

FOKUS 1

Die Eigenschaften der Gase

Ein **Gas** ist eine Form von Materie, die einen beliebigen Behälter stets vollständig ausfüllt. In diesem Fokus werden die Eigenschaften der Gase eingeführt, auf die im weiteren Verlauf des Textes zurückgegriffen wird.

1.1 Das ideale Gas

Ein „ideales Gas“ ist ein vereinfachendes, idealisiertes Konzept zur Beschreibung von Gasen. Die Zustandsgleichung des idealen Gases kann aus experimentellen Befunden gewonnen werden, die durch das Boyle'sche Gesetz, das Charles'sche Gesetz und durch das Avogadro-Prinzip beschrieben werden.

1.1.1 Die Zustände der Gase; 1.1.2 Zustandsgleichungen und Gasgesetze

1.2 Die Bewegung von Molekülen in Gasen

Ein zentraler Aspekt der Physikalischen Chemie ist es, Modelle für das Verhalten von Molekülen aufzustellen, um die beobachteten Phänomene erklären zu können. Ein Paradebeispiel hierfür ist die Ableitung eines Modells für das Verhalten der Moleküle (oder Atome) eines idealen Gases, die sich in ständiger, ungerichteter Bewegung befinden. Dieses Modell ist die Grundlage für die molekulare kinetische Gastheorie. Sie liefert nicht nur eine Erklärung für die Gasgesetze, sondern sie kann auch benutzt werden, um die mittlere Geschwindigkeit zu berechnen, mit der sich Moleküle in einem Gas bewegen, sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur. In Kombination mit der Boltzmann-Verteilung (siehe Prolog „Energie, Temperatur und Chemie“) erlaubt uns das Modell darüber hinaus, Geschwindigkeitsverteilungen sowie deren Abhängigkeit von Molekülmasse und Temperatur anzugeben.

1.2.1 Die kinetische Gastheorie; 1.2.2 Intermolekulare Stöße

1.3 Reale Gase

Das ideale Gas ist ein ausgezeichneter Ausgangspunkt für die Betrachtung aller Gase, und dessen Eigenschaften werden uns bei der Betrachtung der Thermodynamik und der Kinetik immer wieder begegnen. Allerdings weicht das tatsächliche Verhalten von „realen Gasen“ von diesen idealisierten Eigenschaften ab. Daher beschäftigen wir uns in diesem Abschnitt mit der Interpretation dieser Abweichungen, und wir verfeinern das Modell, indem wir die Effekte molekularer Anziehungs- und Abstoßungskräfte berücksichtigen. Die Diskussion realer Gase ist ein weiteres Beispiel dafür, dass einfache Modellvorstellungen bald an ihre Grenzen stoßen können, jedoch durch Berücksichtigung weiterer Aspekte und Verfeinerung der Theorie den Beobachtungen in der realen Welt angepasst werden können.

1.3.1 Abweichungen vom idealen Verhalten; 1.3.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Anwendungen

Das ideale Gasgesetz und die kinetische Gastheorie finden Anwendung bei der Betrachtung der Vorgänge in einem einzelnen Reaktionsgefäß, oder sogar auf einem ganzen Planeten. Im Exkurs „Anwendung 1: Umweltwissenschaft – Die Bedeutung der Gasgesetze für das Wetter“ am Ende von Abschn. 1.1 werden wir sehen, wie die Gasgesetze dazu benutzt werden, um meteorologische Phänomene zu beschreiben und zu verstehen. Wie wir in „Anwendung 2: Astrophysik – Die Sonne als Ball aus idealem Gas“ am Ende von Abschn. 1.2 sehen werden, findet die kinetische Gastheorie auch Anwendung in Bereichen, die vielleicht nicht sofort erwarten würden, wie etwa bei der Diskussion der Zusammensetzung von Himmelskörpern.

1.1 Das ideale Gas

Motivation

Die Gleichungen, die das Verhalten eines idealen Gases beschreiben, bilden die Grundlage zur Ableitung vieler, komplexerer Gesetze der Physikalischen Chemie. Das ideale Gasgesetz ist darüber hinaus eine gute erste Näherung, um das Verhalten realer Gase zu beschreiben.

Schlüsselideen

Das ideale Gasgesetz, das eine Reihe empirischer Beobachtungen zusammenfasst, beschreibt die Eigenschaften eines realen Gases umso präziser, je näher sich der Druck eines Gases null nähert.

Voraussetzungen

Zum Verständnis dieses Abschnitts benötigen Sie Kenntnis über Größen und Einheiten sowie ihre Umrechnung, wie in „Toolkit 1: Größen und Einheiten“ beschrieben. Außerdem sollten Sie mit den Konzepten des Drucks, des Volumens, der Stoffmenge und der Temperatur vertraut sein, die in „Toolkit 2: Eigenschaften von Materie“ erläutert werden.

Die Eigenschaften der Gase gehörten zu den ersten physikalischen Größen, die in Experimenten quantifiziert werden konnten. Die technologischen Anforderungen von Ballonfahrten im siebzehnten und achtzehnten Jahrhundert gaben diesen Untersuchungen einen entscheidenden Schub. Dadurch wurden die Grundlagen zur Entwicklung des kinetischen Gasmodells gelegt, das wir in Abschn. 1.2 vorstellen werden.

1.1.1 Die Zustände der Gase

Der **physikalische Zustand** eines Stoffs ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert: Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand. Durch Angabe der Werte für Volumen (V), Stoffmenge (n), Druck (p) und Temperatur (T) wird beispielsweise der Zustand eines reinen Gases spezifiziert.

(a) Druck

Der Ursprung der durch ein Gas ausgeübten Kraft ist das unablässige Aufprallen der Moleküle auf die Gefäßwand. Diese Stöße sind so zahlreich, dass sie praktisch eine gleich bleibende Kraft ausüben, die sich als gleichmäßiger Druck äußert. Die SI-Einheit des

Tab. 1.1 Druckeinheiten.^{*)}

Name	Symbol	Wert
Pascal	Pa	1 Pa = 1 N m⁻², 1 kg m⁻¹ s⁻²
Bar	bar	1 bar = 10⁵ Pa
Physikalische Atmosphäre	atm	1 atm = 101,325 kPa
Torr	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa = 133,32... Pa
Millimeter Quecksilbersäule	mmHg	1 mmHg = 133,322... Pa
Pfund pro Quadratzoll	psi	1 psi = 6,894 757... kPa

*) Die hervorgehobenen Umrechnungsfaktoren sind exakt.

Drucks, das Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$), wird in „Toolkit 1: Größen und Einheiten“ eingeführt. Wir werden sehen, dass auch einige andere Einheiten weit verbreitet sind (Tab. 1.1). Ein Druck von 1 bar ist der **Standarddruck** zur Tabellierung von Daten; wir bezeichnen ihn mit $p^\ominus$.

Wenn sich zwei Gase in voneinander getrennten Behältern mit einer gemeinsamen beweglichen Wand (einem „Kolben“) befinden (Abb. 1.1), wird das Gas mit dem höheren Druck das mit dem kleineren Druck komprimieren (d. h. dessen Volumen verkleinern). Der Druck in dem expandierenden Gas sinkt dabei, während der des anderen Gases durch die Komprimierung ansteigt. Irgendwann sind beide Drücke gleich und die Position der Wand ändert sich nicht mehr. Die beiden Gase befinden sich durch diese Gleichheit der Drücke im **mechanischen Gleichgewicht**. Der Druck eines Gases zeigt demzufolge an, ob sich eine Kammer mit diesem Gas im mechanischen Gleichgewicht mit einer durch eine bewegliche Wand abgeteilten Nachbarkammer befindet.

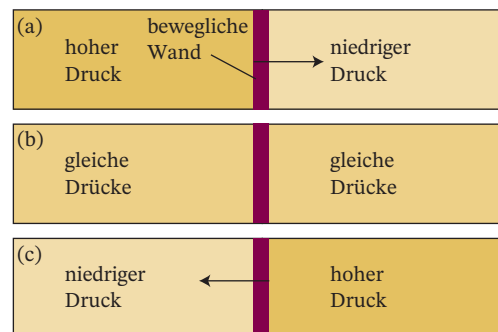


Abb. 1.1 Wenn ein Teilsystem mit hohem Druck von einem zweiten mit niedrigem Druck durch eine bewegliche Wand abgetrennt ist, wird die Wand in Richtung des kleineren Drucks geschoben, wie in (a) und (c). Wenn die Drücke in beiden Teilsystemen gleich sind, bewegt sich die Wand nicht (b); die Systeme befinden sich im mechanischen Gleichgewicht.

Toolkit 1: Größen und Einheiten

Das Ergebnis einer Messung ist eine **physikalische Größe** (zum Beispiel eine Masse oder eine Dichte), die als Vielfaches einer vereinbarten **Einheit** angegeben wird:

$$\text{Physikalische Größe} = \text{Zahlenwert} \times \text{Einheit}.$$

Wir können Einheiten wie algebraische Größen behandeln, können sie miteinander multiplizieren, durch sie dividieren und sie gegeneinander kürzen. Der Ausdruck (physikalische Größe)/Einheit ist einfach der Zahlenwert unserer Messung, d. h. eine dimensionslose Größe. Wir könnten die Masse eines Objektes mit $m = 2,5 \text{ kg}$ oder auch mit $m/\text{kg} = 2,5$ angeben. Das Kilogramm (kg) ist ein Sonderfall: Obwohl es eine Basiseinheit ist, entspricht es 10^3 g und Präfixe werden dem Gramm vorangestellt (z. B. $1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}$). Eine Auflistung weiterer Einheiten finden Sie in Tab. A.1 im Anhang dieses Buchs.

Obwohl es sich bewährt hat, ausschließlich **SI-Einheiten** aus dem internationalen Maßeinheitensystem (SI) zu verwenden, werden historisch bedingt auch einige nicht-SI-Einheiten nach wie vor verwendet und akzeptiert. Physikalische Größen werden kursiv gesetzt oder mit griechischen Buchstaben benannt (m für die Masse, μ für das chemische Potenzial); alle Einheiten und deren Präfixe werden steil gesetzt, um eine Unterscheidung von den Größen zu ermöglichen (m für Meter, μm für Mikrometer).

Einheiten können mit einem Präfix für eine Zehnerpotenz versehen werden. Die am häufigsten verwendeten Präfixe sind in Tab. A.2 im Anhang dieses Buchs aufgeführt. Folgende Beispiele verdeutlichen ihre Verwendung:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}, 1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}, 1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{ mol}.$$

Potenzen von Einheiten gelten sowohl für die Einheit selbst als auch für den ihr vorangestellten Präfix, z. B. $1 \text{ cm}^3 = 1 (\text{cm})^3 = 1(10^{-2} \text{ m})^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$. Beachten Sie, dass 1 cm^3 nicht $1 \text{ c}(\text{m}^3)$ bedeutet. Wenn wir numerische Berechnungen durchführen, notieren wir die Zahlenwerte von Größen am besten ebenfalls in wissenschaftlicher Schreibweise, also in Zehnerpotenzen (nach dem Schema $n, nnn \times 10^n$).

Im SI-System wurden alle Einheiten auf sieben **Basiseinheiten** zurückgeführt, die in Tab. A.3 im Anhang dieses Buchs aufgeführt sind. Alle anderen physikalischen Größen sind in Zusammensetzungen dieser Einheiten darstellbar und werden in **abgeleiteten Einheiten** angegeben. Die Molarität (formeller auch als Stoffmengenkonzentration bezeichnet), die Menge einer Substanz dividiert durch das

von ihr eingenommene Volumen, wird beispielsweise in mol dm^{-3} angegeben, also durch die Kombination der Einheiten für Stoffmenge und Volumen. Einige abgeleitete Einheiten haben spezielle Namen und Symbole, auf die wir eingehen werden, sobald wir sie verwenden. Die Kraft wird beispielsweise in der abgeleiteten Einheit Newton angegeben, $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$ (siehe in Tab. A.4 im Anhang dieses Buchs).

Der Atmosphärendruck wird mittels eines *Barometers* gemessen. Die Urform des Barometers (erfunden von Torricelli, einem Schüler Galileis) bestand aus einem umgedrehten, am oberen Ende zugeschmolzenen Rohr, gefüllt mit Quecksilber. Wenn sich die Quecksilbersäule im mechanischen Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet, ist der Druck am unteren Rohrende gleich dem Atmosphärendruck. Daraus folgt, dass die Höhe der Säule proportional zum Atmosphärendruck ist.

Zur Gasdruckmessung in Apparaturen verwendet man Manometer; in der Regel sind dies Geräte, deren elektrische Eigenschaften vom Druck abhängen. Ein Beispiel ist das *Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer*; hier werden die Moleküle im Gas ionisiert, der Ionenstrom gemessen und daraus der Druck ermittelt. Bei einem *Kapazitätsmanometer* verfolgt man die Auslenkung eines Diaphragmas relativ zu einer unbeweglichen Elektrode über den Effekt dieser Auslenkung auf die elektrische Kapazität der Anordnung. Auch bestimmte Halbleitermaterialien reagieren auf Druckänderungen und werden als Transducer (Energiewandler) in Manometern auf Halbleiterbasis eingesetzt.

(b) Temperatur

Das Konzept der Temperatur wird in „Toolkit 2: Eigenschaften der Materie“ eingeführt. In der Frühzeit der Temperaturmessung (und in der Praxis auch heute) wurden Temperaturen mit Bezug auf die Länge einer Flüssigkeitssäule festgelegt: Die Längendifferenz, die sich ergab, wenn das Thermometer erst in schmelzendes Eis und dann in siedendes Wasser getaucht wurde, teilte man in 100 „Grad“-Schritte und bezeichnete den tiefsten Punkt mit 0. So erhielt man die **Celsius-Temperaturskala**. Celsiustemperaturen (Symbol θ , theta) werden in *Grad Celsius* ($^{\circ}\text{C}$) angegeben. Da sich verschiedene Flüssigkeiten bei der Ausdehnung unterschiedlich verhalten, können Thermometer aus verschiedenen Materialien geringfügig verschiedene Temperaturen anzeigen. Eine stoffunabhängige absolute Temperaturskala kann

man mithilfe des Drucks eines **idealen Gases** gewinnen. Sie entspricht, wie wir sehen werden, der **thermodynamischen Temperaturskala**, die wir in Abschn. 3.1 einführen werden; wir verwenden schon ab jetzt diesen Namen, um Verwechslungen zu vermeiden.

Auf dieser thermodynamischen Temperaturskala werden Temperaturen mit T bezeichnet und üblicherweise in *Kelvin* (K, nicht °K!) angegeben. Die exakte Beziehung zwischen thermodynamischer und Celsius-Temperatur ist

$$T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15. \quad (1.1)$$

Diese Beziehung ist die heute gebräuchliche Definition der Celsius-Temperaturskala anhand der grundlegenden Kelvin-Skala. Es folgt unmittelbar, dass eine Temperaturdifferenz von 1 °C einer Differenz von 1 K entspricht.

Illustration 1.1

Um 25,00 °C in Kelvin auszudrücken, schreiben wir mithilfe von Gl. (1.1):

$$\begin{aligned} T/\text{K} &= (25,00)/^{\circ}\text{C} + 273,15 = 25,00 + 273,15 \\ &= 298,15. \end{aligned}$$

Die Einheiten (hier °C) können wie Zahlen gekürzt werden. Einen solchen Ausdruck nennt man *Größengleichung*: Eine physikalische Größe wird als Produkt eines Zahlenwerts (25,00) und einer Einheit (°C) geschrieben (siehe „Toolkit 1: Größen und Einheiten“). Durch Multiplikation beider Seiten mit der Einheit K erhält man das Ergebnis $T = 298,15 \text{ K}$.

Toolkit 2: Eigenschaften der Materie

Der Zustand einer makroskopischen Probe wird festgelegt, indem man die Werte einer Reihe von Eigenschaften angibt. Zu ihnen gehören:

- Die **Masse** m , ein Maß für die Menge einer Substanz (Einheit: Kilogramm, kg).
- Das **Volumen** V , ein Maß für den von der Probe eingenommenen Raum (Einheit: Kubikmeter, m^3).
- Die **Stoffmenge** n , ein Maß für die Zahl von Teilchen (Atome, Moleküle oder Formeleinheiten) in der Probe (Einheit: Mol, mol).

Die Stoffmenge n (umgangssprachlich auch die „Molzahl“ genannt), ist ein Maß für die Zahl der Teilchen in einer Probe. Die offizielle Bezeichnung dieser Größe ist „Stoffmenge“, oft spricht man aber kurz

von der „Menge“. Die Einheit 1 mol ist als die Zahl von Kohlenstoffatomen in exakt 12 g Kohlenstoff-12 definiert. Die Zahl von Teilchen in einem Mol Substanz wird als **Avogadro-Konstante** N_A bezeichnet; ihr Zahlenwert ist $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (N_A ist somit eine Konstante mit einer Einheit und keine reine Zahl, weshalb die gelegentlich anzutreffende Bezeichnung „Avagadro-Zahl“ falsch ist!).

Die **molare Masse** oder **Molmasse** M einer Substanz (Einheit: formal Kilogramm pro Mol, in der Praxis meist Gramm pro Mol, g mol^{-1}) ist die Masse pro Mol Atome, Moleküle oder Formeleinheiten. Die Stoffmenge einer aus bekannten Teilchen bestehenden Probe kann sehr einfach berechnet werden:

$$n = \frac{m}{M}.$$

Hinweis Sie sollten darauf achten, die **atomare** oder **molekulare** Masse (also die Masse eines einzelnen Atoms oder Moleküls; Einheit: kg) sauber von der Molmasse (der Masse pro Mol dieser Atome oder Moleküle; Einheiten: kg mol^{-1}) zu unterscheiden. Relative molekulare Massen von Atomen und Molekülen, $M_r = m/m_u$, wobei m die Masse des Atoms oder Moleküls und m_u die **atomare Masseneinheit** ist (siehe Liste der Naturkonstanten im Einband dieses Buchs), werden in der alltäglichen Praxis immer noch häufig als „Atomgewicht“ oder „Molekulargewicht“ bezeichnet, obwohl es sich um dimensionslose Größen und ganz bestimmt nicht um „Gewichte“ handelt (das Gewicht beschreibt die Kraft, die aufgrund der Gravitation auf ein Objekt wirkt).

Eine Probe kann einem **Druck** p (Einheit Pascal, Pa; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) ausgesetzt werden. Dieser ist definiert als die einwirkende Kraft F dividiert durch die Fläche A , auf die diese Kraft wirkt. Obwohl das Pascal die SI-Einheit des Drucks ist (siehe in Tab. A.3 im Anhang dieses Buchs), werden Drücke oft auch in bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) oder Atmosphären ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ [exakt]) angegeben, die beide dem typischen Druck der uns umgebenden Atmosphäre entsprechen. Da viele physikalische Eigenschaften von Substanzen druckabhängig sind, ist es sinnvoll, einen Standarddruck zu wählen, für den man Werte dieser Größen tabelliert. Dieser **Standarddruck** ist gegenwärtig definiert als $p^{\ominus} = 1 \text{ bar}$ (exakt).

Um den Zustand einer Probe vollständig festzulegen, müssen wir auch ihre **Temperatur** T angeben. Formal ist die Temperatur eine Größe, die angibt, in welcher Richtung Energie in Form von Wärme fließen wird, wenn wir zwei Systeme über eine wärmeleitende Wand miteinander in Kontakt bringen: Energie fließt dann vom System mit der höheren Temperatur in das System mit der niedrigeren Temperatur.

Das Symbol T verwenden wir für die **thermodynamische Temperatur**, die eine absolute Skala mit dem Anfangspunkt $T = 0$ ist. Temperaturen oberhalb von $T = 0$ werden meist auf der **Kelvin-Skala** angegeben, in der die Temperaturintervalle in Kelvin (K) eingeteilt sind. Bis 2019 war die Kelvin-Skala dadurch festgelegt, dass man die Temperatur des *Tripelpunkts von Wasser* (die Temperatur, bei der Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht stehen) als 273,16 K definiert. (Die seit 2019 gültige Definition des Kelvin basiert auf der *Boltzmann-Konstante* k und ist somit materialunabhängig; siehe Liste der Naturkonstanten im Einband dieses Buchs) Experimentell findet man, dass der Gefrierpunkt von Wasser (der Schmelzpunkt von Eis) bei 1 atm gerade 0,01 K unter dem Tripelpunkt liegt, also bei 273,15 K.

Wenn eine Probe in kleinere Einzelproben aufgeteilt wird und eine untersuchte Größe der Gesamtprobe sich nun aus der Summe dieser Größe in den Einzelproben ergibt, spricht man von einer **extensiven Größe**. Beispiele dafür sind die Masse m oder das Volumen V . Wenn eine Größe hingegen auch in den Einzelproben unverändert bleibt, spricht man von einer **intensiven Größe**. Die Summe dieser Größe in den Einzelproben wäre also ungleich der Größe in der ursprünglichen, ungeteilten Probe. Beispiele dafür sind die Temperatur und der Druck. Die **Dichte** ρ , mit $\rho = m/V$, ist ebenfalls eine intensive Größe, da sie in allen Einzelproben gleich groß wäre wie in der ungeteilten Gesamtprobe. Alle molaren Größen, $X_m = X/n$, bei denen sowohl X als auch n extensive Größen sind, stellen intensive Größen dar.

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

1.1.2 Zustandsgleichungen und Gasgesetze

Der **physikalische Zustand** eines Stoffs ist durch seine physikalischen Eigenschaften definiert: Zwei Proben einer Substanz mit gleichen physikalischen Eigenschaften befinden sich im gleichen Zustand. Durch Angabe der Werte für Stoffmenge (n), Volumen (V), Druck (p) und Temperatur (T) wird beispielsweise der Zustand eines reinen Gases spezifiziert. Wie experimentell nachgewiesen wurde, genügt es allerdings, Werte für drei dieser Variablen an-

zugeben; damit ist der Wert der vierten festgelegt. Mit anderen Worten: Das Experiment zeigt, dass ein reines Gas durch eine **Zustandsgleichung** beschrieben wird, die einen Zusammenhang zwischen den vier Variablen angibt.

Die allgemeine Form einer solchen Zustandsgleichung lautet

$$p = f(T, V, n). \quad (1.2)$$

Sie sagt aus, dass wir den Druck auf eine Substanz berechnen können, wenn wir die Parameter T , V und n kennen. Jede Substanz wird von einer eigenen Zustandsgleichung beschrieben; die explizite Form dieser Beziehung kennen wir aber nur in einigen wenigen Sonderfällen. Ein wichtiges Beispiel ist die Zustandsgleichung des „idealen Gases“: Sie lautet $p = nRT/V$, wobei R eine Konstante ist, die von der Zusammensetzung des Gases unabhängig ist.

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

(a) Die empirische Basis

Die folgenden einzelnen Gasgesetze werden als bekannt vorausgesetzt:

$$\text{Das Gesetz} \quad pV = \text{konstant} \quad (1.3a)$$

$$\text{von Boyle:} \quad (\text{für } n, T = \text{konst.})$$

$$\text{Das Gesetz} \quad V = \text{Konstante} \times T \quad (1.3b)$$

$$\text{von Charles:} \quad (\text{für } n, p = \text{konst.})$$

$$p = \text{Konstante} \times T \quad (1.3c)$$

$$(\text{für } n, V = \text{konst.})$$

$$\text{Das Avogadro-} \quad V = \text{Konstante} \times n \quad (1.3d)$$

$$\text{Prinzip:} \quad (\text{für } p, T = \text{konst.})$$

Die Gesetze von Boyle und Charles sind Beispiele für **Grenzgesetze**, d. h. sie beschreiben einen Zusammenhang, der nur in einem bestimmten Grenzfall (hier $p \rightarrow 0$) exakt gilt. So finden wir zum Beispiel empirisch, wenn das Volumen einer Substanz der Beziehung $V = aT + bp + cp^2$ gehorcht, dass für den Grenzfall $p \rightarrow 0$ gilt: $V = aT$. Obwohl die gegebenen Beziehungen nur bei $p = 0$ exakt gültig sind, können sie auch bei alltäglichen Druckverhältnissen ($p \approx 1$ bar) sinnvoll angewendet werden, weshalb sie in der Chemie häufig genutzt werden.

In Abb. 1.2 ist die Abhängigkeit des Drucks einer Gasprobe vom Volumen gezeigt. Jede Kurve gehört zu einer bestimmten Temperatur und wird deshalb **Isotherme** genannt. Entsprechend dem Gesetz von Boyle haben die Isothermen die Form von Hyperbeln (Kurven, die man durch Auftragung von y gegen x

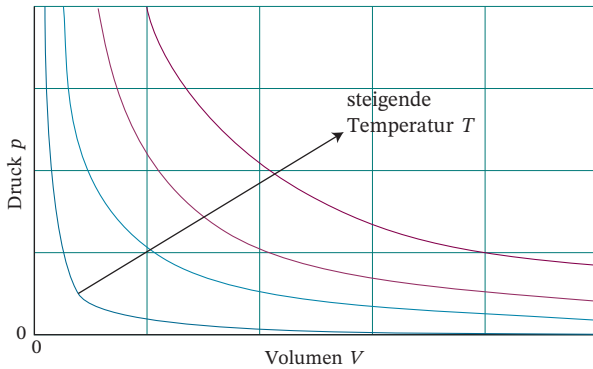


Abb. 1.2 Der Zusammenhang zwischen Druck und Volumen einer konstanten Stoffmenge eines idealen Gases bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind Hyperbeln ($pV = \text{konstant}$); sie werden als **Isothermen** bezeichnet.

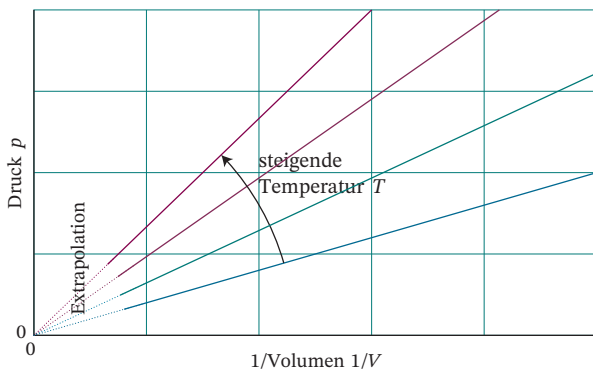


Abb. 1.3 Bei Auftragung des Drucks eines idealen Gases als Funktion von $1/V$ bei konstanter Temperatur ergeben sich Geraden. Diese Geraden erreichen extrapoliert bei $1/V = 0$ einen Druck von $p = 0$.

für $xy = \text{konstant}$ oder $y = \text{Konstante}/x$ erhält). Alternativ kann man den Druck in Abhängigkeit von ($1/\text{Volumen}$) darstellen, wie es in Abb. 1.3 gezeigt ist. In Abb. 1.4 ist die lineare Änderung des Volumens mit der Temperatur gemäß dem Gesetz von Charles dargestellt. Die Linien sind **Isobaren** – Kurven, die die Variation einer Eigenschaft bei konstant gehaltenem Druck angeben. In Abb. 1.5 ist schließlich die lineare Beziehung zwischen Druck und Temperatur gezeigt, wobei die einzelnen Kurven, die **Isochoren**, die Variation einer Eigenschaft bei konstantem Volumen wiedergeben.

Hinweis Eine Beziehung zwischen zwei Größen, deren Gültigkeit überprüft werden soll, sollte man möglichst in einen linearen Zusammenhang überführen, da man bei der grafischen Auftragung Abweichungen von einer Gerade viel leichter erkennen kann als Abweichungen von einer Kurve. Die Formulierung von Beziehungen, die bei einer grafischen Auftragung in einer Geraden resultieren, ist eine äußerst wichtige

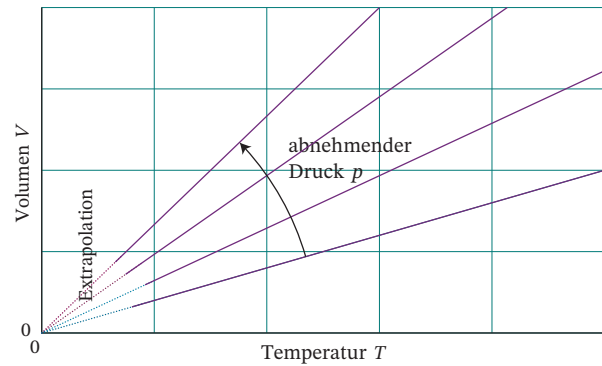


Abb. 1.4 Die Änderung des Volumens einer festen Stoffmenge eines idealen Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck. Für $T \rightarrow 0$ laufen alle **Isobaren** auf $V = 0$ zu, was $\theta = -273,15^\circ\text{C}$ entspricht.

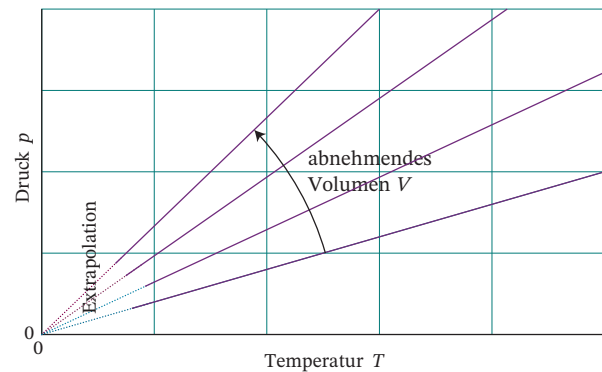


Abb. 1.5 Bei konstantem Volumen ist auch der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur eines idealen Gases linear. Alle hier gezeigten Geraden, die als **Isochoren** bezeichnet werden, laufen bei $T = 0$ ($\theta = -273,15^\circ\text{C}$) auf $p = 0$ zu.

und weit verbreitete Vorgehensweise in der Physikalischen Chemie.

Die durch die Gln. (1.3a) bis (1.3d) beschriebenen empirischen Befunde können wie folgt in einer einzigen Gleichung zusammengefasst werden:

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

Dieser Ausdruck steht im Einklang mit dem Gesetz von Boyle ($pV = \text{konstant}$) für $n, T = \text{konstant}$, mit beiden Schreibweisen des Gesetzes von Charles ($p \propto T, V \propto T$) für $n, V = \text{konstant}$ bzw. $n, p = \text{konstant}$ sowie mit dem Avogadro-Prinzip ($V \propto n$) für $p, T = \text{konstant}$. Der für alle Gase gleiche Proportionalitätsfaktor wird als (molare) **Gaskonstante** R bezeichnet. Der resultierende Ausdruck

$$pV = nRT \quad (1.4)$$

heißt **ideales Gasgesetz** (oder **Zustandsgleichung des idealen Gases**). Sie ist die näherungsweise gültige Zustandsgleichung aller Gase und trifft umso exakter zu, je kleiner der Druck des Gases ist. Ein Gas,

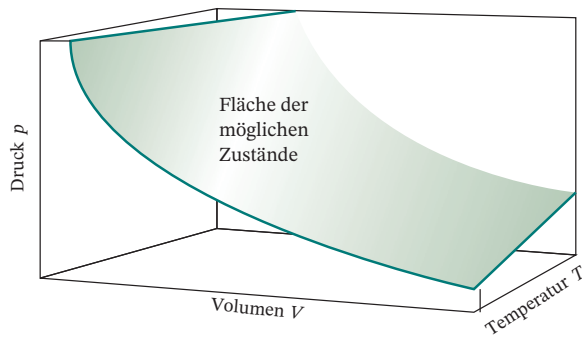


Abb. 1.6 Ausschnitt aus der p, V, T -Fläche einer gegebenen Stoffmenge eines idealen Gases. Zu allen Zuständen, die das Gas annehmen kann, gehört jeweils ein Punkt auf dieser Fläche.

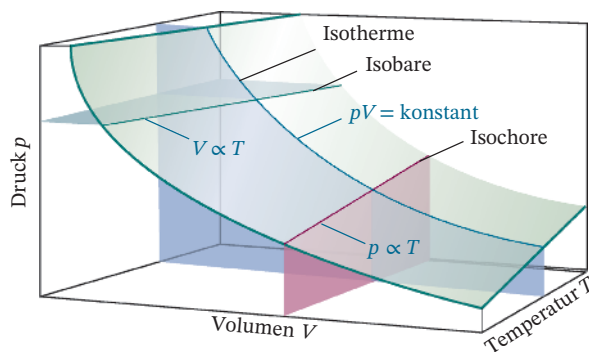


Abb. 1.7 Als Schnitte durch die in Abb. 1.6 dargestellte Fläche erhält man für konstante Temperatur die Isothermen aus Abb. 1.2, für konstanten Druck die Isobaren aus Abb. 1.4 und für konstantes Volumen die Isochoren aus Abb. 1.5.

das Gl. (1.4) immer exakt erfüllt, heißt **ideales Gas**. Gase, die durch Gl. (1.4) nur im Grenzfall $p \rightarrow 0$ exakt beschrieben werden, und bei höheren Drücken immer stärker vom idealen Verhalten abweichen, nennt man **reale Gase**. Um den Wert der Gaskonstante zu bestimmen, berechnet man für ein Gas im Grenzfall sehr kleinen Drucks (d. h. bei nahezu idealem Verhalten) $R = pV/nT$.

Die Fläche in Abb. 1.6 zeigt den Verlauf des Drucks einer bestimmten Gasmenge in Abhängigkeit von ihrem Volumen und ihrer thermodynamischen Temperatur entsprechend Gl. (1.4). Ein ideales Gas kann nur Zustände in dieser Fläche annehmen: es kann nicht in Zuständen vorliegen, die Punkten außerhalb dieser Fläche entsprechen. Die Kurven in den Abb. 1.2, 1.4 und 1.5 sind Schnitte durch diese Fläche, wie in Abb. 1.7 dargestellt.

Beispiel 1.1: Anwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases

In einem Industrieprozess wird Stickstoff in einem Gefäß mit konstantem Volumen auf 500 K erhitzt.

Bei Eintritt in den Behälter beträgt sein Druck $p = 100 \text{ atm}$ und seine Temperatur $T = 300 \text{ K}$. Unter welchem Druck steht das Gas bei Arbeitstemperatur, wenn es sich ideal verhält?

Vorgehensweise Da die Temperatur ansteigt, erwarten wir, dass der Druck zunimmt. Die Zustandsgleichung des idealen Gases in der Form $pV/nT = R$ zeigt, dass pV/nT konstant ist und die Werte der Variablen für zwei Zustände durch ein „kombiniertes Gasgesetz“ zusammenhängen:

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (1.5)$$

Diese Beziehung lässt sich einfach nach der unbekannten Größe umstellen (in diesem Fall p_2), um diese aus den drei bekannten Größen zu berechnen. Die bekannten bzw. unbekannten Größen sind:

	n	p	V	T
Anfangszustand	konstant	100 atm	konstant	300 K
Endzustand	konstant	?	konstant	500 K

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

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

oder nach Umstellen

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

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times (100 \text{ atm}) = 167 \text{ atm}$$

Selbsttest 1.1

Wenn der Enddruck im beschriebenen Prozess 300 atm beträgt, wie hoch ist dann die Temperatur?

[Antwort: 900 K]

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ist in der Physikalischen Chemie von zentraler Bedeutung, da auf ihrer Grundlage zahlreiche thermodynamische Beziehungen hergeleitet werden können. Außerdem lässt sie sich in der Praxis zur Berechnung der Eigenschaften von Gasen unter vielfältigen Bedingungen anwenden. So kann man das molare Volumen $V_m = V/n$ eines idealen Gases unter **Standard-Umgebungsbedingungen** (SATP,

298,15 K und $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$) leicht berechnen: $V_m = RT/p = 24,789 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Früher wurden häufig auch die sogenannten **Standardbedingungen** (STP, 0 °C und 1 atm) verwendet; das molare Volumen eines idealen Gases ist dann gleich $22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Das Gesetz von Boyle lässt sich auf molekularer Ebene wie folgt erklären: Wenn man eine Gasprobe auf die Hälfte ihres Anfangsvolumens komprimiert, so treffen innerhalb einer bestimmten Zeit doppelt so viele Moleküle auf die Gefäßwand wie vor der Kompression. Folglich ist die mittlere auf die Wand ausgeübte Kraft ebenfalls doppelt so groß wie zuvor. Wenn das Volumen halbiert wird, verdoppelt sich demzufolge der Druck und pV bleibt konstant. Das Gesetz von Boyle gilt für alle Gase unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung sofern nur der Druck gering genug ist, weil in diesem Fall die mittlere Entfernung zwischen zwei Molekülen so groß ist, dass diese einander nicht beeinflussen, sich also unabhängig voneinander bewegen. Die molekulare Erklärung des Gesetzes von Charles beruht auf der Tatsache, dass die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases mit steigender Temperatur zunimmt. Folglich treffen die Moleküle häufiger und heftiger auf die Gefäßwand, üben also einen größeren Druck aus. Eine quantitative Betrachtung dieser Beziehungen finden Sie in Abschn. 1.2.

(b) Gasmischungen

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

$$p_J = x_J p \quad (1.6)$$

mit dem **Molenbruch** (auch **Stoffmengenanteil**) x_J der Komponente J, der Anzahl von Molekülen J (Stoffmenge n_J im Verhältnis zur Gesamtzahl n der Moleküle in der Probe),

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad \text{mit} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad (1.7)$$

Wenn kein Molekül J vorhanden ist, wird $x_J = 0$; wenn ausschließlich J vorhanden ist, wird $x_J = 1$. Aus der Definition von x_J folgt unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches $x_A + x_B + \dots = 1$; folglich ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke:

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p. \quad (1.8)$$

Diese Beziehung gilt sowohl für ideale als auch für reale Gase.

Wenn sich alle Gase in der Mischung ideal verhalten, so entspricht der in Gl. (1.6) definierte Partialdruck dem Druck, den jede einzelne Komponente ausüben würde, wenn sie sich bei gleicher Temperatur allein im betrachteten Behälter befände (daher die Bezeichnung „Partialdruck“, anteiliger Druck). Diese Feststellung bildet die Grundlage der ursprünglichen Formulierung des **Gesetzes von Dalton**:

Der Druck einer Mischung von Gasen ist gleich der Summe der Drücke, die die Einzelkomponenten ausüben, wenn sie das Volumen der Mischung jeweils allein ausfüllen.

Inzwischen wissen wir, dass die Beziehung zwischen dem Partialdruck (wie in Gl. (1.6) definiert) und dem Gesamtdruck (wie in Gl. (1.8) gegeben) für alle Gase gilt; die Gleichsetzung des Partialdrucks einer Komponente mit dem Druck, den sie allein im Behälter ausüben würde, gilt dagegen nur für ideale Gase.

Beispiel 1.2: Berechnung von Partialdrücken

Die Zusammensetzung trockener Luft in Höhe des Meeresspiegels (in Massen-%) ist etwa: 75,5 % N_2 , 23,2 % O_2 , 1,3 % Ar. Wie groß ist der Partialdruck jeder Komponente bei einem Gesamtdruck von 1,20 atm?

Vorgehensweise Die Definition des Partialdrucks ist durch Gl. (1.7) gegeben; zu ihrer Anwendung benötigen wir die Molenbrüche der Komponenten, definiert durch Gl. (1.8). Zu ihrer Berechnung machen wir uns zunutze, dass die Anzahl der Moleküle J mit der molaren Masse M_J in einer Probe mit der Masse m_J gegeben ist durch $n_J = m_J/M_J$. Da die Molenbrüche relative Größen sind (also nicht von der Gesamtmasse der Probe abhängen), wählen wir eine willkürliche Masse (etwa 100 g), um uns die Rechnung zu erleichtern. Die Masse von N_2 beträgt dann 75,5 % von 100 g, also 75,5 g.

Lösung Für die Masse von N_2 , O_2 und Ar setzen wir 75,5 g, 23,3 g und 1,3 g ein. Die Stoffmengen der Gase in 100 g Luft betragen dann:

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= \frac{75,5 \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{75,5}{28,02} \text{ mol} = 2,69 \text{ mol} , \\ n(\text{O}_2) &= \frac{23,2 \text{ g}}{32,00 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{23,2}{32,00} \text{ mol} = 0,725 \text{ mol} , \\ n(\text{Ar}) &= \frac{1,3 \text{ g}}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1,3}{39,95} \text{ mol} = 0,033 \text{ mol} . \end{aligned}$$

Die Summe der Stoffmengen ist $n = 3,45$ mol. Die Molenbrüche ergeben sich, indem wir jede dieser Stoffmengen durch 3,45 mol teilen, und die Partialdrücke erhalten wir durch Multiplikation des Molenbruchs mit dem Gesamtdruck 1,20 atm. Es ergibt sich:

	N ₂	O ₂	Ar
Molenbruch:	0,780	0,210	0,0096
Partialdruck/atm:	0,936	0,252	0,012

Selbsttest 1.2

Die Partialdrücke bei einem Gesamtdruck von 0,900 atm sollen berechnet werden, wenn man bei der Luftzusammensetzung (in Massen-%) Kohlendioxid mit berücksichtigt: $x = 75,52$ (N₂), 23,15 (O₂), 1,28 (Ar), 0,046 (CO₂).

[Antwort: 0,703 atm, 0,189 atm, 0,0084 atm, 0,00027 atm]

Anwendung 1: Umweltwissenschaft – Die Bedeutung der Gasgesetze für das Wetter

Die umfangreichste uns zugängliche „Gasprobe“ ist die *Atmosphäre*, ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung Sie Tab. A1 entnehmen können. Diffusion und Konvektion (Winde, insbesondere örtliche Turbulenzen oder Wirbel) halten die Zusammensetzung ungefähr konstant. Druck und Temperatur hingegen hängen von der Höhe über dem Meeresspiegel und von den lokalen Gegebenheiten ab, insbesondere in der Troposphäre, die sich bis in 11 km Höhe erstreckt.

Tab. A1 Zusammensetzung der Erdatmosphäre.

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

Die Temperatur der Troposphäre fällt von etwa 15 °C in Höhe des Meeresspiegels auf –57 °C am unteren Rand der Tropopause (11 km) ab. Auf der Kelvin-Skala sieht diese Änderung weniger eindrucksvoll aus; Maximum und Minimum liegen bei 288 K bzw. 216 K, der Mittelwert bei 268 K. Wenn wir annehmen, dass die Temperatur in der gesamten Troposphäre dem Mittelwert

entspricht, so hängt der Druck p gemäß der *barometrischen Höhenformel*

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

von der Höhe h ab, wobei p_0 der Druck in Höhe des Meeresspiegels ist. Die Konstante H ist ungefähr gleich 8 km (genauer gesagt $H = RT/Mg$, wenn M die mittlere Molmasse der Luft und T die Temperatur ist). Diese Beziehung resultiert aus dem „Wettstreit“ zwischen der potenziellen Energie der Moleküle im Schwerfeld der Erde und der mischenden Wirkung der thermischen Bewegung; man kann sie auf der Grundlage der Boltzmann-Verteilung (siehe Prolog „Energie, Temperatur und Chemie“, sowie Abschn. 13.1) herleiten. Die barometrische Höhenformel gibt die beobachtete Druckverteilung gut wieder, sogar für Bereiche weit oberhalb der Troposphäre (Abb. A1). Daraus folgt, dass Luftdruck und Luftdichte in einer Höhe von $h = H \ln 2$ (etwa 6 km) halb so hoch sind wie in Höhe des Meeresspiegels.

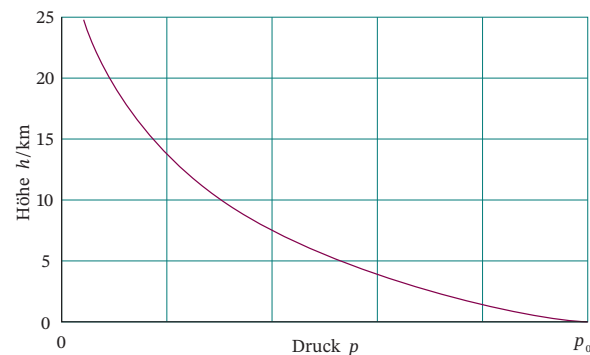


Abb. A1 Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe über dem Boden entsprechend der barometrischen Höhenformel.

Örtliche Variationen des Drucks, der Temperatur und der Zusammensetzung der Troposphäre nehmen wir als „Wetter“ wahr. Als Modell zur Erklärung atmosphärischer Prozesse dient das *Luftpaket*. Je wärmer ein Luftpaket ist, desto geringer ist seine Dichte. Beim Aufsteigen dehnt sich das Paket adiabatisch (d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) aus und kühlt dabei ab. Kalte Luft kann weniger Wasserdampf aufnehmen als warme; in der Höhe kondensiert der Dampf daher zu Wolken. Ein wolkyger Himmel ist deshalb ein Zeichen für aufsteigende Luftmassen, ein wolkenloser Himmel deutet oft auf absteigende Luftmassen hin.

Durch die Luftbewegung in großen Höhen können sich die Gasmoleküle in manchen Regionen anreichern, während andere Regionen Moleküle verlieren. Auf diese Weise entstehen Hochdruck- und Tiefdruckgebiete (Antizyklone bzw. Zyklone). Auf Wetterkarten (Abb. A2) werden Linien konstanten Drucks eingezeichnet, die sogenannten *Isobaren*; die länglichen Hoch- und Tiefdruckzonen nennt man *Hochdruckrücken* bzw. *Tiefdruckrinnen*.

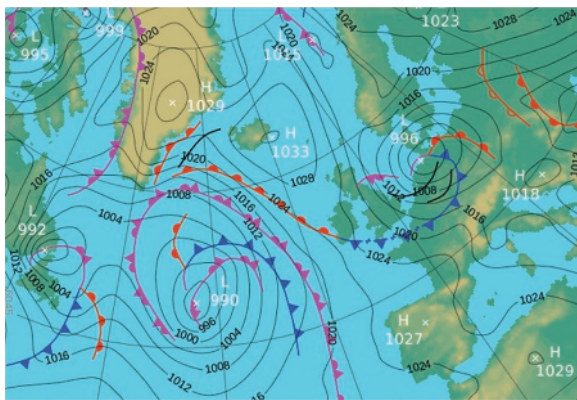


Abb. A2 Eine typische Wetterkarte, hier für den Nordatlantik und angrenzende Gebiete gezeigt. Aktuelle Wetterkarten können Sie jederzeit beim Wetterdienst abrufen.

Horizontale Druckunterschiede führen zu *Winden* (Abb. A3). Die Winde, die auf der Nordhalbkugel aus nördlichen und auf der Südhalbkugel aus südlichen Richtungen wehen, werden nach Westen abgelenkt, während sie aus Gebieten mit langsamer Erdrotation

(an den Polen) in Gebiete mit schneller Rotation (am Äquator) wandern. Dabei ist die Windrichtung ungefähr parallel zu den Isobaren; auf der Nordhalbkugel ist der Luftdruck links von dieser Richtung niedriger, auf der Südhalbkugel rechts davon. Unmittelbar über der Erdoberfläche, wo die Windgeschwindigkeit geringer ist, steht die Windrichtung nahezu senkrecht auf den Isobaren, vom höheren zum niedrigeren Druck zeigend. Insgesamt bewirken diese Luftbewegungen auf der Nordhalbkugel eine in Uhrzeigerrichtung spiralförmig nach außen weisende Strömung der Luft um ein Hochdruckgebiet und eine entgegen der Uhrzeigerrichtung spiralförmig nach innen gerichtete Strömung um ein Tiefdruckgebiet.

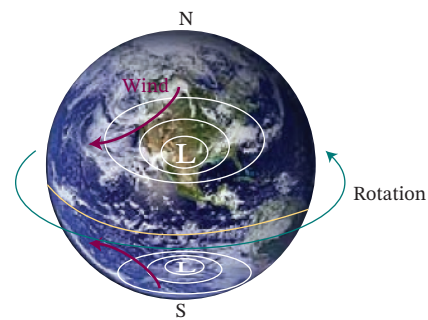


Abb. A3 Luftströmungen („Wind“, angedeutet durch die roten Pfeile) um Hoch- und Tiefdruckgebiete auf der Nord- und der Südhalbkugel der Erde.

Der Verlust an Gasmolekülen in einem Hochdruckgebiet wird durch den Zustrom von Molekülen aus anderen Regionen ausgeglichen. Diese Moleküle sinken nach unten. Wie bereits erwähnt, bewirken absinkende Luftmassen einen wolkenlosen Himmel; da sie sich auf dem Weg nach unten außerdem durch die Kompression erwärmen, sind Hochdruckgebiete mit höheren Temperaturen an der Erdoberfläche verbunden. Im Winter kann kalte Oberflächenluft das Absinken verhindern. Dann kommt es zu einer *Inversionslage*: Eine kalte Luftschicht ist von einer wärmeren überlagert. Auch durch geografische Gegebenheiten kann kühle Oberflächenluft unter wärmeren Schichten eingeschlossen werden. Dort können sich Luftschadstoffe wie z. B. der photochemische *Smog* anreichern.