen (siehe Illustration 1.7) auf $17 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei Erhöhung des Drucks auf 2,0 bar (und konstanter Temperatur).

- Aus den Proportionalitäten $z \propto c$ und $c \propto 1/M^{1/2}$ ergibt sich: Schwere Moleküle stoßen pro Zeiteinheit

seltener mit anderen zusammen als leichte Moleküle, sofern ihr Stoßquerschnitt identisch ist.

Schwere Moleküle bewegen sich bei gleicher Temperatur im Mittel langsamer als leichte Moleküle. Daher ist auch ihre Stoßzahl geringer, d. h. sie kollidieren seltener mit anderen Molekülen.

Schlüsselkonzepte

1. Die **kinetische Gastheorie** berücksichtigt ausschließlich die kinetische Energie der Gasmoleküle.
2. Wichtige Ergebnisse dieses Modells sind die abgeleiteten Beziehungen für den Druck und die **quadratisch gemittelte Geschwindigkeit**.
3. Sowohl die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit als auch die mittlere Geschwindigkeit von Molekülen sind proportional zur Quadratwurzel der Temperatur, und umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Molmasse.
4. Die **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung** gibt für jede beliebige Temperatur den Anteil der Moleküle eines Gases an, die Geschwindigkeiten innerhalb eines bestimmten Bereiches besitzen.
5. Das **Graham'sche Effusionsgesetz** besagt, dass bei vorgegebenem Druck und Temperatur die Effusionsrate eines Gases umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der molaren Masse der Gasmoleküle ist.
6. Die **Stoßzahl** ist definiert als die Anzahl der Kollisionen eines Moleküls innerhalb eines Zeitintervalls geteilt durch die Dauer dieses Intervalls.
7. Die **mittlere freie Weglänge** ist die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt.

1.3 Reale Gase

Motivation

Reale Gase weichen in ihrem Verhalten von der Modellvorstellung des idealen Gases ab, und es ist wichtig diese real existierenden Eigenschaften beschreiben zu können. Diese Abweichungen vom idealen Verhalten erlauben es, einen tiefer greifenden Einblick in die Natur der Wechselwirkungen zwischen Molekülen zu gewinnen. Die Berücksichtigung und Beschreibung dieser Wechselwirkungen ist darüber hinaus ein exzellentes Beispiel für die Verfeinerung von theoretischen Modellvorstellungen in der Physikalischen Chemie.

Schlüsselideen

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

Voraussetzungen

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

Bei unseren Überlegungen in Abschn. 1.2 zur kinetischen Gastheorie haben wir vorausgesetzt, dass in einem idealen Gas die mittlere freie Weglänge λ 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:

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

Aufgrund 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, und wir müssen unser Modell erweitern. In der Physikalischen Chemie bauen komplexe Theorien häufig auf einfacheren Modellvorstellungen auf, die sukzessive verfeinert werden, um sie mit den beobachteten Ergebnissen weitergehender Experimente in Einklang zu bringen.

1.3.1 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 kinetische Energie der Moleküle nicht mehr aus, um den Anziehungskräften der Nachbarn entgegenzuwirken, und die Mo-

leküle halten sich gegenseitig fest. Wenn zwei Moleküle hingegen miteinander in engen 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 1.10 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

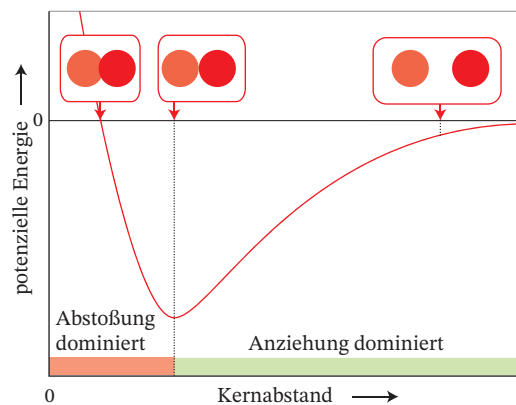


Abb. 1.10 Abhängigkeit der potenziellen Energie vom Abstand zweier Moleküle. Eine große positive potenzielle Energie bei sehr kleinen Abständen ist ein Anzeichen für stark abstoßende Wechselwirkungen. Bei etwas größeren Abständen (einige Moleküldurchmesser) dominieren anziehende Wechselwirkungen und die potenzielle Energie ist negativ. Sind die Moleküle weit voneinander entfernt, so wechselwirken sie nicht mehr miteinander, und die potenzielle Energie ist null.

besonders große Rolle. Abbildung 1.11 zeigt einige experimentell bestimmte Isothermen von Kohlendioxid. Obwohl die gemessenen Isothermen denjenigen des idealen Gases (Abb. 1.1) bei hohen Temperaturen (und niedrigen Drücken, außerhalb des in Abb. 1.11 gezeigten Ausschnitts) durchaus ähneln, sind doch erhebliche Unterschiede für Temperaturen unter 50 °C und Drücke oberhalb von 1 bar vorhanden.

1.3.2 Die kritische Temperatur

Um den genauen Verlauf der Isothermen in Abb. 1.11 zu verstehen, befassen wir uns mit der Isotherme bei 20 °C und folgen ihrem Verlauf von Punkt A bis F:

- Am Punkt A ist das Kohlendioxid gasförmig, und die Kurve verläuft wie die Isotherme eines idealen Gases.

Toolkit 5: Differenzialrechnung

Die **erste Ableitung** einer Funktion $y(x)$ wird symbolisiert mit dy/dx . Sie gibt die Steigung der Funktion an jedem Punkt der Kurve an (Abb. T1). Ein positiver Wert für die erste Ableitung bedeutet einen Anstieg der Kurve von links nach rechts (bei größer werdendem x); ein negativer Wert für die erste Ableitung bedeutet einen Abfall der Kurve; wenn die erste Ableitung null ist, besitzt die Kurve an der untersuchten Stelle ein Maximum oder ein Minimum (und verläuft parallel zur x -Achse).

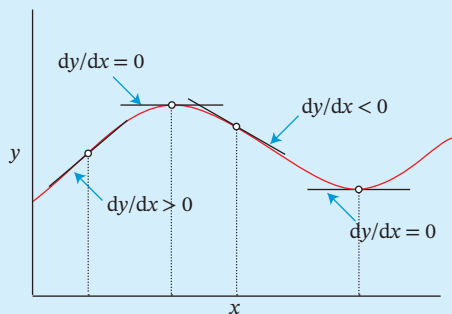


Abb. T1

Eine wichtige Beziehung zur Bildung der ersten Ableitung einer Funktion ist:

$$\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$$

Wenn die betrachtete Funktion die allgemeine Form $y = mx^2 + b$ besitzt, folgt daraus für die erste Ableitung – da sowohl m als auch b Konstanten sind: $dy/dx = 2mx$. In diesem Fall vergrößert sich also die Steigung mit steigendem x immer weiter. Die oben angegebene Beziehung für dx^n/dx gilt auch, wenn n negativ ist, wie in folgendem Beispiel (die erste Ableitung für die Funktion $1/x$ nach x):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \frac{1}{x} &= \frac{d(1/x)}{dx} = \frac{d(x^{-1})}{dx} = \frac{\overbrace{-x}^{n=-1}}{\overbrace{-2}^{n-1}} = -\frac{1}{x^2} \end{aligned}$$

Die ersten Ableitungen für zwei wichtige Funktionen lauten:

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax} \quad \frac{d}{dx} e^{f(x)} = \left(\frac{df(x)}{dx} \right) e^{f(x)}$$

Zwei weitere, fundamentale Ergebnisse sind:

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{a+bx} = -\frac{b}{(a+bx)^2} \quad \frac{d}{dx} \frac{1}{(a+bx)^2} = -\frac{2b}{(a+bx)^3}$$

Die Ergebnisse für komplexere Funktionen werden in „Toolkit 11: Ableitungsregeln“ in Abschn. 4.1 besprochen.

Die **zweite Ableitung** einer Funktion erhalten wir, wenn das Ergebnis der ersten Ableitung *erneut* abgeleitet wird, geschrieben d^2y/dx^2 . Beispiel: die erste Ableitung der Funktion $y = mx^2 + b$ lautet $2mx$, die zweite Ableitung derselben Funktion ist $2m$. Für die Übungen in diesem Buch sollten Sie wissen, dass

$$\frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{a+bx} = \frac{d}{dx} \left\{ -\frac{b}{(a+bx)^2} \right\} = \frac{2b^2}{(a+bx)^3}$$

ist. Ein positiver Wert für die zweite Ableitung bedeutet, dass die Funktion an der untersuchten Stelle ein *Minimum* besitzt (Kurvenverlauf U-förmig); ein negativer Wert bedeutet hingegen, dass die Funktion dort ein *Maximum* besitzt (Kurvenverlauf ∩-förmig). Wenn die zweite Ableitung null ist, liegt ein *Wendepunkt* vor, an dem die „Biegung“ der Kurve ihre Richtung ändert (Abb. T2).

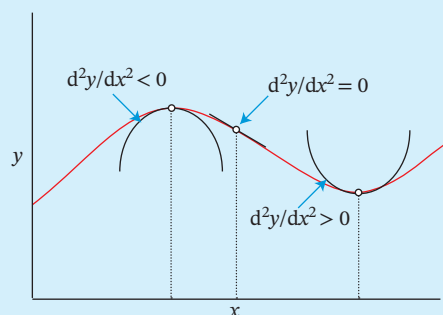


Abb. T2

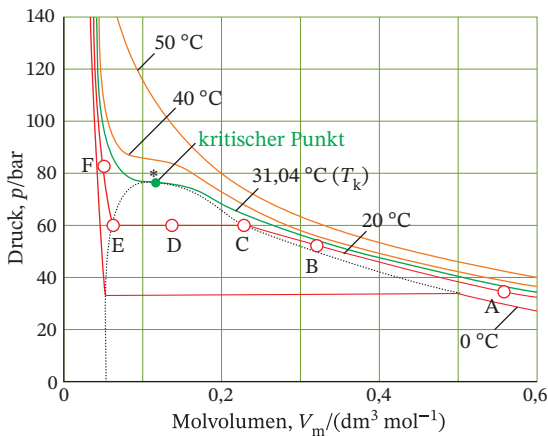


Abb. 1.11 Experimentell bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmte Isothermen von Kohlendioxid. Die kritische Isotherme ist die Isotherme bei der kritischen Temperatur $T_k = 31,04\text{ °C}$.

- Komprimieren wir das Gas in einem Gefäß mit beweglichem Kolben 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.
- Ab jetzt können wir den Kolben in das Gefäß hineindrücken, ohne dass sich der Druck ändert (in Abb. 1.11 wird dieser Vorgang durch eine horizontale Linie zwischen den Punkten C und E dargestellt).
- Um das Volumen der Substanz von Punkt E nach Punkt F weiter zu reduzieren, muss der Druck ganz erheblich erhöht werden.

Dieses Verhalten entspricht genau den Erwartungen bei Kondensation eines Gases von Punkt C bis hin zu einer Flüssigkeit am Punkt E. Wenn die Gefäßwände durchsichtig wären, dann könnten wir den gesamten Kondensationsprozess beobachten:

- Am Punkt C beginnt das Gas damit sich zu verflüssigen.
- Die Kondensation ist abgeschlossen, wenn Punkt E erreicht wird, und der Kolben befindet sich auf der Flüssigkeitsoberfläche.
- Für die weitere Kompression der (jetzt flüssigen) Substanz vom Punkt E weiter zu Punkt F sind erheblich größere Druckänderungen erforderlich. Dies zeigt, welche Kräfte überwunden werden müssen, um eine Flüssigkeit auch nur um einen geringen Betrag zu komprimieren.

Betrachten wir nun die intermolekularen Wechselwirkungen, die eine Erklärung für das beobachtete Verhalten liefern:

- 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.
- Im Übergang von E nach F wird versucht, Moleküle, die bereits in engem Kontakt zueinander stehen, noch weiter zu komprimieren und die immer stärker werdenden Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen zu überwinden.

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. 1.12). Auch bei geringfügig höheren Temperaturen (zum Beispiel bei 30 °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 Kohlendioxid-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 Flüssig-*

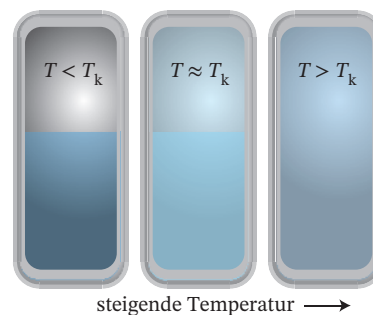


Abb. 1.12 Wird eine Flüssigkeit in einem abgedichteten Behälter erhitzt, nimmt die Dichte der flüssigen Phase ab, die Dichte der Gasphase nimmt zu (linker und mittlerer Behälter; die Dichteänderung der jeweiligen Phase ist durch unterschiedliche Schattierungen angedeutet). Wenn die kritische Temperatur 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 °C bereits 218 atm .

Tab. 1.4 Kritische Temperaturen einiger Gase.

	Kritische Temperatur $T_k/^\circ\text{C}$
<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_2	144
Brom, Br_2	311
<i>Kleine anorganische Moleküle</i>	
Ammoniak, NH_3	132
Kohlendioxid, CO_2	31
Wasserstoff, H_2	–240
Stickstoff, N_2	–147
Sauerstoff, O_2	–118
Wasser, H_2O	374
<i>Organische Verbindungen</i>	
Benzol, C_6H_6	289
Methan, CH_4	–83
Tetrachlormethan, CCl_4	283

keit kondensiert werden, wenn die Temperatur des Gases unterhalb der kritischen Temperatur liegt.

Wenn wir uns in Abb. 1.11 auf die **kritische Isotherme** – also diejenige Isotherme bei der kritischen Temperatur T_k – konzentrieren, erkennen wir, dass die Volumina der Substanz in den Zuständen C und E identisch sind und in einem einzelnen Punkt, dem sogenannten **kritischen Punkt**, zusammen treffen. Den zugehörigen Druck nennt man den **kritischen Druck** p_k , und das zugehörige Volumen das **kritische molare Volumen** V_k der Substanz. Zusammen mit der kritischen Temperatur T_k (siehe Tab. 1.4) nennt man diese drei Größen auch die **kritischen Konstanten** einer Substanz. Aus Tab. 1.4 können wir z. B. entnehmen, dass Stickstoffgas oberhalb einer Temperatur von 126 K (–147 °C) nicht verflüssigt werden kann. Die kritische Temperatur wird gelegentlich verwendet, um zwischen den Begriffen „Dampf“ und „Gas“ zu unterscheiden:

- Wir bezeichnen die Gasphase einer Substanz als **Dampf**, wenn ihre Temperatur *unterhalb der kritischen Temperatur* liegt. Dampf kann durch Kompression alleine verflüssigt werden.
- Wir bezeichnen die Gasphase einer Substanz als **Gas**, wenn ihre Temperatur *oberhalb der kritischen Temperatur* liegt. Gas kann durch Kompression alleine *nicht* verflüssigt werden.

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 füllt einen Behälter stets vollständig aus (wie ein Gas), und es ist nicht durch eine deutlich sichtbare Oberfläche von der Gasphase getrennt. Es handelt sich aber aufgrund 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 (scCO_2) 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 (FCKW) eingesetzt werden können, denn FCKW sind für ihren schädigenden Einfluss auf die Umwelt bekannt. Da (überkritisches) 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.

1.3.3 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:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} \quad (1.26a)$$

In einem idealen Gas ist $V_m = V_m^{\text{ideal}}$, also gilt stets $Z = 1$. Daher ist die Abweichung des Kompressionsfaktors Z von 1 ein Maß für die Abweichung des Verhaltens eines Gases von der Idealität.

Das Molvolumen eines idealen Gases ist nach Gl. (1.9b) in Abschn. 1.1 gegeben mit $V_m^{\text{ideal}} = RT/p$, daher lässt sich die Definition von Z umschreiben zu

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.26b)$$

Abbildung 1.13 zeigt, wie sich der Kompressionsfaktor verschiedener realer Gase in Abhängigkeit vom

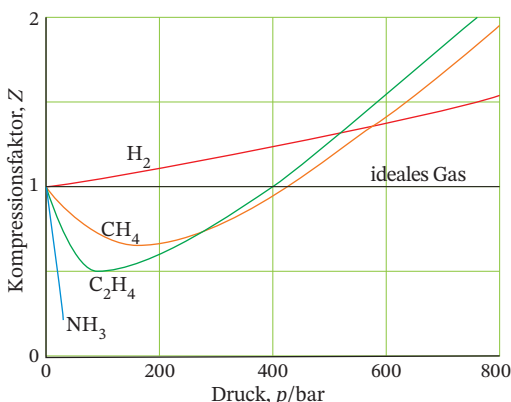


Abb. 1.13 Druckabhängigkeit des Kompressionsfaktors Z für verschiedene Gase bei 0 °C. Für das ideale Gas gilt unabhängig vom Druck stets $Z = 1$. Bei dieser Temperatur zeigt von den hier aufgeführten Gasen nur Wasserstoff im gesamten Druckbereich ein positives Abweichen vom idealen Verhalten. Alle anderen Gase weichen bei hohen Drücken ebenfalls positiv, bei niedrigen Drücken hingegen negativ vom idealen Verhalten ab. Negative Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases sind eine Folge der Dominanz anziehender Wechselwirkungen, bei positiven Abweichungen dominieren abstoßende Wechselwirkungen. Der Verlauf der Kurve $Z(p)$ hängt von der Temperatur ab.

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. 1.13) sogar im gesamten Druckbereich. Der Verlauf der Kurve $Z(p)$ hängt von der Temperatur ab. 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 Wasserstoffmolekülen sind die anziehenden Wechselwirkungen so schwach, dass bereits bei geringen Drücken die abstoßenden Wechselwirkungen dominieren.

Illustration 1.8: Der Kompressionsfaktor

Ein Gas nehme bei $T = 250 \text{ K}$ und $p = 15 \text{ atm}$ ein molares Volumen V_m ein, das um 12 % *geringer* ist als man es bei idealem Verhalten erwarten würde. Also ist

$$\frac{V_m - V_m^{\text{ideal}}}{V_m^{\text{ideal}}} = -\frac{12}{100}.$$

Daraus folgt

$$\frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} - 1 = -0,12, \quad \text{also} \\ Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{ideal}}} = 1 - 0,12 = 0,88.$$

Da $Z = 0,88 < 1$ ist, können wir schließen, dass anziehende Wechselwirkungen in der Gasprobe dominieren.

Selbsttest 1.10

Ein Gas nehme bei $T = 350 \text{ K}$ und $p = 12 \text{ atm}$ ein molares Volumen V_m ein, das um 12 % *größer* ist als man es bei idealem Verhalten erwarten würde. Berechnen Sie den Kompressionsfaktor unter diesen Bedingungen, sowie das Molvolumen des Gases. Dominieren in der Gasprobe anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen?

[Antwort: $Z = 1,12$; $V_m = 2,7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$; Abstoßung ist dominant]

1.3.4 Die Virialgleichung

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

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (1.27a)$$

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. Das Wort „virial“ ist vom lateinischen Wort „vis“ (Kraft) abgeleitet, und soll die Bedeutung der intermolekularen Kräfte für das Verhalten der Gase zum Ausdruck bringen. Die Virialkoeffizienten B, C usw. werden gelegentlich auch mit den Symbolen B_2, B_3 usw. bezeichnet. Die Koeffizienten sind von Gas zu Gas verschieden und hängen von der Temperatur 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.

Der wichtigste zusätzliche Term auf der rechten Seite von Gl. (1.27a) ist der zweite Term, der proportional zu $1/V_m$ ist, denn unter den meisten Bedingungen (bei geringem Druck) kann der Term C/V_m^2 wegen $C/V_m^2 \ll B/V_m$ vernachlässigt werden. Dann bestimmt im Wesentlichen der zweite Virialkoeffizient die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors vom Druck bzw. Molvolumen. Es gilt

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (1.27b)$$

Aus den Verläufen der Kurven in Abb. 1.13 können wir auf die Vorzeichen der Virialkoeffizienten B und C schließen. 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. 1.13). 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.

Die Virialkoeffizienten hängen von der Temperatur ab. Bei der sogenannten **Boyle-Temperatur** T_B wird $B = 0$, dann vereinfacht sich Gl. (1.27b) zu $Z = 1$ und das Gas zeigt über einen engen Bereich von Molvolumina ideales Verhalten. Die Boyle-Temperatur von Stickstoff ist 327,2 K (54,1 °C), und für Kohlendioxid 714,8 K (441,6 °C). Bei der Boyle-Temperatur sind die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen gleich groß und heben sich daher gegenseitig auf.

Wir wollen nun Gl. (1.27a) in Form einer Zustandsgleichung angeben. Durch Kombination mit Gl. (1.26b), $Z = pV_m/(RT)$, 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 :

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right). \quad (1.28)$$

Gleichung (1.28) 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 (vgl. Gl. (1.5b)).

Illustration 1.9: Die Virialgleichung

Das Molvolumen von NH_3 beträgt $1,00 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $p = 36,2 \text{ bar}$ und $T = 473 \text{ K}$. Wenn wir davon ausgehen, dass bei diesen Bedingungen die Virialgleichung als $p = (RT/V_m)(1 + B/V_m)$ geschrieben werden kann, gilt

$$B = \left(\frac{pV_m}{RT} - 1 \right) V_m.$$

Daraus ergibt sich folgender Wert für den zweiten Virialkoeffizienten B :

$$\begin{aligned} B &= \left(\frac{36,2 \text{ bar} \cdot 1,00 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 473 \text{ K}} - 1 \right) \times 1,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= -79,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = -79,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(Beachten Sie, dass die Einheit J im Nenner gegen $\text{Pa m}^3 = \text{J}$ im Zähler gekürzt wurde.)

Selbsttest 1.11

Der zweite Virialkoeffizient für NH_3 beträgt $B = -45,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $T = 573 \text{ K}$. Berechnen Sie bei dieser Temperatur den Druck, bei dem das Molvolumen von Ammoniak $1,00 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt.

[Antwort: 45,5 bar]

1.3.5 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 nach-

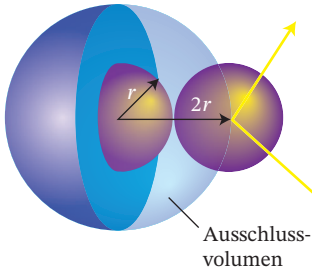


Abb. 1.14 Wird ein Molekül als eine Kugel mit dem Radius r und dem Volumen $V_{\text{Molekül}} = \frac{4}{3}\pi r^3$ behandelt, dann können sich zwei Moleküle maximal bis auf den Abstand $2r$ annähern. Das bedeutet, dass eine Kugel um ein Molekül mit dem Radius $2r$ und dem Volumen $8V_{\text{Molekül}}$ für andere Moleküle nicht zugänglich ist (siehe auch Herleitung 1.3).

prüfbare Beziehung auf der Basis eines tragfähigen Modells.

Aufgrund 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. 1.14). 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 Volumenabnahme und der Stoffmenge des Gases. Wie wir in der folgenden Herleitung 1.3 zeigen werden, hängt b mit dem Volumen eines einzelnen Moleküls wie folgt zusammen:

$$b \approx 4V_{\text{Molekül}}N_A. \quad (1.29)$$

Herleitung 1.3: Das Ausschlussvolumen eines Gases

Das Volumen einer Kugel mit dem Radius R ist $\frac{4}{3}\pi R^3$. Wenn wir Moleküle als starre Kugeln betrachten, wie in Abb. 1.14 gezeigt, können sich zwei Moleküle nur bis auf einen Abstand von $2r$ annähern, denn $V_{\text{Molekül}} = \frac{4}{3}\pi r^3$. Daher beträgt das Ausschlussvolumen $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8(\frac{4}{3}\pi r^3)$, bzw. $8V_{\text{Molekül}}$. Das Ausschlussvolumen bezogen auf ein einzelnes Molekül beträgt exakt die Hälfte, also $4V_{\text{Molekül}}$. Damit ergibt sich das Ausschlussvolumen für ein Mol Gasmoleküle zu $b \approx 4V_{\text{Molekül}}N_A$, was Gl. (1.29) entspricht.

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.

Hinweis Es ist immer sinnvoll zu überprüfen, ob wir ein bekanntes Gesetz erhalten, wenn wir eine aufgestellte Gleichung durch plausible physikalische Näherungen vereinfachen.

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:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2. \quad (1.30a)$$

Dies ist die **van-der-Waals-Gleichung**. Um die Ähnlichkeit zur Zustandsgleichung des idealen Gases

$pV = nRT$ deutlich zu machen, können wir sie umformen, indem wir den zweiten Term auf der rechten Seite durch Addition auf die linke Seite bringen, was $p + an^2/V^2$ ergibt, und dann auf beiden Seiten der Gleichung mit $V - nb$ multiplizieren:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.30b)$$

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 Tab. 1.5 sind die van-der-Waals-Konstanten einiger Gase angegeben. Aus der Art, wie wir die van-der-Waals-Gleichung abgeleitet haben, folgt:

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

Tab. 1.5 Van-der-Waals-Konstanten einiger Gase.

Substanz	a ($10^2 \text{ kPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$)	b ($10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
Luft	1,4	0,039
Ammoniak, NH_3	4,225	3,71
Argon, Ar	1,355	3,20
Kohlendioxid, CO_2	3,658	4,29
Ethan, C_2H_6	5,580	6,51
Ethen, C_2H_4	4,612	5,82
Helium, He	0,0346	2,38
Wasserstoff, H_2	0,2452	2,65
Stickstoff, N_2	1,370	3,87
Sauerstoff, O_2	1,382	3,19
Xenon, Xe	4,192	5,16

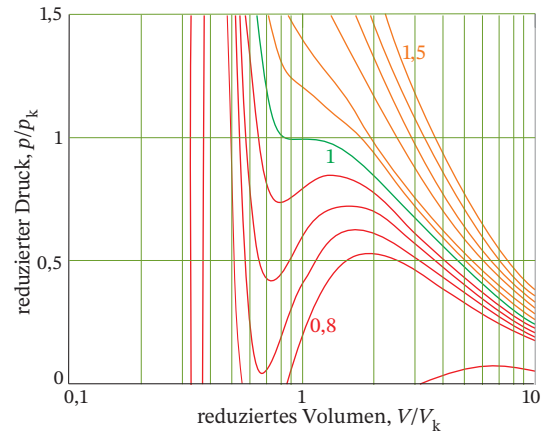


Abb. 1.15 Berechnete van-der-Waals-Isothermen. Druck und Volumen sind auf den Achsen in Einheiten des kritischen Drucks p_k ($p_k = a/(27b^2)$) bzw. des kritischen Volumens V_k ($V_k = 3b$) angegeben. Die zu den einzelnen Isothermen gehörigen Temperaturen sind in der Form T/T_k ($T_k = 8a/(27Rb)$) angegeben. Die zu $T/T_k = 1$ gehörige Isotherme ist die kritische Isotherme, also die Isotherme bei der kritischen Temperatur.

In Abb. 1.15 sind einige Isothermen gezeigt, die mithilfe der van-der-Waals-Gleichung für unterschiedliche Temperaturen berechnet wurden. Durch einen Vergleich mit experimentell bestimmten Isothermen (Abb. 1.11) 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. 1.16). Die van-der-Waals-Konstanten in Tab. 1.5 wurden durch eine Anpassung der berechneten Kurven an die Verläufe gemessener Isothermen bestimmt.

Aus Abschn. 1.3.1 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 Gl. (1.30a) 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

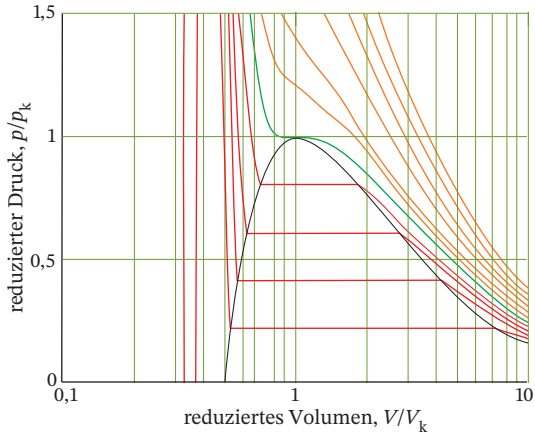


Abb. 1.16 Die physikalisch sinnlosen van-der-Waals-Schleifen können durch horizontale Linien ersetzt werden, die die Schleifen in zwei gleich große Flächen einteilen. Die Isothermen, die sich nach dieser Korrektur ergeben, ähneln sehr stark den experimentellen Isothermen.

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. Dies liegt daran, dass bei sehr hohen Temperaturen die kinetische Energie der Moleküle bei weitem die potenzielle Energie der Wechselwirkungen übersteigt. Außerdem ist das Volumen eines Gases unter diesen Bedingungen ebenfalls sehr groß, und die Moleküle verbringen derart viel Zeit im stoßfreien Flug, dass ihr Eigenvolumen vernachlässigt werden kann.

Der Virialkoeffizient B (siehe Abschn. 1.3.4) kann ebenfalls mit den van-der-Waals-Konstanten in Verbindung gebracht werden. Zunächst schreiben wir die ideale Gasgleichung (Gl. (1.5b)) wie folgt um:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 = \frac{nRT}{V} \left(\frac{V}{V - nb} - \frac{na}{RTV} \right) \\ &= \frac{nRT}{V} \left(\frac{1}{1 - nb/V} - \frac{a}{RTV/n} \right) \\ &= \frac{nRT}{V} \left(\frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \right). \end{aligned}$$

Wenn wir nun annehmen, dass $b/V_m \ll 1$ ist und wir darüber hinaus die Näherung $1/(1 - x) \approx 1 + x$ berücksichtigen (siehe „Toolkit 6: Reihenentwicklung und Näherungen“), dann erhalten wir mit $x = b/V_m$:

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{b - a/RT}{V_m} \right).$$

Durch Vergleich dieses Ausdrucks mit der Virialgleichung (Gl. (1.28)) erhalten wir

$$B = b - \frac{a}{RT}. \quad (1.31)$$

Der Virialkoeffizient B ist positiv, wenn $b > a/RT$ gilt (Abstoßung dominiert), und er ist negativ für $b < a/RT$ (Anziehung dominiert), wie bereits zu Beginn angenommen. Die Boyle-Temperatur (bei der $B = 0$ ist) stellt sich ein, wenn $b = a/RT$ ist (abstoßende und anziehende Wechselwirkungen sind gleich groß). Das ist der Fall bei $T_B = a/Rb$.

1.3.6 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°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°C) oder Stickstoff (-196°C) praktisch nicht mehr durchführbar.

Ein alternatives technisches Verfahren beruht auf der Wirkung intermolekularer Kräfte. Aus Abschn. 1.2 wissen wir bereits, dass die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases proportional zur Quadratwurzel der Temperatur ist (Gl. (1.20a), $\bar{c} \propto T^{1/2}$). Eine Verringerung dieser Geschwindigkeit hat daher eine Abnahme der Temperatur zur Folge. Wenn wir die Molekülgeschwindigkeiten so weit erniedrigen, dass sich die Teilchen aufgrund 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 beruht zwar nicht auf der Gravitationswechselwirkung, aber der Effekt ist derselbe. Wie der Ball mit zunehmender Entfernung zur Erde langsamer wird, sollten auch die Geschwindigkeiten der Moleküle abnehmen, wenn diese sich voneinander entfernen. Wenn wir ein Gas expandieren lassen, nimmt das Volumen 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. Wenn dem Gas ein größeres Volumen zur Verfügung gestellt wird, müssen sich die einzelnen Moleküle von den anziehenden Kräften ihrer Nachbarmoleküle lö-

sen, 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. Aufgrund des Druckunterschieds expandiert das Gas und kühlt sich dabei ab. Dies wird als **Joule-Thomson-Effekt** bezeichnet. Der 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. Dieses Verfahren funktioniert nur für reale Gase, bei denen anziehende intermolekulare Wechselwirkungen dominieren. Wenn die Mo-

leküle 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.

In der technischen Praxis zur Verflüssigung von Gasen lässt man dieses mehrere Expansions- und Kompressionsschritte in einer sogenannten *Linde-Kühlmaschine* (siehe Abb. 1.17) durchlaufen. In jedem Schritt wird das Gas immer weiter abgekühlt, strömt nun dem noch komprimierten Gas entgegen und kühlt dieses bereits vor der Expansion weiter ab. Nach mehreren Expansionsschritten hat sich das Gas so weit abgekühlt, dass es zur Flüssigkeit kondensiert.

Toolkit 6: Reihenentwicklung und Näherungen

Es ist möglich und oft äußerst nützlich, eine Funktion als Reihenentwicklung zu formulieren in der Form

$$f(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 + \dots$$

wobei c_0, c_1, c_2, \dots konstante Koeffizienten sind. Die folgenden Reihen werden in der Physikalischen Chemie häufig benötigt; während (a) für alle x gilt, sind die Reihen in (b), (c) und (d) nur für $|x| < 1$ wohldefiniert. Die hinter dem Rundungszeichen (\approx) angegebenen Näherungen sind nur gültig, wenn $x \ll 1$ ist (Abb. T1).

(a) $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 - \dots \approx 1 + x$

(b) $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots \approx 1 - x$

(c) $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots \approx x$

(d) $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots \approx 1 + \frac{1}{2}x$

Alle vier dieser Ausdrücke sind Spezialfälle der allgemeinen **Taylorreihe**. Ähnliche Näherungen für weitere Funktionen kann man über die Vorschrift

$$f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_0 x + \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_0 \frac{x^2}{2} + \dots$$

gewinnen, wobei der tiefgestellte Index 0 bedeutet, dass die Ableitungen an der Stelle $x = 0$ gebildet werden sollen.

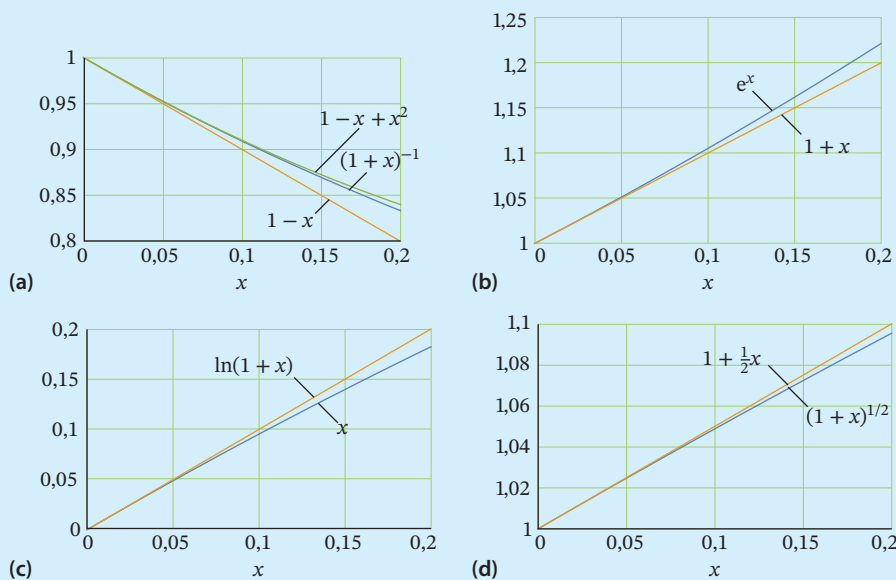


Abb. T1

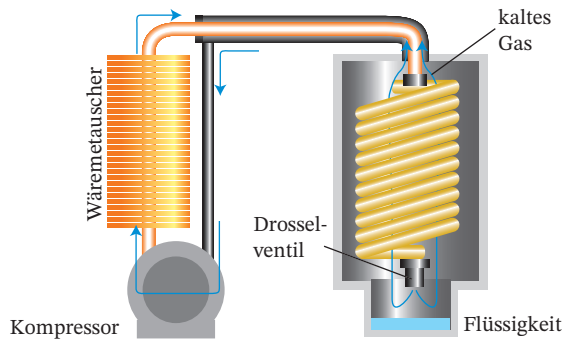


Abb. 1.17 Die Funktionsweise einer Linde-Kühlmaschine. Das komprimierte Gas wird vor der Expansion im Gegenstromverfahren abgekühlt, bevor es durch das Drosselventil strömt. Das bereits expandierte Gas übernimmt die Rolle des Kühlmittels. Auf diese Weise werden beim Expansionsschritt immer tiefere Temperaturen erreicht, bis schließlich die Verflüssigung des Gases eintritt.

Schlüsselkonzepte

1. Das Ausmaß der Abweichungen eines Gases von idealem Verhalten wird im **Kompressionsfaktor** zusammengefasst.
2. Die **Virialgleichung** ist eine empirische Erweiterung des idealen Gasgesetzes, die das Verhalten realer Gase in einem bestimmten Bereich äußerer Bedingungen beschreibt.
3. Aus den Isothermen eines realen Gases lassen sich die Konzepte des **Dampfdrucks** und des **kritischen Verhaltens** ableiten.
4. Ein Gas kann alleine durch Erhöhung des Drucks verflüssigt werden, solange seine Temperatur unterhalb oder exakt bei seiner **kritischen Temperatur** liegt.
5. Die **van-der-Waals-Gleichung** ist eine theoretische Zustandsgleichung für reale Gase, die von den beiden **van-der-Waals-Konstanten** a bzw. b abhängt, die anziehende bzw. abstoßende intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigen.
6. Als **Joule-Thomson-Effekt** bezeichnet man das Abkühlen eines Gases, wenn es ohne Zufuhr von Wärme expandiert, nachdem es durch ein Drosselventil geströmt ist.

Übungsteil Fokus 1 – Gase

Übungen

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

Abschnitt 1.1 – Das ideale Gas

1.1.1 Geben Sie die Drücke (a) 108 kPa in Torr, (b) 0,975 bar in atm, (c) 22,5 kPa in atm, (d) 770 Torr in Pascal an.

1.1.2 Welchen Druck übt gasförmiger Stickstoff mit einer Masse von 3,055 g bei 32 °C in einem Gefäß mit einem Volumen von 3,00 dm³ aus?

1.1.3 Eine Probe gasförmigen Neons mit einer Masse von 425 mg nimmt bei 77 K ein Volumen von 6,00 dm³ ein. Wie groß ist der Druck des Gases?

1.1.4 Überraschenderweise wirkt Stickstoffmonoxid (NO) im menschlichen Körper als Neurotransmitter. Um dieses Phänomen zu untersuchen, wird Stickstoffmonoxid in einem Gefäß mit einem Volumen von 300,0 cm³ aufgefangen. Bei 14,5 °C beträgt der Druck des Gases 34,5 kPa. Wie groß ist die Stoffmenge an NO-Molekülen?

1.1.5 In Haushaltsgeräten zur Erzeugung von Sprudelwasser werden Stahlzylinder eingesetzt, die mit Kohlendioxid gefüllt sind. Diese Zylinder haben ein Volumen von 250 cm³. Ein voller Zylinder hat eine Masse von 1,04 kg, und – wenn er leer ist – eine Masse von 0,74 kg. Wie groß ist der Druck des Kohlendioxidgases bei 20 °C?

1.1.6 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 dm³ Luft bei 25 °C und 1,00 atm bei gleicher Temperatur auf ein Volumen von 100 cm³ zu komprimieren?

1.1.7 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?

1.1.8 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 dm³ bei 101 kPa auf ein Volumen von 4,21 dm³ komprimiert wird.

1.1.9 Eine Probe Heliumgas nimmt bei 22,2 °C ein Volumen von 1,00 dm³ ein. Auf welche Temperatur muss das Gas abgekühlt werden, wenn das Volumen auf 100 cm³ verringert werden soll?

1.1.10 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 315 K, muss eine gegebene Luftmenge aufgeheizt werden, damit das Volumen um 25 % zunimmt?

1.1.11 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 m³ 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?

1.1.12 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?

1.1.13 Berechnen Sie die Stoffmengenanteile (Molenbrüche) der Komponenten einer Mischung aus 56 g Benzol (C₆H₆) und 120 g Methylbenzol (Toluol, C₆H₅CH₃).

1.1.14 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.

Abschnitt 1.2 – Die kinetische Gastheorie

1.2.1 Berechnen Sie mithilfe der kinetischen Gastheorie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von (a) N₂-, (b) H₂O-Molekülen in der Erdatmosphäre bei 273 K.

1.2.2 Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit von (a) Heliumatomen und (b) CH₄-Molekülen bei (i) 79 K, (ii) 315 K und (iii) 1500 K.

1.2.3 Ein Synthesegas (auch „Syngas“ genannt) besteht aus einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Berechnen Sie die relative Rate, ausgedrückt in Molekülen pro Sekunde, mit der die H₂- und CO-Moleküle aus einem Zylinder entweichen, der eine kleine Öffnung besitzt.

1.2.4 In einem Zylinder befindet sich Gas zum Betrieb eines CO₂-Lasers, ein Gemisch aus jeweils gleichen Anteilen von Kohlendioxid, Stickstoff und Helium. Wie groß ist die Masse des durch eine Öffnung entweichenden Stickstoffs bzw. Heliums, wenn im gleichen Zeitraum 1,0 g Kohlendioxid entwichen ist?

1.2.5 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 dm³?

1.2.6 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 N₂-Molekülen ($\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$) unter diesen Bedingungen? Wie viele Stöße pro Sekunde finden in dieser Höhe zwischen den N₂-Molekülen statt?

1.2.7 Wie oft stößt ein Argonatom (Stoßquerschnitt $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$) 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?

1.2.8 Wie hängt die mittlere freie Weglänge der Moleküle von der Temperatur des Gases ab, wenn das Gasvolumen konstant bleibt?

1.2.9 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.

Abschnitt 1.3 – Reale Gase

1.3.1 Der kritische Punkt von Ammoniakgas, NH₃, liegt bei 111,3 atm, 72,5 cm³ mol⁻¹ und 405,5 K. Berechnen Sie den Kompressionsfaktor am kritischen Punkt. Was lässt sich aus dem Ergebnis schließen?

1.3.2 In der folgenden Tabelle sind die kritischen Konstanten für Methan, Ethan und Propan angegeben. Berechnen Sie aus diesen Daten die Kompressionsfaktoren am kritischen Punkt für diese drei Gase. Was können Sie aus den berechneten Werten erkennen?

	p_k/atm	$V_k/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_k/K
Methan, CH_4	45,6	98,7	190,6
Ethan, C_2H_6	48,6	260	562,7
Propan, C_3H_8	41,9	200	369,8

1.3.3 Berechnen Sie mithilfe der Virialgleichung den Druck, den 1,00 mol CH_4 bei 273 K in einem Volumen von 1,00 dm³ ausübt. Bei dieser Temperatur besitzt der zweite Virialkoeffizient B den Wert $-53,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Gehen Sie davon aus, dass die Virialgleichung nach dem zweiten Term abbricht.

1.3.4 Das Molvolumen von Sauerstoff, O_2 , beträgt $3,90 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 10,0 bar und 200 °C. Gehen Sie davon aus, dass die Virialgleichung nach dem zweiten Term abbricht, und berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten B für Sauerstoff bei dieser Temperatur.

1.3.5 Die Virialgleichung lässt sich in Abhängigkeit vom Druck auch schreiben als: $Z = 1 + B'p + \dots$. Die kritischen Konstanten für Wasser, H_2O , sind $p_k = 218,3 \text{ atm}$, $V_k = 55,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $T_k = 647,4 \text{ K}$. Gehen Sie davon aus, dass die oben angegebene Form der Virialgleichung nach dem zweiten Term abbricht, und berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten B' für Wasser bei der kritischen Temperatur.

1.3.6 Berechnen Sie den Druck, den 1,0 mol C_2H_6 ausübt, wenn Sie Ethan (a) als ideales Gas, (b) als van-der-Waals-Gas betrachten, und zwar jeweils unter den folgenden Bedingungen: (i) bei 273,15 K in $22,414 \text{ dm}^3$, (ii) bei 1000 K in 100 cm^3 . Verwenden Sie zur Berechnung die Werte aus Tab. 1.5 in Abschn. 1.3.5.

1.3.7 Wie zuverlässig sind die Werte, die Sie durch Anwendung der idealen Gasgleichung erhalten im Vergleich zur Anwendung der van-der-Waals-Gleichung? Berechnen Sie hierzu 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.

1.3.8 Ein Gas gehorcht der van-der-Waals-Gleichung mit der Konstante $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. Das Volumen beträgt $5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 273 K und 3,0 MPa. Berechnen Sie aus diesen Angaben die van-der-Waals-Konstante b . Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den angegebenen Werten für Temperatur und Druck?

1.3.9 Berechnen Sie die Boyle-Temperatur für Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , aus den gegebenen van-der-Waals-Konstanten $a = 11,77 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$, $b = 0,07685 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

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

1.4 Erklären Sie mithilfe einer molekularen Modellvorstellung die Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Effusionsraten von Gasen.

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

1.6 Welche Bedeutung haben die kritischen Konstanten eines Gases?

1.7 Beschreiben Sie die einzelnen Schritte, die zur Aufstellung der van-der-Waals-Gleichung führen.

Aufgaben

1.1 Eine Taucherglocke hat an Deck eines Schiffs einen Luftraum von $3,0 \text{ m}^3$. 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 $1,025 \text{ g cm}^{-3}$ an.

1.2 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?

1.3 Ein Wetterballon hat bei 20 °C auf Höhe des Meeresspiegels einen Radius von 1,5 m. Nach Erreichen der maximalen Höhe dehnt sich der Ballon auf einen Radius von 3,5 m aus. Welcher Druck herrscht innerhalb des Ballons, wenn die Temperatur -25 °C beträgt?

1.4 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?

1.5 Trockene Luft besteht, bezogen auf die Masse, zu 75,53 % aus Stickstoff, und zu 23,14 % aus Sauerstoff. Der übrige Massenanteil setzt sich aus Edelgasen zusammen, hauptsächlich Argon. Wie groß sind die Stoffmengenanteile (Molenbrüche) der drei genannten Gase?

1.6 Die Bestimmung der Dichte eines Gases oder Dampfes gibt in guter Näherung Aufschluss über seine Molmasse. Die Dichte einer gasförmigen Substanz in einem Glaskolben wurde bei 330 K und 25,2 kPa zu $1,23 \text{ g dm}^{-3}$ bestimmt. Welche Molmasse besitzt das untersuchte Gas?

1.7 Bei der experimentellen Bestimmung der Molmasse eines Gases wurden 250 cm^3 der Substanz in einen Glaskolben überführt. Der Druck beträgt 152 Torr bei 298 K und die Masse des Gases wurde zu 33,5 mg bestimmt. Welche Molmasse besitzt das untersuchte Gas?

1.8 Ein Behälter mit einem Volumen von $22,4 \text{ dm}^3$ enthält 2,0 mol H_2 und 1,0 mol N_2 bei 273,15 K. Berechnen Sie (a) die Partialdrücke und (b) den Gesamtdruck der Gasmischung.

1.9 Ein Glaskolben mit einem Volumen von $1,0 \text{ dm}^3$ enthält $1,0 \times 10^{23}$ H_2 -Moleküle. Wenn der Gasdruck 100 kPa beträgt, wie groß ist dann (a) die Temperatur des Gases und (b) die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle? (c) Wäre die Temperatur eine andere, wenn es sich um O_2 -Moleküle handeln würde?

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

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

1.12 Eine Probe von 0,200 mol Cl_2 (g) befindet sich in einem Behälter mit 250 cm^3 Volumen. Bei einer Temperatur von 500 K übt das Gas einen Druck von 3,06 MPa, und bei 1000 K von 6,54 MPa aus. Berechnen Sie die Werte der van-der-Waals-Konstanten a und b für Chlorgas.

1.13 Die kritischen Konstanten hängen mit den van-der-Waals-Konstanten über folgende Beziehungen zusammen: $p_k = a/(27b^2)$, $V_k = 3b$ und $T_k = 8a/(27Rb)$. Für Ethan lauten die kritischen Konstanten $p_k = 48,20 \text{ atm}$, $V_k = 148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $T_k = 305,4 \text{ K}$. Berechnen Sie die van-der-Waals-Konstanten für Ethangas und geben Sie einen Näherungswert für den Molekülradius an.

1.14 Durch Messungen bei 273 K wurden die Virialkoeffizienten von Argon bestimmt zu $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Wie groß sind die Werte der korrespondierenden Konstanten a und b in der van-der-Waals-Gleichung?

Projekte

Das Symbol ‡ bedeutet, dass die Anwendung von Differenzial- oder Integralrechnung erforderlich ist.

1.1‡ Mithilfe der Differenzial- und Integralrechnung kann die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, $\rho(v)$, detaillierter analysiert werden. (a) Die gemittelte Geschwindigkeit von Molekülen nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist gegeben durch das Integral $\int_0^\infty v \rho(v) dv$. Zeigen Sie mithilfe 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 $\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = n!/2a^{n+1}$.) (b) Zeigen Sie durch Analyse des Integrals $\int_0^\infty v^2 \rho(v) dv$, 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 $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = (1 \times 3 \times \dots \times (2n-1)/2^{n+1} a^2)(\pi/a)^{1/2}$.) (c) Die Geschwindigkeit, bei der die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung den maximalen Wert annimmt, ergibt sich aus der Bedingung $d\rho(v)/dv = 0$. Leiten Sie einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle in einem Gas mit der Molmasse M bei einer Temperatur T her. (d) Berechnen Sie den Anteil aller N_2 -Moleküle, die sich bei 500 K mit einer Geschwindigkeit zwischen 290 und 300 m s^{-1} bewegen.

1.2 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 150 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 (näherungsweise) die Gleichung $pV = nRT$ als Zustandsgleichung zur Beschreibung des Sterninneren verwenden. (a) Berechnen Sie den Druck, der auf halbem Weg zum Zentrum der Sonne herrscht. Wenn wir annehmen, dass das Innere der Sonne zum allergrößten Teil aus ionisierten Wasserstoffatomen besteht, dann herrscht dort eine Temperatur von 3,6 MK und die Dichte der Sonne ist mit $1,20 \text{ g cm}^{-3}$ etwas größer als die Dichte des flüssigen Wassers. (b) Kombinieren Sie das Ergebnis aus Teilaufgabe (a) mit dem Ausdruck, den die kinetische Gastheorie für den Druck liefert. Zeigen Sie, dass der Druck p des Plasmas mit der *Dichte der kinetischen Energie*, $\rho_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}/V$, der kinetischen Energie der Moleküle in einer Region geteilt durch das Volumen der betrachteten Region, über die Beziehung $p = \frac{2}{3}\rho_{\text{kin}}$ zusammenhängt. (c) Wie groß ist die Dichte der kinetischen Energie auf halbem Weg zum Zentrum der Sonne? Vergleichen Sie das Ergebnis mit der Dichte der (translatorischen) kinetischen Energie in der Erdatmosphäre an einem warmen Tag (25°C), die nur $1,5 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ ($0,15 \text{ J cm}^{-3}$) beträgt. (d) 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 hinge-

gen 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 1200 kg cm^{-3} aufweist. Wie groß ist der Druck an dieser Stelle bei einer Temperatur von 3500 K? (e) Wie groß wäre der Druck bei gleicher Temperatur und Dichte, wenn der Rote Riese aus Teilaufgabe (d) aus neutralen Kohlenstoffatomen bestünde anstatt aus Kohlenstoffkernen und Elektronen?

1.3 Durch Reihenentwicklung kann eine mathematische Funktion der Form $(1 - x)^{-1}$ ausgedrückt werden als Potenzreihe $1 + x + x^2 + \dots$, solange $x < 1$ ist. (a) Geben Sie die van-der-Waals-Gleichung in Form einer Virialentwicklung in Potenzen von $1/V_m$ an. (b) Die *Boyle-Temperatur* ist definiert als diejenige Temperatur, bei der der zweite Virialkoeffizient B für ein van-der-Waals-Gas den Wert null annimmt. Verwenden Sie den in Teilaufgabe (a) abgeleiteten Ausdruck für B , um einen Ausdruck für die Boyle-Temperatur in Abhängigkeit von den van-der-Waals-Konstanten a und b abzuleiten. (c) Berechnen Sie die Boyle-Temperatur für Kohlendioxid, CO_2 , ausgehend von den Werten $a = 3,610 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 4,29 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

1.4† Mithilfe der Differenzial- und Integralrechnung kann eine Beziehung zwischen den kritischen Konstanten und den Parametern a und b eines van-der-Waals-Gases abgeleitet werden. 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 mithilfe von Gl. (1.30a) 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. (c) Für Stickstoffdioxid, NO_2 , nehmen die van-der-Waals-Konstanten folgende Werte an: $a = 5,354 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-1}$ und $b = 0,04424 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Werte der kritischen Konstanten und zeigen Sie, dass der Kompressionsfaktor am kritischen Punkt den Wert $\frac{3}{8}$ annimmt.