

viel Wärmeenergie aufgenommen, bis die Haftung der flüssigen Wassermoleküle so weit gelockert ist, dass sich Wasserdampf gebildet hat. Erst dann nimmt die Temperatur des Wasserdampfs weiter zu.

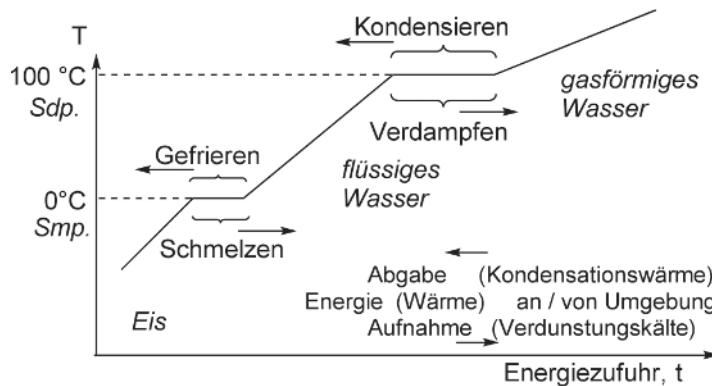


Abbildung 1.7: Aufnahme und Abgabe von Wärmeenergie bei den Phasenübergängen von Wasser.

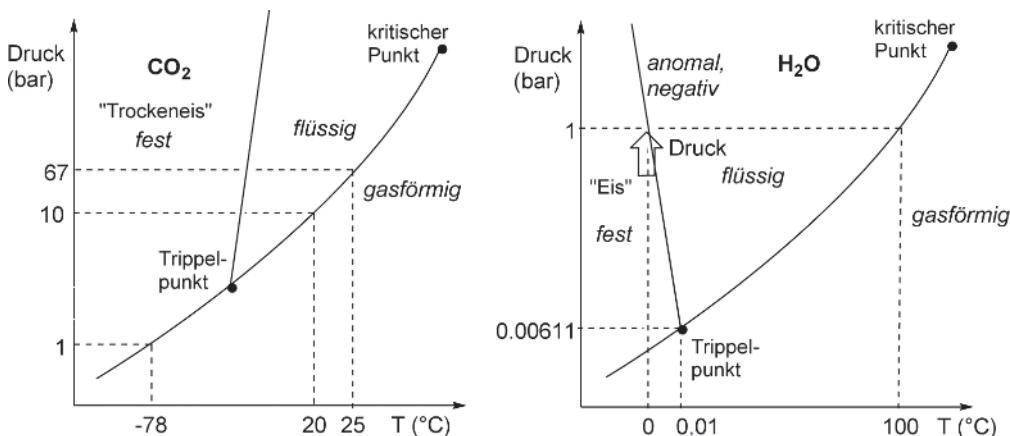
Die Stärke der zwischenmolekularen Bindungen ist von Molekül zu Molekül verschieden und führt zu unterschiedlichen Schmelz- und Siedepunkten. In Tabelle 1.1 sind einige Schmelz- und Siedepunkte angegeben. Diese spezifischen Siedepunkte werden häufig zur Trennung oder Reinigung ausgenutzt. Beim Schnapsbrennen siedet beispielsweise Ethanol mit einem Siedepunkt von 78 °C früher als Wasser mit einem Siedepunkt von 100 °C. Bei der *Fraktionierung* (Destillation) von Luft wird Sauerstoff O<sub>2</sub> mit einem Siedepunkt von –183 °C vom tiefer siedenden Stickstoff N<sub>2</sub> (Siedepunkt –196 °C) getrennt.

Substanz	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
Wasser (H <sub>2</sub> O)	0	100
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	–33	–78
Methan (CH <sub>4</sub> )	–183	–162
Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	–86	–60
Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	–115	78
Quecksilber (Hg)	–39	357
Gallium (Ga), ein Metall	30 – schmilzt in der Hand	2400
Eisen (Fe)	1535	3070
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	–219	–183
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	–210	–196
Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	–259	–253

Tabelle 1.1: Einige Schmelz- und Siedepunkte bei einem Druck von 1 bar

## Phasendiagramme – Druck und Temperatur auf einen Blick

Phasendiagramme beschreiben die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Phasenübergänge durch Schmelz-, Siede- und Sublimationskurven. Diese Kurven begrenzen und trennen die Aggregatzustände voneinander. Entlang der Linien verlaufen die Übergänge fest-flüssig (Schmelzkurve), flüssig-gasförmig (Siedekurve) und fest-gasförmig (Sublimationskurve, Abbildung 1.8). Diese drei Kurven laufen im sogenannten *Trielpunkt* des Phasendiagramms zusammen. Ab dem *kritischen Punkt* kann nicht mehr zwischen flüssig und gasförmig unterschieden werden. Im Vergleich zu den meisten anderen Substanzen wie zum Beispiel  $\text{CO}_2$  besitzt die Schmelzkurve von Wasser die Anomalie einer *negativen Steigung* (in Abbildung 1.8 gezeigt).



**Abbildung 1.8:** Im Gegensatz zu  $\text{CO}_2$  zeigt  $\text{H}_2\text{O}$  im Phasendiagramm die Anomalie einer negativen Steigung der Schmelzkurve. Durch hohen Druck kann Eis also verflüssigt werden, was das Schlittschuhfahren auf gefrorenen Seen möglich macht. Auf festem  $\text{CO}_2$  (Trockeneis) könnte hingegen kein Schlittschuhfahrer gleiten, da sich hier kein Flüssigkeitsfilm durch Druck bildet (die Skalierungen der Achsen sind idealisiert, nicht linear).

Die Anomalie von Wasser bedeutet in der Praxis, dass Eis durch sehr hohen Druck verflüssigt werden kann. Der Druck von Kufen auf Eis (Abbildung 1.9) führt zu einem dünnen Wasserfilm, auf dem ein Schlittschuhfahrer gleitet. Aber auch die Reibung der Kufen bringt das Eis zum Schmelzen. Ob nun der Druck oder die Reibung mehr zum rutschigen Flüssigkeitsfilm beitragen, wird kontrovers diskutiert. Die negative Steigung der Schmelzkurve bedeutet auch, dass sich Wasser beim Gefrieren ausdehnt. Ursache dafür sind wieder zwischenmolekulare Kräfte, die Wasserstoffbrückenbindungen, die im Eiskristall ein größeres Volumen erzeugen als im flüssigen Wasser. Auch das härteste Gestein kann durch in Ritzen eingesickertes Wasser bei Frost gesprengt werden; Erosion ist die Folge. Während reines Wasser bei Normaldruck (1 bar) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gefriert, bildet sich bei Überdruck ( $>1$  bar) Eis erst bei Temperaturen deutlich unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .



© Vit Kovalcik – stock.adobe.com

Abbildung 1.9: Schlittschuhe auf Eis



Diese kompliziert klingende Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Aggregatzustand kennen auch Biertrinker oft aus leidvoller Praxis. Im Gefrierfach enthält eine (aufgrund des Kohlendioxids) unter Druck stehende, geschlossene Bierflasche bei etwa  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  flüssiges Bier. Beim Öffnen entweicht das Kohlendioxid, die Flüssigkeit gefriert durch den Druckverlust und kann die Flasche spontan zum Platzen bringen.

## Gase – unsere unsichtbaren Begleiter

In Gasen herrschen zwischen den Atomen (zum Beispiel Argon, chemisches Symbol Ar) oder zwischen den Molekülen (wie im Stickstoff  $\text{N}_2$ ) keine oder nur sehr schwache anziehende Wechselwirkungen. Ein theoretisches Gas ohne solche anziehenden Wechselwirkungen bezeichnet man als *ideales Gas*. Ideale Gase werden durch das allgemeine Gasgesetz beschrieben:

$$pV = nRT$$

p:	Druck
V:	Volumen
n:	Stoffmenge in Mol
R:	allgemeine Gaskonstante
T:	absolute Temperatur in Kelvin ( $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$ )

Die allgemeine (oder universelle) Gaskonstante R ( $R = 8,31446\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) ist das Produkt aus der Avogadro-Konstante  $N_A$  und der Boltzmann-Konstante  $k_B$ . Die Avogadro-Konstante  $N_A$  gibt an, wie viele Teilchen (Atome oder Moleküle) in einem Mol eines Stoffes enthalten sind:

$$N_A = 6,02214129 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$

## 32 TEIL I Grundlagen – das Wesentliche zum Einstieg

Die Boltzmann-Konstante  $k_B$  ist eine Naturkonstante aus der statistischen Mechanik; ihr Wert beträgt  $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ .

Die absolute Temperatur wird vom absoluten Nullpunkt ( $-273,15^\circ\text{C} = 0 \text{ K}$ ) aus gemessen. Die Skala der Temperatureinheit Kelvin (K) entspricht den Abständen der Celsius-Skala, sie beginnt aber bei 0 Kelvin, eben dem absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Was können Sie mit dieser Formel anfangen? Das Gasgesetz besagt, dass ein ideales Gas mit der Stoffmenge 1 Mol (also ca.  $6 \times 10^{23}$  Teilchen – Atome oder Moleküle) bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  (273,15 Kelvin) und einem Druck von 1 bar immer ein Volumen von etwa 22,4 Litern einnimmt. Reale Gase, bei denen in der Tat anziehende Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen bestehen, nehmen molare Volumina nahe dieses idealen Volumens ein. Mit der einfachen Gleichung  $pV = nRT$  können Sie daher das Volumen von Gasen bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck berechnen.

Aufgrund der sehr ähnlichen molaren Volumina von etwa 22,4 Litern für verschiedene Gase lässt sich aus dem Gewicht der Gasmoleküle auch die Dichte (in g/L) eines Gases leicht abschätzen. Aus der Dichte ergibt sich dessen Auftrieb, insbesondere relativ zum Gasgemisch Luft. Trockene Luft besteht aus 78,09 Prozent Stickstoff ( $\text{N}_2$ ), 20,95 Prozent Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), 0,93 Prozent Argon (Ar) und 0,04 Prozent Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). In Tabelle 1.2 sind die Gasdichten für einige wichtige Gase im Vergleich zur Dichte von Luft gezeigt.

Atom-Massen (g/mol)	Gas-Dichten	
Stickstoff N: 14	$\text{N}_2: 28 \text{ g}/22,4 \text{ L}$	= 1,25
Sauerstoff O: 16	$\text{O}_2: 32 \text{ g}/22,4 \text{ L}$	= 1,43
Argon Ar: 40	$\text{Ar: } 40 \text{ g}/22,4 \text{ L}$	= 1,79
<b>Luft (18 % N<sub>2</sub>, 21 % O<sub>2</sub>, 1% Ar)</b>		<b>= 1,29</b>
Kohlenstoff C: 12	$\text{CO}_2: 44 \text{ g}/22,31 \text{ L}$	= 1,97

**Tabelle 1.2:** Aus der Dichte (Masse/Volumen) von Gasen ergibt sich deren Auftrieb relativ zu Luft

Aufgrund anziehender Wechselwirkungen besitzt Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) ein geringeres molares Volumen (22,31 Liter) als Luft (22,4 Liter) und ist mit 44 g/22,31 L zudem auch deutlich dichter als diese (siehe Tabelle 1.2). Das Atemgift Kohlendioxid kann sich deshalb in Form von Kohlendioxid-Seen in Senken sammeln – eine gefährliche Angelegenheit für Menschen und Tiere, die dieses Gas nicht riechen können. Frische, trockene Luft enthält in etwa 0,04 Volumenprozent Kohlendioxid, Ausatemluft schon vier Prozent, und ab etwa acht Prozent Kohlendioxid ist das Gasgemisch tödlich giftig.



Menschen und insbesondere kleinere Lebewesen wie Hunde können schnell einem Erstickungstod zum Opfer fallen, wenn sie mit Kohlendioxid-Seen, zum Beispiel in gärenden Getreidesilos oder aus der alkoholischen Gärung im schlecht belüfteten Weinkeller, in Kontakt kommen. Früher wurden in Bergwerken oder Weinkellern daher oft Kanarienvögel gehalten, um eine drohende Vergiftung frühzeitig durch das Ausbleiben des Gesangs anzudeuten. Dagegen können weniger dichte Gase als Luft wie Wasserstoff, Helium oder auch heiße Luft – die eine geringere Dichte als kalte Luft besitzt – zum Ballonfahren genutzt werden (Abbildung 1.10).



© fotofabrika – stock.adobe.com

**Abbildung 1.10:** Ein Heißluftballon steigt durch das Aufheizen der Luft in der Ballonhülle. Hierfür wird ein Gasbrenner genutzt.

## Flüssigkeiten – anziehend flexibel

Flüssigkeiten bilden sich aus Teilchen, die sich durch deutliche Wechselwirkungen anziehen. Solche anziehenden Wechselwirkungen können Van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Interaktionen oder Wasserstoffbrückenbindungen (kurz »H-Brücken«) sein.

Die sehr schwache *Van-der-Waals-Anziehung* kommt durch induzierte Dipole der Elektronenhüllen in Molekülen und Atomen zustande. Kurzzeitige Elektronenüber- oder -underschüsse auf einer Molekülseite induzieren eine Ladungsverschiebung im Nachbarmolekül bzw. -atom. Da sich gegensätzliche Ladungen nach dem Coulomb-Gesetz anziehen, kommt es zu einer kurzen und schwachen Anziehung. Wenn die Moleküloberflächen groß genug sind wie etwa in langkettigen Alkanen, können selbst die relativ schwachen Van-der-Waals-Kräfte dazu führen, dass eine Substanz nicht mehr gasförmig, sondern flüssig ist.

Atome, deren Bestreben, Elektronen an sich zu ziehen, sehr unterschiedlich ist (Sie werden diese Eigenschaft später als »Elektronegativität« kennenlernen), können permanente elektrostatische Dipole in Molekülen erzeugen. Diese Ladungsunterschiede innerhalb eines Moleküls führen auch zwischen den Molekülen zu einer permanenten, relativ starken *elektrostatischen Anziehung*, die auf den gegensätzlichen Ladungen bestimmter Molekülbereiche beruht. Aceton (es wird beispielsweise in Nagellackentferner verwendet) ist daher flüssig.

Noch stärker können *Wasserstoffbrückenbindungen* sein. Sind an Stickstoff-, Sauerstoff- oder Fluoratomen Wasserstoffatome gebunden, so können diese H-Atome zu Atomen mit freien Elektronenpaaren (in den meisten Fällen sind dies auch wieder N-, O- und F-Atome) Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brückenbindungen) ausbilden. Neben einer elektrostatischen spielt hierbei auch eine kovalente Komponente eine entscheidende Rolle, diese werden Sie bei der »kovalenten Bindung« noch genauer kennenlernen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen sind Alkohole wie Methanol oder Ethanol Flüssigkeiten. H-Brücken sind auch der Grund, warum Wasser einen ungewöhnlich hohen Siedepunkt von 100 °C besitzt. Ähnliche Moleküle ohne starke H-Brücken sieden bei erheblich niedrigeren Temperaturen.

Auf diesen anziehenden Wechselwirkungen beruht auch die *Oberflächenspannung*, die zur Wölbung eines Wassertropfens führt. Diese Oberflächenspannung ist so groß, dass sie sogar kleine Insekten wie die Wasserläufer oder eine eiserne Büroklammer tragen kann (siehe Abbildung 1.11). Tenside in Seife oder Waschmitteln heben diese anziehenden Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen auf. In diesem Fall bricht die Oberflächenspannung zusammen – und Wasserläufer oder Büroklammer gehen unter.



© focus finder – stock.adobe.com

**Abbildung 1.11:** Der Wasserläufer kann dank der Oberflächenspannung auf dem Wasser halten.

## Feststoffe – wir halten zusammen

Sehr starke, gerichtete Anziehungskräfte zwischen Teilchen herrschen in Feststoffen. So können alle Atome eines Festkörpers fest miteinander verknüpft sein, der ganze makroskopische Körper stellt dann quasi ein riesiges Molekül dar. Man spricht dabei von *kovalenten Bindungen*, über die Sie in Kapitel 3 mehr erfahren können. Ein Beispiel für ein derartiges Molekül ist der Diamant (ein Einkristall), der nur aus kovalent verbundenen Kohlenstoffatomen besteht. Auch in einem Autoreifen (einem Polymer) sind quasi alle Atome des Polymers kovalent miteinander verbunden, nur viel ungeordneter im Hinblick auf die Struktur. Obwohl beide Stoffe auf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen basieren, ist ein Autoreifen im Gegensatz zum harten Diamanten weich und flexibel. Lange und flexible Molekülketten, ähnlich wie gekochte Spaghetti, sind im Autoreifen mit kovalenten Bindungen vernetzt, sie behalten aber ihre Flexibilität. Abgekühlte, gekochte Spaghetti verkleben zu einer elastischen Masse, ähnlich wie der Gummi eines Autoreifens.