

flüssigen Wassers. Wir müssen allerdings bedenken, dass es sich hier um ein *Plasma* handelt – einen Aggregatzustand, in dem die Elektronen aus den Wasserstoff- und Heliumatomen, den Hauptbestandteilen der Sterne, herausgelöst sind. Das Plasma besteht folglich aus Teilchen, deren Abmessungen denen von Kernen (etwa 10 fm) entsprechen. Schon bei einer mittleren freien Weglänge von 0,1 pm ist daher unser Kriterium erfüllt: Die kinetische Gastheorie gilt – das Innere von Sternen kann als ideales Gas behandelt werden und wir dürfen die Zustandsgleichung  $pV = nRT$  anwenden. Obwohl die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen stark ist, sind die kinetischen Energien der Teilchen aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren von Sternen noch viel größer, so dass die Annahme, dass die Energie des Systems ausschließlich aus der kinetischen Energie der Teilchen resultiert, ebenfalls akzeptabel ist.

Der Druck im Sterninneren hängt (wie immer bei idealen Gasen) gemäß  $p = \rho RT/M$  mit der Massendichte  $\rho = m/V$  zusammen. Wenn wir annehmen, dass das Sterninnere aus ionisierten Wasserstoffato-

men besteht, ist die mittlere Molmasse gleich der halben Molmasse von Wasserstoff ( $0,5 \text{ g mol}^{-1}$ , der Mittelwert der Molmassen von  $\text{H}^+$  und  $\text{e}^-$ , wobei Letztere nahezu null ist). Auf halbem Weg zum Mittelpunkt der Sonne beträgt die Temperatur 3,6 MK und die Massendichte ist  $1,20 \text{ g cm}^{-3}$  (etwas mehr als die Dichte von Wasser). Daraus ergibt sich ein Druck von  $7,2 \times 10^{13} \text{ Pa}$  oder rund 720 Millionen Atmosphären.

Dieses Resultat können wir mit Gl. (1.10) für den Druck nach der kinetischen Gastheorie kombinieren. Die kinetische Gesamtenergie der Teilchen ist  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}Nmc^2$ , folglich ist  $p = \frac{2}{3}E_{\text{kin}}/V$ . Der Druck des Plasmas hängt demnach gemäß  $p = \frac{2}{3}\rho_{\text{kin}}$  mit der kinetischen Energiedichte  $\rho_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}/V$  zusammen, der kinetischen Energie der Moleküle in einem bestimmten Volumen dividiert durch dieses Volumen. Daraus berechnen wir eine Energiedichte auf halbem Wege zum Mittelpunkt der Sonne von rund  $0,11 \text{ GJ cm}^{-3}$ . Im Vergleich dazu beträgt die Dichte der kinetischen (Translations-)Energie in unserer Atmosphäre an einem warmen Sommertag ( $25^\circ \text{C}$ ) nur  $0,15 \text{ J cm}^{-3}$ .

## 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. Die **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung** (auch *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*) gibt für jede beliebige Temperatur den Anteil der Moleküle eines Gases an, die Geschwindigkeiten innerhalb eines bestimmten Bereiches besitzen.
4. Die **Stoßzahl** (auch *Stoßhäufigkeit*) ist definiert als die Anzahl der Kollisionen eines Moleküls innerhalb eines Zeitintervalls geteilt durch die Dauer dieses Intervalls.
5. Die **mittlere freie Weglänge** ist die durchschnittliche Wegstrecke, die ein Molekül zwischen zwei Stößen zurücklegt.

## Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung	Nummer
Druck eines idealen Gases nach dem kinetischen Modell	$pV = \frac{1}{3}nMV_{\text{rms}}^2$	kinetische Gastheorie	Gl. (1.10)
Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2e^{-Mv^2/2RT}$		Gl. (1.12)
Quadratisch gemittelte Geschwindigkeit	$c = (3RT/M)^{1/2}$		Gl. (1.16)
Mittlere Geschwindigkeit	$\bar{c} = (8RT/\pi M)^{1/2}$		Gl. (1.17)
Wahrscheinlichste Geschwindigkeit	$c^* = (2RT/M)^{1/2}$		Gl. (1.18)
Mittlere Relativgeschwindigkeit	$\bar{c}_{\text{rel}} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$		Gl. (1.19b)
Stoßzahl (Stoßhäufigkeit)	$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p / kT, \sigma = \pi d^2$		Gl. (1.20b)
Mittlere freie Weglänge	$\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} / z$		Gl. (1.21)

### 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.

#### Schlüsselideen

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

#### Voraussetzungen

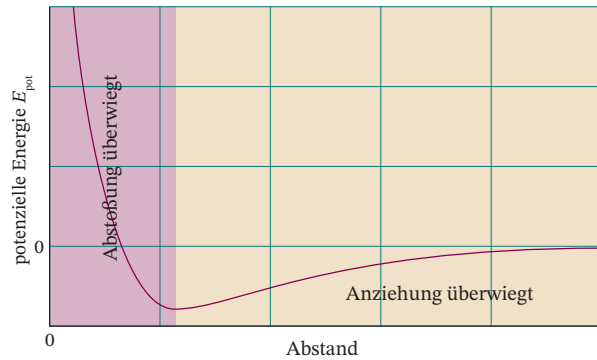
Dieser Abschnitt baut auf unserer Diskussion der idealen Gase in Abschn. 1.1 auf, und wir werden daraus weitergehende Überlegungen ableiten. Hierzu benötigen wir ein neues mathematisches Werkzeug: die Differenzialrechnung, die es uns ermöglicht, Wendepunkte im Verlauf von Kurven zu identifizieren. Dieses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

Reale Gase erfüllen die Zustandsgleichung des idealen Gases nur im Grenzfall  $p \rightarrow 0$  genau. Die Abweichungen werden umso deutlicher, je höher der Druck und niedriger die Temperatur ist; am stärksten wirken sie sich am Punkt der Kondensation zur Flüssigkeit aus.

#### 1.3.1 Abweichungen vom idealen Verhalten

Reale Gase weichen von der Zustandsgleichung des idealen Gases ab, weil die Moleküle miteinander wechselwirken: Abstoßungskräfte begünstigen die Expansion, Anziehungskräfte die Kompression.

Die Abstoßung wird nur dann wichtig, wenn sich die Moleküle fast berühren (Abb. 1.16): ihre Reichweite ist kurz, selbst im Vergleich zu typischen Molekülgrößen. Aus diesem Grund sind Abstoßungen nur bei kleinen Abständen der Moleküle von Bedeutung, d. h. bei hohem Druck, wenn sich viele Moleküle in einem kleinen Volumen aufhalten. Anziehungskräfte besitzen dagegen eine relativ große Reichweite, sie wirken über einige Moleküldurchmesser hinweg. Daher sind sie bei Abständen mittlerer Länge (siehe

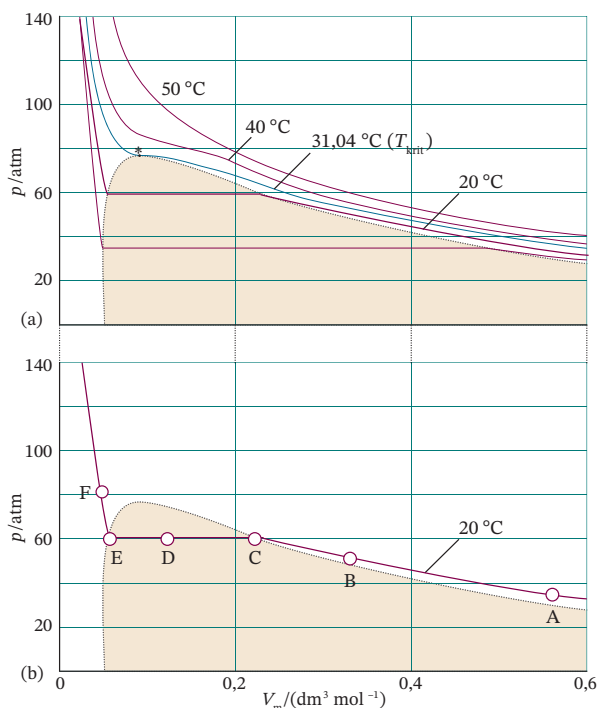


**Abb. 1.16** Die Änderung der potenziellen Energie zweier Moleküle mit ihrem Abstand. Große positive Energien bei kleinen Abständen kommen dadurch zustande, dass hier die abstoßenden Wechselwirkungen stark überwiegen. Bei mittleren Abständen ist die potenzielle Energie negativ; die Anziehungskräfte dominieren. Wenn die Entfernung zwischen den Molekülen hinreichend groß wird (rechts), verschwindet die Wechselwirkung und die potenzielle Energie wird null.

Abb. 1.16) interessant, d. h. wenn die Moleküle einander zwar nahe kommen, sich aber nicht unbedingt berühren. Bei großen Entfernungen zwischen den Teilchen (am rechten Rand von Abb. 1.16) spielen sie keine Rolle mehr. Auch bei sehr niedriger Temperatur, wenn sich die Moleküle mit so geringer mittlerer Geschwindigkeit bewegen, dass sie einander „einfangen“ können, werden intermolekulare Kräfte wichtig.

Die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen werden deutlich, wenn wir die experimentellen Isothermen für Kohlendioxid betrachten, die in Abb. 1.17 gezeigt sind. Das Gas verhält sich demzufolge ideal, wenn die Moleküle weit voneinander entfernt sind, sodass zwischenmolekulare Wechselwirkungen keine Rolle spielen – d. h. bei geringem Druck. Bei mäßigem Druck dominiert die Anziehung, da die Entfernung zwischen zwei Molekülen nur einige Teilchendurchmesser beträgt. In diesem Fall sollte das Gas leichter komprimierbar sein als ein ideales Gas, weil die Anziehungskräfte helfen, die Teilchen zusammen zu drücken. Bei weiterer Druckerhöhung überwiegen schließlich die Abstoßungskräfte, weil die mittleren Abstände der Moleküle voneinander sehr klein werden, sodass das Gas schwerer zu komprimieren sein sollte.

Nun soll das Volumen der Gasprobe, die sich zunächst im Zustand A (Abb. 1.17) befand, bei konstanter Temperatur verringert werden (etwa durch Verschieben eines Kolbens). In unmittelbarer Nähe von A nimmt der Druck entsprechend dem Gesetz von Boyle zu. Signifikante Abweichungen machen sich bemerkbar, wenn das Volumen sich dem Zustand B nähert.



**Abb. 1.17** (a) Experimentelle Isothermen von Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen. Zur Temperatur 31,04 °C (kritische Temperatur) gehört die „kritische Isotherme“ (blaue Linie). Der kritische Punkt ist durch einen Stern gekennzeichnet. (b) Ein Gas kann nur bei oder unterhalb seiner kritischen Temperatur zur Flüssigkeit kondensieren, während es komprimiert wird, wie z. B. entlang der horizontalen Linie CDE. Auf der gepunkteten, schwarzen Linie um die schattierte Fläche liegen Punkte wie C und E für alle Isothermen unterhalb der kritischen Temperatur.

Am Punkt C (für Kohlendioxid etwa 6 MPa oder 60 bar) erinnert nichts mehr an ideales Verhalten: Bei weiterer Bewegung des Kolbens steigt der Druck nicht mehr an, wie es die horizontale Linie CDE zeigt. Wenn man in diesem Bereich den Gefäßinhalt untersucht, findet man, dass unmittelbar links vom Punkt C eine Flüssigkeit erscheint. Zwei *Phasen* mit einer Grenzfläche entstehen. Bei Verringerung des Volumens von C über D nach E nimmt der Anteil der Flüssigkeit im System zu. Durch die Kondensation wird der Widerstand, den das Gas dem Kolben entgegengesetzt, nicht mehr größer. Der Druck, der der Linie CDE entspricht – d. h. der Koexistenz von Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht –, heißt **Dampfdruck** der Flüssigkeit bei der jeweiligen Temperatur.

Am Punkt E ist die Probe vollständig verflüssigt und der Kolben lässt sich nur unter Aufwendung sehr hohen Drucks weiter bewegen, wie es durch den steilen Anstieg der Kurve links von E nach F wiedergegeben wird. Selbst eine kleine Verringerung des Volumens führt in diesem Bereich unmittelbar zu einem deutlichen Anstieg des Drucks.

### (a) Der Kompressionsfaktor

Der **Kompressionsfaktor** oder **Realfaktor**  $Z$  eines Gases gibt das Verhältnis seines Molvolumens,  $V_m = V/n$ , zum Molvolumen  $V_m^\circ$  eines idealen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur an:

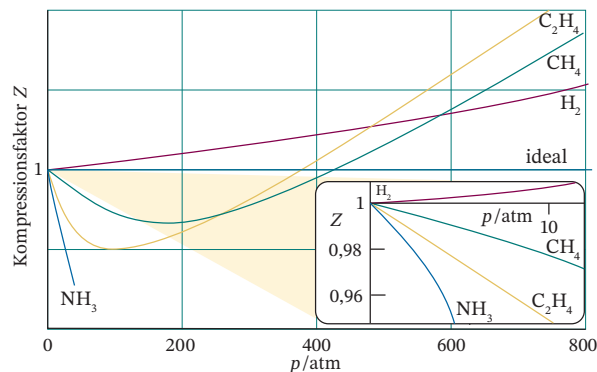
$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (1.23)$$

Das Molvolumen eines idealen Gases ist gleich  $RT/p$ ; ein äquivalenter Ausdruck für  $Z$  ist deshalb  $Z = pV_m/RT$  oder

$$pV_m = RTZ \quad (1.24)$$

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

In Abb. 1.18 sind einige experimentelle Werte von  $Z$  gezeigt. Bei sehr kleinen Drücken verhalten sich die Gase nahezu ideal:  $Z \approx 1$ . Für hohe Drücke findet man  $Z > 1$ : Das Molvolumen solcher Gase ist größer als das eines idealen Gases, da die Abstoßung zwischen den Teilchen hier dominiert. Bei mäßigem Druck ist für die meisten Gase  $Z < 1$ , da die anziehenden Wechselwirkungen überwiegen und das Molvolumen im Vergleich zum idealen Gas verkleinern.



**Abb. 1.18** Die Variation des Kompressionsfaktors  $Z$  mit dem Druck für verschiedene Gase bei 0 °C. Für ein ideales Gas gilt bei beliebigem Druck  $Z = 1$ . Für  $p \rightarrow 0$  streben zwar alle Kurven dem Wert 1 zu, aber mit unterschiedlichen Steigungen.

### Illustration 1.5

Das molare Volumen eines idealen Gases bei 500 K und 100 bar ist  $V_m^\circ = 0,416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Das molare Volumen von Kohlendioxid unter denselben Bedingungen ist  $V_m^\circ = 0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Für den Kompressionsfaktor bei 500 K ergibt sich

$$\lambda = \frac{671 \text{ m s}^{-1}}{7,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 9,5 \times 10^{-8} \text{ m}.$$

Aus der Tatsache, dass  $Z < 1$  ist, können wir schließen, dass unter diesen Bedingungen anziehende Wechselwirkungen dominieren.

### (b) Virialkoeffizienten

Bei großen molaren Volumina und hohen Temperaturen unterscheiden sich die Isothermen realer und idealer Gase nur unwesentlich. Wir können daher die Zustandsgleichung des idealen Gases als erstes Glied in einer *Reihenentwicklung* der Form

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1.25a)$$

ansehen. Wir sehen hier ein Beispiel für eine allgemeine Methode in der Physikalischen Chemie, bei der man eine einfache Beziehung (hier  $pV_m = RT$ ), die eine gute erste Näherung für ein bestimmtes Verhalten gibt, als ersten Term in einer Reihenentwicklung in einer geeigneten Variable (hier  $p$ ) ansetzt. Für viele Anwendungen bevorzugt man die Form

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right). \quad (1.25b)$$

Diese Beziehungen (Gln. (1.25a) und (1.25b)) sind äquivalente Formulierungen der **Virialgleichung**. (Der Name stammt aus dem Lateinischen: *vires*, Kräfte. Gelegentlich werden die Koeffizienten auch mit  $B_2, B_3, \dots$  bezeichnet.) Durch Vergleich mit Gl. (1.24) sehen wir, dass der Term in Klammern in Gl. (1.25b) dem Kompressionsfaktor  $Z$  entspricht.

Die temperaturabhängigen Koeffizienten  $B, C, \dots$  nennt man die zweiten, dritten, ... **Virialkoeffizienten** (Tab. 1.4); der erste Virialkoeffizient ist 1. Da bei typischen Temperaturen  $C/V_m^2 \ll B/V_m$  ist, hat der dritte Koeffizient  $C$  im Allgemeinen eine geringere Bedeutung als  $B$ . Die Virialkoeffizienten eines Gases werden aus Messungen seines Kompressionsfaktors bestimmt.

**Tab. 1.4** Zweite Virialkoeffizienten,  $B/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ .\*

Substanz	Temperatur	
	273 K	600 K
Argon, Ar	-21,7	11,9
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	-149,7	-12,4
Stickstoff, N <sub>2</sub>	-10,5	21,7
Xenon, Xe	-153,7	-19,6

\* ) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

### Illustration 1.6

Wir verwenden Gl. (1.25b) (bis einschließlich zum  $B$ -Term), um den Druck zu berechnen, den 0,104 mol O<sub>2</sub> (g) in einem Gefäß mit dem Volumen 0,225 dm<sup>3</sup> bei 100 K ausüben. Zunächst berechnen wir hierzu das molare Volumen des Gases:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{V}{n_{\text{O}_2}} = \frac{0,225 \text{ dm}^3}{0,104 \text{ mol}} = 2,16 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Nun verwenden wir Gl. (1.25b) sowie den Wert für den zweiten Virialkoeffizienten  $B$ , den wir Tab. 1.4 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs entnehmen, und erhalten

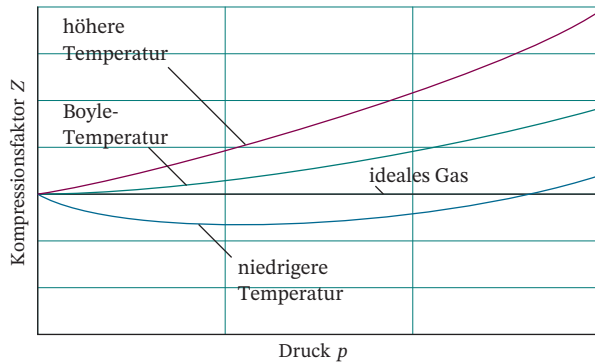
$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right) \\ &= \frac{(8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (100 \text{ K})}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \\ &\quad \times \left( 1 - \frac{1,975 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right) \\ &= 3,50 \times 10^5 \text{ Pa} = 350 \text{ kPa}. \end{aligned}$$

mit  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$ . Hätten wir die Zustandsgleichung des idealen Gases (Gl. (1.4)) zur Berechnung des Drucks verwendet, hätten wir hingegen  $p = 385 \text{ kPa}$  erhalten; also einen Wert, der etwa 10 % höher ist als bei Verwendung der Virialgleichung. Die Abweichung ist deshalb so groß, weil unter diesen Bedingungen  $B/V_m \approx 0,1$  ist; ein Wert, der sich deutlich von 1 unterscheidet.

Anhand der Virialgleichung können wir eine wichtige Tatsache verstehen: Auch wenn ein reales Gas für  $p \rightarrow 0$  die Zustandsgleichung eines idealen Gases erfüllt, heißt das nicht, dass dann auch alle seine Eigenschaften mit denen eines idealen Gases übereinstimmen müssen. Betrachten wir beispielsweise die Größe  $dZ/dp$ , die Steigung des Kompressionsfaktors als Funktion des Drucks (eine Übersicht zu Ableitungen finden Sie in „Toolkit 5: Differenzialrechnung“). Wir finden, dass für ein ideales Gas  $dZ/dp = 0$  gilt (da  $Z = 1$  für beliebige Drücke), während für ein reales Gas aus Gl. (1.25a) folgt

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \rightarrow B' \quad \text{für } p \rightarrow 0. \quad (1.26a)$$

$B'$  ist aber nicht unbedingt null, sodass auch die Steigung von  $Z$  in Abhängigkeit von  $p$  nicht unbedingt null wird (wie bei idealen Gasen), wie in



**Abb. 1.19** Der Kompressionsfaktor  $Z$  wird bei niedrigem Druck gleich 1, aber die Funktion  $Z(p)$  kann bei  $p = 0$  verschiedene Steigungen besitzen. Für ein ideales Gas erhält man die Steigung null; bei realen Gasen kann sie positiv oder negativ und zudem temperaturabhängig sein. Zur Boyle-Temperatur gehört stets eine Kurve mit der Steigung null bei  $p = 0$ , und das Verhalten des Gases ist hier über einen relativ großen Zustandsbereich hinweg nahezu ideal.

Abb. 1.19 zu sehen ist. Da eine Reihe von physikalischen Eigenschaften von solchen Ableitungen abhängen, können wir nicht generell erwarten, dass sich reale Gase bei niedrigem Druck wie ein ideales Gas verhalten. In ähnlicher Weise erhält man (siehe „Toolkit 5: Differenzialrechnung“)

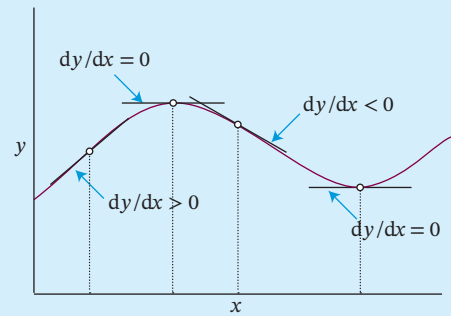
$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \quad \text{für} \quad V_m \rightarrow \infty. \quad (1.26b)$$

### Toolkit 5: Differenzialrechnung

Die Differenzialrechnung befasst sich mit den Steigungen von Funktionen, wie z.B. die Änderung einer Variablen mit der Zeit. Die **erste Ableitung** einer Funktion  $f(x)$  wird symbolisiert mit  $df/dx$ . Die formale Definition lautet

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x}.$$

Sie gibt die Steigung der Tangenten an den Graphen der Funktion  $f(x)$  an jedem Punkt  $x$  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; siehe Abb. T1). Es ist in vielen Fällen äußerst nützlich, die erste Ableitung abkürzend mit  $f'(x)$  zu symbolisieren.

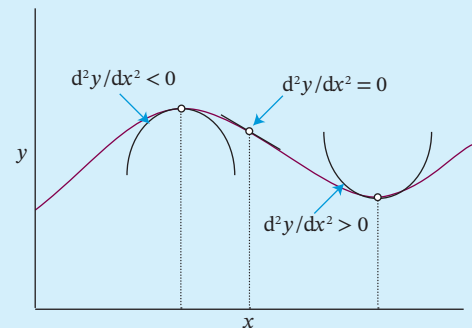


**Abb. T1**

Die **zweite Ableitung** einer Funktion erhalten wir, wenn das Ergebnis der ersten Ableitung *erneut* abgeleitet wird, geschrieben  $d^2f/dx^2$ . Es handelt sich also um die Ableitung der ersten Ableitung  $f'$ :

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{f'(x + \delta x) - f'(x)}{\delta x}.$$

Es ist nützlich, diese zweite Ableitung abkürzend mit  $f''$  zu symbolisieren. Wie in Abb. T2 zu erkennen ist, kann die zweite Ableitung einer Funktion als Indikator für das Ausmaß der „Krümmung“ dieser Funktion interpretiert werden. Ein positiver Wert für die zweite Ableitung bedeutet, dass die Funktion an der untersuchten Stelle ein *Minimum* besitzt (Kundenverlauf U-förmig); ein negativer Wert bedeutet hingegen, dass die Funktion dort ein *Maximum* besitzt (Kundenverlauf n-förmig). Wenn die zweite Ableitung null ist, liegt ein **Wendepunkt** vor, an dem die erste Ableitung ihr Vorzeichen ändert; d.h. die „Biegung“ der Kurve ändert ihre Richtung (Abb. T2).



**Abb. T2**

Die ersten Ableitungen einiger Funktionen, die uns immer wieder begegnen werden, sind:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} x^n &= nx^{n-1} & \frac{d}{dx} e^{ax} &= ae^{ax} \\ \frac{d}{dx} \sin ax &= a \cos ax & \frac{d}{dx} \cos ax &= -a \sin ax \\ \frac{d}{dx} \ln ax &= \frac{1}{x} \end{aligned}$$



Es ist hilfreich, sich einige wichtige Ableitungsregeln einzuprägen, denn aus der Definition der ersten Ableitung ergeben sich eine Reihe weiterer Beziehungen, die wir auf Kombinationen von zwei Funktionen (hier mit  $u$  und  $v$  bezeichnet) anwenden können:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}(u+v) &= \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dx} \\ \frac{d}{dx}uv &= u\frac{dv}{dx} + v\frac{du}{dx} \\ \frac{d}{dx}\frac{u}{v} &= \frac{1}{v}\frac{du}{dx} - \frac{u}{v^2}\frac{dv}{dx}\end{aligned}$$

Es kommt vor, dass nach einer Funktion von  $x$  abgeleitet werden soll, anstelle von  $x$  selbst. Betrachten wir beispielsweise die Funktion

$$f(x) = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2},$$

wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  Konstanten sind. Nun soll  $df/d(1/x)$  evaluiert werden, anstelle von  $df/dx$ . Wenn wir zunächst  $y = 1/x$  definieren, dann ist  $f(y) = a + by + cy^2$ , und die erste Ableitung nach  $y$  lautet

$$\frac{df}{dy} = b + 2cy.$$

Wegen  $y = 1/x$  folgt

$$\frac{df}{d(1/x)} = b + \frac{2c}{x}.$$

Die Virialkoeffizienten hängen, wie bereits erwähnt, von der Temperatur ab. Daher kann es eine Temperatur geben, für die  $Z \rightarrow 1$  geht und die Steigung null wird (bei niedrigem Druck bzw. großem Molvolumen; siehe Abb. 1.19). Bei dieser Temperatur, der **Boyle-Temperatur**  $T_B$ , stimmen die Eigenschaften des realen Gases für  $p \rightarrow 0$  mit denen eines idealen Gases überein. Gemäß Gl. (1.26a) hat  $Z$  für  $B = 0$  im Fall  $p \rightarrow 0$  die Steigung null; also gilt bei der Boyle-Temperatur  $B = 0$ . Aus Gl. (1.24) folgt dann, dass in einem größeren Druckbereich als bei ande-

ren Temperaturen  $pV_m \approx RT_B$  gilt, weil das zweite Glied der Entwicklung ( $B'p$ ) gleich null ist und das dritte ( $C'p^2$ ) sowie alle höheren Glieder vernachlässigt werden können. Für Helium ist  $T_B = 22,64$  K, für Luft  $T_B = 346,8$  K; weitere Werte sind in Tab. 1.5 angegeben.

### (c) Kritische Größen

Eine besondere Rolle für die Beschreibung des Zustandes eines Stoffs spielt die Isotherme bei der **kritischen Temperatur**  $T_{\text{krit}}$ . Alle Isothermen unterhalb  $T_{\text{krit}}$  verhalten sich wie bereits zuvor beschrieben: Bei einem bestimmten Druck kondensiert das Gas zur Flüssigkeit, es bildet sich eine deutlich sichtbare Phasengrenze. Wenn die Kompression jedoch genau bei  $T_{\text{krit}}$  stattfindet, fallen die Volumina an jedem Ende des horizontalen Teils der Isotherme in einem einzigen Punkt zusammen, dem **kritischen Punkt** des Gases; hier tritt keine Phasentrennung auf. Die Zustandsgrößen am kritischen Punkt heißen **kritische Temperatur**  $T_{\text{krit}}$ , **kritischer Druck**  $p_{\text{krit}}$  und **kritisches molares Volumen**  $V_{m,\text{krit}}$  oder zusammengefasst **kritische Größen** des Stoffs (Tab. 1.5).

Bei und über  $T_{\text{krit}}$  findet man nur eine einzige Phase, die das gesamte Volumen eines Gefäßes ausfüllt, und die man definitionsgemäß Gas nennt. Das bedeutet: *Oberhalb der kritischen Temperatur kann man eine Substanz nicht verflüssigen*. Die einzelne Phase, die bei  $T > T_{\text{krit}}$  das gesamte Gefäßvolumen ausfüllt, kann eine viel größere Dichte aufweisen, als man normalerweise für ein Gas erwartet; man nennt sie **überkritisches Fluid**.

#### Illustration 1.7

Die kritische Temperatur von Sauerstoff liegt bei 155 K; daher ist es oberhalb dieser Temperatur unmöglich, allein durch Kompression des Gases flüssigen Sauerstoff herzustellen. Um Sauerstoff zu verflüssigen, muss die Temperatur unter 155 K gesenkt werden; dann kann man dieses Gas isotherm komprimieren.

Tab. 1.5 Kritische Größen von Gasen.<sup>\*)</sup>

Substanz	$p_{\text{krit}}/\text{atm}$	$V_{\text{krit}}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$T_{\text{krit}}/\text{K}$	$Z_{\text{krit}}$	$T_B/\text{K}$
Argon, Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
Helium, He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
Sauerstoff, O <sub>2</sub>	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

\*) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

### 1.3.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Aus der Virialgleichung eines Gases können wir nur durch Einsetzen von Zahlenwerten für die Koeffizienten Schlussfolgerungen ziehen. Oft ist es nützlicher, auf Kosten absoluter Genauigkeit ein allgemeines Bild der Zustände von Gasen zu erhalten.

#### (a) Formulierung der Gleichung

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

#### Herleitung 1.4: Die Van-der-Waals-Gleichung

Die Abstoßung zwischen den Molekülen wird berücksichtigt, indem man die Teilchen als kleine harte Kugeln auffasst. Durch das von null verschiedene Eigenvolumen der Moleküle können diese sich nicht im Gesamtvolumen  $V$ , sondern nur im Volumenanteil  $V - nb$  bewegen, wobei  $nb$  etwa der Summe der Eigenvolumina der Moleküle entspricht. Dieses Argument legt den Ersatz der Zustandsgleichung des idealen Gases,  $p = nRT/V$ , durch

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

nahe, wenn abstoßende Wechselwirkungen signifikant sind. Der kleinstmögliche Abstand zweier harter Kugeln mit dem Radius  $r$  und dem Volumen  $V_{\text{Molekül}} = 4\pi r^3$  beträgt  $2r$ . Für die Bewegung ist also ein Volumen von  $\frac{4}{3}\pi r^3$  oder  $8V_{\text{Molekül}}$  nicht zugänglich. Für jedes Molekül ist das ausgeschlossene Volumen die Hälfte dieses Werts, also  $4V_{\text{Molekül}}$ . Folglich ist  $b \approx 4V_{\text{Molekül}} N_A$ .

Der Druck hängt sowohl von der Stoßzahl als auch von der Kraft jedes Stoßes auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die zwischenmolekulare Anziehung verringert, und zwar jeweils proportional zur molaren Konzentration  $n/V$  der Teilchen in der Probe. Daher ist die Druckverringerung proportional zum Quadrat dieser Konzentration, man schreibt sie als  $a(n/V)^2$ , mit einer stoffspezifischen positiven Konstante  $a$ . Die Kombination der Anziehungs- und Abstoßungseffekte führt zur **Van-der-Waals-Gleichung**:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}. \quad (1.27a)$$

Tab. 1.6 Van-der-Waals-Koeffizienten.<sup>\*)</sup>

Substanz	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Argon, Ar	1,337	3,20
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	3,592	4,27
Helium, He	0,0341	2,38
Xenon, Xe	4,137	5,16

\*) Weitere Werte finden Sie im Tabellenteil im Anhang dieses Buchs.

Die Konstanten  $a$  und  $b$  heißen **Van-der-Waals-Koeffizienten**. Der Koeffizient  $a$  beschreibt die Stärke der anziehenden Wechselwirkungen und  $b$  die Abstoßungen zwischen den Molekülen. Sie sind stoffspezifisch, hängen aber nicht von der Temperatur ab (Tab. 1.6). Obwohl es sich bei ihnen nicht um klar definierte Moleküleigenschaften handelt, hängen sie doch mit physikalischen Eigenschaften wie der kritischen Temperatur, dem Dampfdruck oder der Verdampfungsenthalpie zusammen, die die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen widerspiegeln.

#### Illustration 1.8

Für Benzol sind die Van-der-Waals-Koeffizienten  $a = 18,57 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  ( $1,882 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ) und  $b = 0,1193 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ( $1,193 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ); der Normalsiedepunkt liegt bei 353 K. Wenn wir Benzoldampf bei  $T = 400 \text{ K}$  und  $p = 1,0 \text{ atm}$  als ideales Gas auffassen, finden wir für das molare Volumen  $V_m = RT/p = 33 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , also ist das Kriterium  $V_m \gg b$  erfüllt, das für ein ideales Gas gelten muss. Es folgt, dass  $a/V_m^2 = 0,017 \text{ atm}$  ist, das sind 1,7 % von 1,0 atm. Daher würden wir erwarten, dass Benzoldampf bei den hier genannten Werten für Temperatur und Druck nur geringfügig vom Verhalten eines idealen Gases abweicht.

Eine alternative Schreibweise unter Verwendung des molaren Volumens  $V_m = V/n$  ist

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (1.27b)$$

#### Beispiel 1.4: Die Anwendung der Van-der-Waals-Gleichung zur Bestimmung des molaren Volumens

Berechnen Sie das molare Volumen von CO<sub>2</sub> bei 500 K und 100 atm unter der Annahme eines Van-der-Waals-Verhaltens.

**Vorgehensweise** Um Gl. (1.27b) als Ausdruck für das molare Volumen zu schreiben, multiplizieren wir beide Seiten mit  $(V_m - b)V_m^2$  und erhalten

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

Nun teilen wir durch  $p$  und ziehen die Potenzen von  $V_m$  aus den Klammern heraus:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0.$$

Die Lösungen einer solchen kubischen Gleichung analytisch zu berechnen ist zwar möglich, aber ziemlich kompliziert. Wenn man die analytischen Ausdrücke nicht unbedingt benötigt, ermittelt man die Lösungen am besten mit einer geeigneten mathematischen Software. Grafische Darstellungen können helfen, die richtige Wurzel zu ermitteln.

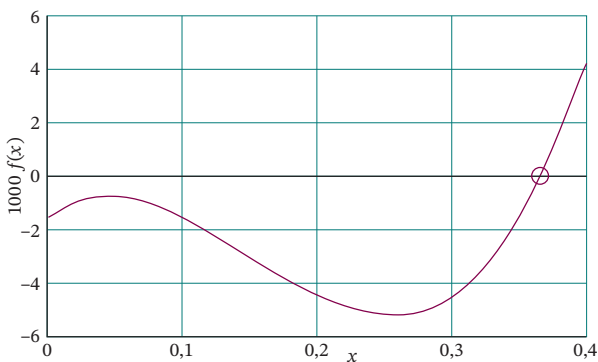
**Lösung** Entsprechend Tab. 1.6 sind für  $\text{CO}_2$   $a = 3,592 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  und  $b = 4,267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Koeffizienten der Gleichung für  $V_m$  ergeben sich dann wie folgt:

$$\begin{aligned} b + RT/p &= 0,453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ a/p &= 3,61 \times 10^{-2} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 \\ ab/p &= 1,55 \times 10^{-3} (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})^3. \end{aligned}$$

Wir setzen  $x = V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$  und erhalten die kubische Gleichung

$$x^3 - 0,453x^2 + (3,61 \times 10^{-2})x - (1,55 \times 10^{-3}) = 0.$$

Ihre physikalisch sinnvolle Lösung lautet  $x = 0,366$  (Abb. 1.20), also ist  $V_m = 0,366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Das molare Volumen eines idealen Gases beträgt unter den gegebenen Bedingungen  $V_m = 0,410 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



**Abb. 1.20** Die grafische Lösung der kubischen Gleichung aus Beispiel 1.4.

#### Selbsttest 1.4

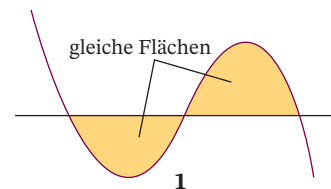
Berechnen Sie unter der Annahme eines Van-der-Waals-Verhaltens das molare Volumen von Argon bei  $100^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ atm}$ .

[Antwort:  $0,298 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]

#### (b) Zur Gültigkeit der Gleichung

Wir wollen nun untersuchen, inwieweit das Verhalten realer Gase durch die Van-der-Waals-Gleichung adäquat wiedergegeben wird. Der Anspruch, mit einer einzigen, einfachen Gleichung alle möglichen Zustände aller Stoffe erfassen zu können, ist zu hoch – oft muss man auf die Virialgleichung zurückgreifen, Tabellen der Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen zu Hilfe nehmen und das Problem numerisch lösen. Der Vorteil der Van-der-Waals-Gleichung liegt darin, dass sie eine analytische Form hat (also mit Symbolen aufgeschrieben werden kann) und sich zum Ableiten einiger genereller Eigenschaften realer Gase eignet. Wenn diese Gleichung versagt, verwendet man eine andere Zustandsgleichung (einige davon sind in Tab. 1.7 aufgeführt), führt eine geeignete neue Beschreibung ein oder kehrt zur Virialgleichung zurück.

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir den Gültigkeitsbereich der Gleichung untersuchen. Dazu vergleichen wir die Isothermen, die man daraus auf theoretischem Wege erhält, mit den experimentellen Isothermen aus Abb. 1.17. Die berechneten Isothermen in Abb. 1.21 und 1.22 geben die experimentellen Werte recht gut wieder, wenn man von den Oszillationen unterhalb der kritischen Temperatur absteht. Diese Schwankungen – auch **Van-der-Waals-Schleifen** genannt – entsprechen nicht dem realen Verhalten, denn ihnen zufolge müsste in einem bestimmten Bereich eine Druckerhöhung zu einer Vergrößerung des Volumens führen. Sie wurden deshalb so durch horizontale Linien ersetzt, dass sich zwischen Kurve und Linie oberhalb und unterhalb der Verbindung gleiche Flächen ergeben, eine Methode, die von Maxwell eingeführt wurde (die sogenannte **Maxwell-Konstruktion**, siehe (1)). Durch Anpassung der berechneten Kurve an die experimentellen Daten mittels Regressionsrechnung erhält man die Van-der-Waals-Koeffizienten (siehe Tab. 1.6).





Tab. 1.7 Ausgewählte Zustandsgleichungen.

	Gleichung	reduzierte Form <sup>*)</sup>	Kritische Größen		
			$p_{\text{krit}}$	$V_{\text{krit}}$	$T_{\text{krit}}$
Ideales Gas	$p = \frac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{\frac{1}{2}}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{\frac{1}{2}}$
Dieterici	$p = \frac{nRT e^{-na/RTV}}{V - nb}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Virial	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$				

\*) Reduzierte Größen sind definiert als  $X_r = X/X_c$  mit  $X = p, V_m, T$ . Zustandsgleichungen werden mitunter auch in Abhängigkeit vom molaren Volumen formuliert,  $V_m = V/n$ .

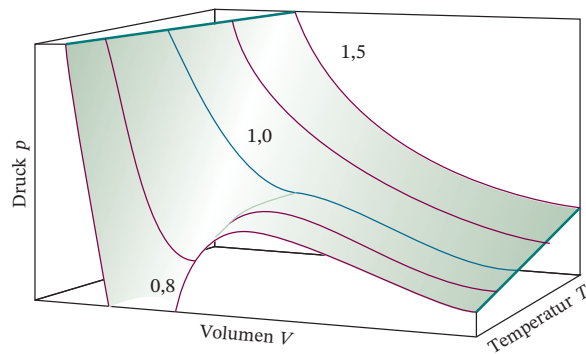


Abb. 1.21 Die Flächen möglicher Zustände, die die Van-der-Waals-Gleichung zulässt. Die Kurven entlang der Oberfläche sind Isothermen, beschriftet mit den Werten für  $T/T_{\text{krit}}$ . Sie entsprechen den Isothermen, die in Abb. 1.22 gezeigt sind.

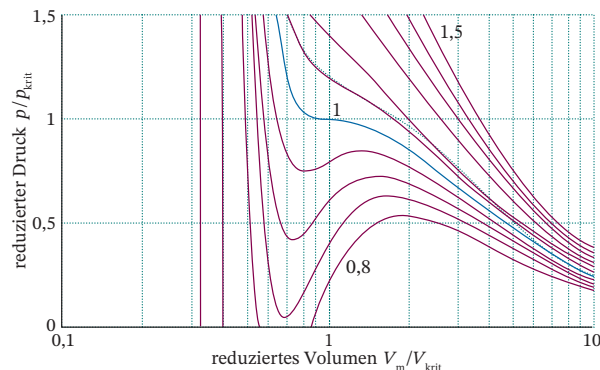


Abb. 1.22 Van-der-Waals-Isothermen für verschiedene Werte von  $T/T_{\text{krit}}$ . Die Van-der-Waals-Schleifen werden in der Regel durch horizontale Linien ersetzt. Für die kritische Isotherme, die hier als blaue Linie eingezeichnet ist, gilt  $T/T_{\text{krit}} = 1$ .

Die wichtigsten Eigenschaften der Van-der-Waals-Gleichung können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Bei hohen Temperaturen und großen molaren Volumina erhält man die Isothermen des idealen Gases.

Bei hohen Temperaturen wird  $RT$  so groß, dass der erste Term in Gl. (1.27b) bei weitem über den zweiten dominiert. Weiterhin ist für großes Molvolumen ( $V_m \gg b$ ) der Nenner  $V_m - b \approx V_m$ . Die Gleichung geht so in die Zustandsgleichung des idealen Gases über,  $p = RT/V_m$ .

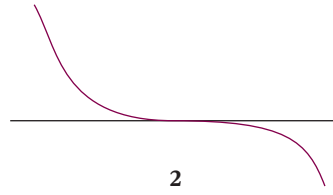
2. Wenn sich abstoßende und anziehende Kräfte ausgleichen, existieren Flüssigkeit und Gas gleichzeitig.

Wenn beide Terme in Gl. (1.27b) ähnlich groß sind, entstehen die Van-der-Waals-Schleifen; dabei gibt der erste Term die kinetische Energie der Moleküle und die abstoßenden Wechselwirkungen, der zweite die Anziehungskräfte wieder.

3. Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen kritischen Größen und Van-der-Waals-Koeffizienten.

Bei  $T < T_{\text{krit}}$  findet man die Schwankungen in den berechneten Isothermen, sodass je ein Minimum und ein Maximum entsteht. Diese Extrema nähern sich für  $T \rightarrow T_{\text{krit}}$  aneinander an und fallen schließlich bei  $T = T_{\text{krit}}$  in einem Punkt zusammen. Am kritischen Punkt hat die Kurve eine Krümmung von null (horizontaler Wendepunkt, siehe (2)). Ein derarti-

ges Verhalten einer Kurve entsteht, wie wir wissen, wenn sowohl die erste als auch die zweite Ableitung null sind. Daher können wir die kritischen Größen bestimmen, indem wir diese Ableitungen berechnen und am kritischen Punkt null setzen:



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

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

Die Lösungen sind

$$V_{\text{krit}} = 3b, \quad p_{\text{krit}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{krit}} = \frac{8a}{27Rb}, \quad (1.28)$$

wobei wir  $p_{\text{krit}}$  mithilfe von Gl. (1.27b) aus  $V_{\text{krit}}$  und  $T_{\text{krit}}$  berechnet haben. Diese Beziehungen eröffnen einen alternativen Weg zur Berechnung der Werte von  $a$  und  $b$  aus den Werten der kritischen Konstanten. Wir überprüfen ihre Richtigkeit anhand der Tatsache, dass bei Verwendung der Van-der-Waals-Gleichung stets derselbe **kritische Kompressionsfaktor**  $Z_{\text{krit}}$  für alle Gase vorausgesagt wird:

$$Z_{\text{krit}} = \frac{p_{\text{krit}} V_{\text{krit}}}{RT_{\text{krit}}} = \frac{3}{8}. \quad (1.29)$$

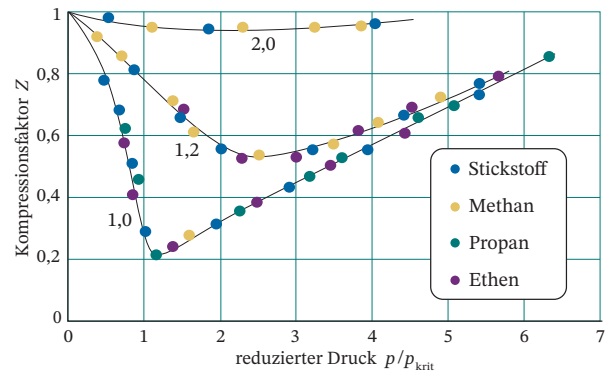
Beim Vergleich mit Tab. 1.5 sieht man, dass  $Z_{\text{krit}}$  zwar kleiner als  $\frac{3}{8} = 0,375$ , aber etwa konstant (0,3) und dass die Abweichung relativ klein ist.

### (c) Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände

Für den Vergleich der Eigenschaften verschiedener Objekte ist es in der Wissenschaft oft nützlich, eine für alle Objekte relevante fundamentale Größe auszuwählen und auf ihr eine relative Skala aufzubauen. Da die kritischen Größen für die einzelnen Gase charakteristisch sind, ist es sinnvoll, sie als Einheiten zu verwenden. Wir führen **reduzierte Variablen** ein, indem wir die jeweilige Variable durch die entsprechende kritische Größe teilen:

$$p_r = \frac{p}{p_{\text{krit}}}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_{\text{krit}}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{krit}}}. \quad (1.30)$$

Wenn der reduzierte Druck für ein Gas gegeben ist, lässt sich sein wirklicher Druck leicht aus  $p = p_r p_{\text{krit}}$  berechnen; dies gilt analog für Volumen und Temperatur. Van-der-Waals, der die reduzierten Größen erstmals einführte, erwartete für Gase mit glei-



**Abb. 1.23** Auftragung der Kompressionsfaktoren von vier Gasen unter Verwendung von reduzierten Variablen. Die Kurven sind jeweils mit der reduzierten Temperatur  $T_r = T/T_{\text{krit}}$  bezeichnet. Die Verwendung reduzierter Variablen bringt die Daten unterschiedlicher Gase auf gemeinsame Kurven.

cher reduzierter Temperatur und gleichem reduzierten Volumen auch gleichen reduzierten Druck – eine Vermutung, die tatsächlich weitgehend zutrifft. In Abb. 1.23 ist die Abhängigkeit des Kompressionsfaktors  $Z$  vom reduzierten Druck für verschiedene Gase und verschiedene reduzierte Temperaturen gezeigt. Der Erfolg der Methode ist deutlich: Man vergleiche Abb. 1.23 mit Abb. 1.18, in der ähnliche Daten ohne die Verwendung von reduzierten Variablen dargestellt sind.

Die Beobachtung, dass reale Gase bei Übereinstimmung von reduziertem Volumen und reduzierter Temperatur auch den gleichen reduzierten Druck aufweisen, nennt man **Prinzip der übereinstimmenden Zustände**. Es ist nur näherungsweise gültig, am besten für Gase, die aus kugelförmigen (sphärischen) Teilchen bestehen. Bei nicht sphärischen oder polaren Teilchen ergeben sich zum Teil beträchtliche Abweichungen.

### Illustration 1.9

Die kritischen Größen von Argon und Kohlendioxid sind in Tab. 1.5 angegeben. Wenn Argongas bei 23 atm und 200 K vorliegt, dann sind sein reduzierter Druck und seine reduzierte Temperatur

$$p_r = \frac{23 \text{ atm}}{48,0 \text{ atm}} = 0,48, \quad T_r = \frac{200 \text{ K}}{150,7 \text{ K}} = 1,33.$$

Damit Kohlendioxidgas in einem übereinstimmenden Zustand vorliegt, müssten sein Druck und seine Temperatur wie folgt sein:

$$p = 0,48 \times (72,9 \text{ atm}) = 35 \text{ atm},$$

$$T = 1,33 \times (304,2 \text{ K}) = 405 \text{ K}.$$

Zur Veranschaulichung des Prinzips verwenden wir die Van-der-Waals-Gleichung. Zunächst drücken wir Gl. (1.27b) durch reduzierte Variablen aus:

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

Anschließend drücken wir die kritischen Größen durch die Koeffizienten  $a$  und  $b$  aus (siehe Gl. (1.28)),

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

und stellen, nach Multiplikation mit  $27 b^2 / a$  auf beiden Seiten der Gleichung, etwas um:

$$p_r = \frac{8 T_r}{3 V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \quad (1.31)$$

Diese Gleichung hat die gleiche äußere Form wie die Van-der-Waals-Gleichung, von der wir ausgegangen sind; die für jedes Gas verschiedenen Koeffizienten  $a$  und  $b$  treten jedoch nicht mehr auf. Trägt man die Isothermen jetzt unter Verwendung von reduzierten Variablen auf (wie in Abb. 1.22 schon geschehen, ohne dass wir diesem Punkt Beachtung geschenkt haben), erhält man für alle Gase die gleiche Kurve. Dies ist genau die Aussage des Prinzips der übereinstimmenden Zustände; es steht also nicht im Widerspruch zur Van-der-Waals-Gleichung.

Diesem scheinbaren Erfolg sollte man allerdings nicht zu viel Bedeutung beimessen: Auch andere Zustandsgleichungen entsprechen diesem Prinzip (Tab. 1.7). Man braucht nämlich nur zwei Parameter mit ähnlicher Funktion wie  $a$  und  $b$ , um jede mögliche Gleichung in eine reduzierte Form überführen zu können. Der Befund, dass reale Gase dem Prinzip näherungsweise gehorchen, ermöglicht lediglich folgende Aussage: Die Wirkungen der anziehenden und

der abstoßenden Kräfte kann man jeweils durch einen einzigen Parameter beschreiben. Daher liegt die Bedeutung des Prinzips nicht so sehr in seiner theoretischen Interpretation als vielmehr in der Möglichkeit, die Eigenschaften einer ganzen Reihe von Gasen in einem Diagramm gemeinsam wiederzugeben (siehe Abb. 1.23 im Vergleich zu Abb. 1.18).

## 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 lässt sich das Konzept 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-Parametern**  $a$  bzw.  $b$  abhängt, die anziehende (Parameter  $a$ ) bzw. abstoßende (Parameter  $b$ ) intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigen.
6. Die Van-der-Waals-Gleichung beschreibt die allgemeinen Eigenschaften des Verhaltens realer Gase, einschließlich ihres kritischen Verhaltens.
7. Die Eigenschaften realer Gase werden zusammengefasst, indem ihre Zustandsgleichungen über **reduzierte Größen** ausgedrückt werden.

## Die wichtigsten Gleichungen auf einen Blick

Stichwort	Gleichung	Anmerkung	Nummer
Kompressionsfaktor	$Z = V_m / V_m^\circ$	Definition	Gl. (1.23)
Virialgleichung	$p V_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	$B$ und $C$ sind temperaturabhängig	Gl. (1.25b)
Van-der-Waals-Gleichung	$p = nRT/(V - nb) + a(n/V)^2$	$a$ beschreibt Anziehungen, $b$ Abstoßungen	Gl. (1.27a)
reduzierte Größen	$X_{\text{red}} = X/X_{\text{krit}}$	$X = p, V_m$ oder $T$	Gl. (1.30)

## Übungsteil Fokus 1 – Die Eigenschaften der Gase

Behandeln Sie alle Gase als ideal, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes verlangt ist. Thermochemische Daten sind für 298,15 K angegeben, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist.

Die mit dem Symbol ‡ gekennzeichneten Aufgaben wurden von Charles Trapp und Carmen Giunta beigesteuert.

### Abschnitt 1.1 – Das ideale Gas

#### Diskussionsfragen

**D1.1.1** Wie geht die Zustandsgleichung des idealen Gases aus der Kombination des Gesetzes von Boyle, des Gesetzes von Charles und des Avogadro-Prinzips hervor?

**D1.1.2** Erläutern Sie den Begriff „Partialdruck“. Warum ist das Gesetz von Dalton ein Grenzgesetz?

#### Leichte Aufgaben

**L1.1.1a** Geben Sie die Drücke (i) 108 kPa in Torr, (ii) 0,975 bar in atm an.

**L1.1.1b** Geben Sie die Drücke (i) 22,5 kPa in atm, (ii) 0,975 770 Torr in Pascal (Pa) an.

**L1.1.2a** (i) Können 131 g gasförmiges Xenon in einem Gefäß mit dem Volumen  $1,0 \text{ dm}^3$  bei  $25^\circ\text{C}$  einen Druck von 20 atm ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? (ii) Wenn nicht, wie groß wäre der Druck?

**L1.1.2b** (i) Können 25 g gasförmiges Argon in einem Gefäß mit dem Volumen  $1,5 \text{ dm}^3$  bei  $30^\circ\text{C}$  einen Druck von 2,0 bar ausüben, wenn man ideales Verhalten des Gases annimmt? (ii) Wenn nicht, wie groß wäre der Druck?

**L1.1.3a** Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um  $2,20 \text{ dm}^3$  reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 5,04 bar bzw.  $4,65 \text{ dm}^3$ . Berechnen Sie den Anfangsdruck des Gases (i) in bar, (ii) in atm.

**L1.1.3b** Durch isotherme Kompression wird das Volumen eines idealen Gases um  $1,80 \text{ dm}^3$  reduziert. Enddruck und -volumen des Gases sind 1,97 bar bzw.  $2,14 \text{ dm}^3$ . Berechnen Sie den Anfangsdruck des Gases (i) in bar, (ii) in Torr.

**L1.1.4a** Ein Autoreifen wurde an einem Wintertag bei  $-5^\circ\text{C}$  auf einen Druck von 3 bar (1 bar = 100 kPa) aufgepumpt. Welchen Druck misst man an einem folgenden Sommertag bei  $35^\circ\text{C}$ , wenn der Reifen dicht ist und das Reifenvolumen konstant? Mit welchen Schwierigkeiten muss man in der Praxis rechnen?

**L1.1.4b** Für eine Probe Wasserstoffgas wurde bei  $23^\circ\text{C}$  ein Druck von 125 kPa gemessen. Wie hoch ist der Druck des Gases bei  $11^\circ\text{C}$ ?

**L1.1.5a** 255 mg Neon haben bei 122 K ein Volumen von  $3,00 \text{ dm}^3$ . Berechnen Sie den Druck des Gases unter Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases.

**L1.1.5b** Ein Hauseigentümer benötigt pro Jahr  $4,00 \times 10^3 \text{ m}^3$  Erdgas zur Heizung seines Hauses. Angenommen, das Erdgas wäre reines Methan ( $\text{CH}_4$ ) und dessen Verhalten wäre unter den gegebenen Bedingungen (1,00 atm und  $20^\circ\text{C}$ ) ideal. Wie groß ist dann die Masse des verbrauchten Gases?

**L1.1.6a** Bei  $500^\circ\text{C}$  und 93,2 kPa ist die Dichte von Schwefeldampf  $3,710 \text{ kg m}^{-3}$ . Wie lautet die chemische Formel des Schwefelmoleküls bei diesen Bedingungen?

**L1.1.6b** Bei  $100^\circ\text{C}$  und 1,60 kPa ist die Dichte von Phosphordampf  $0,6388 \text{ kg m}^{-3}$ . Wie lautet die chemische Formel des Phosphormoleküls bei diesen Bedingungen?

**L1.1.7a** Berechnen Sie die Masse des Wasserdampfanteils der Luft in einem Zimmer des Volumens  $V = 400 \text{ m}^3$  bei  $27^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 %. *Hinweis:* Unter der *relativen Luftfeuchtigkeit* versteht man den vorherrschenden Partialdruck des Wasserdampfs ausgedrückt als Prozentsatz des maximal möglichen Partialdrucks des Wasserdampfs bei derselben Temperatur (in diesem Fall 35,6 mbar).

**L1.1.7b** Berechnen Sie die Masse des Wasserdampfanteils der Luft in einem Zimmer des Volumens  $V = 250 \text{ m}^3$  bei  $23^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 53 % (in diesem Fall beträgt der maximal mögliche Partialdruck des Wasserdampfs 28,1 mbar).

**L1.1.8a** Die Dichte von Luft bei 0,987 bar und  $27^\circ\text{C}$  ist  $1,146 \text{ kg m}^{-3}$ . Berechnen Sie den Molenbruch und den Partialdruck von Stickstoff bzw. Sauerstoff unter der Annahme, dass Luft (i) nur aus diesen beiden Gasen besteht oder (ii) außerdem 1,0 Mol-% Argon enthält.

**L1.1.8b** Ein Gasgemisch besteht aus 320 mg Methan, 175 mg Argon und 225 mg Neon. Der Partialdruck von Neon bei 300 K ist 8,87 kPa. Berechnen Sie (i) das Volumen und (ii) den Gesamtdruck des Gemisches.

**L1.1.9a** Die Dichte einer gasförmigen Verbindung bei 330 K und 20 kPa beträgt  $1,23 \text{ kg m}^{-3}$ . Wie groß ist die Molmasse der Verbindung?

**L1.1.9b** Zur Bestimmung seiner molaren Masse wurden  $250 \text{ cm}^3$  eines Gases in einem Glasgefäß eingeschlossen. Der Druck betrug 152 Torr bei 298 K, als Masse des Gases wurden nach Auftriebskorrektur 33,5 mg gemessen. Wie groß ist die gesuchte Molmasse?

**L1.1.10a** Die Dichte von Luft bei  $-85^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  beträgt  $1,877 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $1,294 \text{ g dm}^{-3}$  bzw.  $0,964 \text{ g dm}^{-3}$ . Berechnen Sie aus diesen Daten und unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Charles den absoluten Nullpunkt der Temperatur in  $^\circ\text{C}$ .

**L1.1.10b** Eine Gasmenge habe ein Volumen von  $20,00 \text{ dm}^3$  bei  $0^\circ\text{C}$  und 1,000 atm. Die Auftragung der experimentell gemessenen Werte des Volumens in Abhängigkeit von der Celsius-Temperatur  $\theta$  bei konstantem Druck  $p$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $0,0741 \text{ dm}^3 (^\circ\text{C})^{-1}$ . Berechnen Sie allein aus diesen Daten, ohne Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases, den absoluten Nullpunkt der Temperatur in  $^\circ\text{C}$ .

**L1.1.11a** Ein Gefäß mit einem Volumen von  $22,4 \text{ dm}^3$  enthält 2,0 mol  $\text{H}_2$  und 1,0 mol  $\text{N}_2$  bei 273,15 K. Berechnen Sie (i) die Molenbrüche beider Anteile, (ii) ihre Partialdrücke, (iii) den Gesamtdruck.

**L1.1.11b** Ein Gefäß mit einem Volumen von  $22,4 \text{ dm}^3$  enthält 1,5 mol  $\text{H}_2$  und 2,5 mol  $\text{N}_2$  bei 273,15 K. Berechnen Sie (i) die Molenbrüche beider Anteile, (ii) ihre Partialdrücke, (iii) den Gesamtdruck.

### Schwerere Aufgaben

**S1.1.1** Ein *Manometer* besteht aus einem U-Rohr, das eine Flüssigkeit enthält. Ein Schenkel ist mit der Anordnung verbunden, in der man den Druck messen will; der andere Schenkel ist zur Atmosphäre hin offen. Der Druck  $p$  innerhalb der Apparatur ist durch  $p = p_{\text{ex}} + \rho gh$  gegeben; dabei ist  $p_{\text{ex}}$  der äußere (Atmosphären-)Druck,  $\rho$  (rho) ist die Dichte der verwendeten Flüssigkeit,  $g = 9,806 \text{ m s}^{-2}$  ist die Beschleunigung des freien Falls und  $h$  ist die Differenz der Flüssigkeitsstände in beiden Schenkeln. (Die Größe  $\rho gh$

bezeichnet man auch als *hydrostatischen Druck*, den die Flüssigkeitssäule ausübt.)

- (a) Nehmen Sie an, die Manometerflüssigkeit sei Quecksilber. Der äußere Druck betrage 760 Torr und die Flüssigkeitssäule sei im offenen Schenkel  $10,0 \text{ cm}$  höher als in dem Schenkel, der mit der Versuchsanordnung verbunden ist. Wie groß ist der Druck in der Anordnung? (Die Dichte von Quecksilber bei  $25^\circ\text{C}$  ist gleich  $13,55 \text{ g cm}^{-3}$ .)
- (b) Um den exakten Wert der Gaskonstante  $R$  zu bestimmen, heizt ein Student einen  $20,000 \text{ dm}^3$ -Behälter, der  $0,25132 \text{ g}$  Heliumgas enthält, auf  $500^\circ\text{C}$  auf und misst den Druck mit einem wassergefüllten Manometer bei  $25^\circ\text{C}$ ; er erhält  $206,402 \text{ cm}$  Wassersäule. Berechnen Sie daraus den Wert von  $R$ . (Die Dichte von Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  ist  $0,99707 \text{ g cm}^{-3}$ .)

**S1.1.2** Aus letzten Meldungen vom Neptun haben wir erfahren, dass die Neptunbewohner eine Celsius-ähnliche Temperaturskala benutzen, die allerdings auf Schmelzpunkt ( $0^\circ\text{N}$ ) und Siedepunkt ( $100^\circ\text{N}$ ) des dort häufigsten Elements Wasserstoff basiert. Weiter hörten wir, dass die Neptunbewohner den Begriff des idealen Gases kennen; wenn der Druck gegen null geht, finden sie für  $pV$  den Wert  $28,0 \text{ dm}^3 \text{ atm}$  bei  $0^\circ\text{N}$  und  $40,0 \text{ dm}^3 \text{ atm}$  bei  $100^\circ\text{N}$ . Wo liegt der absolute Nullpunkt der Temperaturskala auf dem Neptun (in  $^\circ\text{N}$ )?

**S1.1.3** Die folgenden experimentellen Daten wurden für Sauerstoffgas bei 273,15 K erhalten. Berechnen Sie daraus Mittelwerte für die Gaskonstante  $R$  und die molare Masse von  $\text{O}_2$ .

$p/\text{atm}$	0,750 000	0,500 000	0,250 000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	29,8649	44,8090	89,6384

**S1.1.4** Das Gesetz von Charles findet man mitunter in folgender Schreibweise:  $V = V_0(1 + \alpha\theta)$ . Hier ist  $\theta$  die Celsius-Temperatur,  $\alpha$  eine Konstante und  $V_0$  das Volumen der Probe bei  $0^\circ\text{C}$ . Für Stickstoff bei  $0^\circ\text{C}$  wurden folgende Werte von  $\alpha$  bestimmt:

$p/\text{Torr}$	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha/^\circ\text{C}^{-1}$	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

Bestimmen Sie daraus den absoluten Nullpunkt der Temperatur in  $^\circ\text{C}$ .

**S1.1.5** Leiten Sie eine Beziehung zwischen dem Druck  $p$  und der Dichte  $\rho$  (rho) eines idealen Gases der molaren Masse  $M$  her. Zeigen Sie anhand einer grafischen Darstellung der gegebenen Daten für Dimethylether bei  $25^\circ\text{C}$ , dass sich das Gas bei niedri-



gem Druck tatsächlich ideal verhält. Wie groß ist die molare Masse von Dimethylether?

$p/\text{kPa}$	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

**S1.1.6** Die molare Masse eines neu synthetisierten Fluorkohlenwasserstoffes wurde mittels einer Gas-Mikrowaage gemessen. An einem Ende des Waagebalkens befindet sich ein Glaskölbchen; die Anordnung ist von einem geschlossenen Behälter umgeben. Der Balken ist drehbar aufgehängt. Man erhöht nun schrittweise den Gasdruck im äußeren Behälter – dadurch steigt der Auftrieb des inneren Kölbchens –, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. In einem Experiment wurde der Gleichgewichtspunkt bei einem Druck des Fluorkohlenwasserstoffs von 327,10 Torr erreicht; bei gleicher Position der Aufhängung stellt sich das Gleichgewicht mit  $\text{CHF}_3$  ( $M = 70,014 \text{ g mol}^{-1}$ ) unter einem Druck von 423,22 Torr ein. Anschließend wurde die Position der Aufhängung etwas verschoben und das Experiment wiederholt, nun ergab sich ein Gleichgewicht bei 293,22 Torr (unbekannter Fluorkohlenwasserstoff) beziehungsweise 427,22 Torr ( $\text{CHF}_3$ ). Bestimmen Sie die gesuchte molare Masse und schlagen Sie eine stöchiometrische Formel für den Fluorkohlenwasserstoff vor.

**S1.1.7** Ein Thermometer mit konstantem Volumen und einem idealen Gas als Medium zeigte bei der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser (273,16 K) einen Druck von 6,69 kPa an.

- Welche Druckänderung wird durch eine Temperaturänderung um 1,00 K unter diesen Bedingungen hervorgerufen?
- Welchen Druck liest man bei 100,00 °C ab?
- Wie groß ist die Druckerhöhung, wenn die Temperatur von diesem Punkt aus um 1,00 K steigt?

**S1.1.8** Ein Gefäß mit einem Volumen von 22,4 dm<sup>3</sup> enthält 2,0 mol H<sub>2</sub> und 1,0 mol N<sub>2</sub> bei 273,15 K. Nun soll sich der Wasserstoff mit der erforderlichen Menge Stickstoff vollständig zu NH<sub>3</sub> umsetzen. Berechnen Sie die Partialdrücke der Komponenten und den Gesamtdruck der Mischung nach der Reaktion.

**S1.1.9** Die Luftverschmutzung ist ein viel beachtetes und weithin diskutiertes Problem. Nicht alle Schadstoffe stammen jedoch aus Industrieanlagen; auch bei Vulkanausbrüchen können signifikante Mengen schädlicher Substanzen in die Atmosphäre gelangen. Der Vulkan Kilauea auf Hawaii zum Beispiel stößt täglich 200–300 t SO<sub>2</sub> aus. Wie groß ist das Volumen dieser Gasmenge bei 800 °C und 1,0 atm?

**S1.1.10** Das atmosphärische Spurengas Ozon spielt eine wichtige Rolle bei der Abschirmung der Erdoberfläche vor schädlicher UV-Strahlung. Die Dicke der Ozonschicht misst man in *Dobson-Einheiten*. Eine Dobson-Einheit (DU) ist die Höhe (in hundertstel Millimetern) einer Säule aus reinem Ozon bei 1,00 atm und 0 °C, die ebenso viel Ozon enthält wie die entsprechende Säule in der Atmosphäre. Wie viel Mol Ozon befinden sich in einer Luftsäule mit einer Querschnittsfläche von 1,00 dm<sup>2</sup>, wenn die Konzentration 250 DU beträgt? (Dies ist ein für mittlere Breitengrade typischer Wert.) Im jahreszeitabhängigen Ozonloch über der Antarktis fällt die Konzentration unter 100 DU. Wie viel Mol Ozon befinden sich dann unter den angegebenen Bedingungen in der beschriebenen Luftsäule? Ein Großteil des atmosphärischen Ozons befindet sich 10 bis 50 km oberhalb der Erdoberfläche. Stellen Sie sich vor, das Gas wäre in dieser Schicht gleichmäßig verteilt. Welche mittlere molare Konzentration entspräche dann (a) 250 DU und (b) 100 DU?

**S1.1.11†** In einem häufig verwendeten Modell zur Beschreibung der Atmosphäre hängt der Druck 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  $H = RT/Mg$ , wobei wir mit  $M$  die mittlere Molmasse der Luft und mit  $T$  die Temperatur bezeichnen). Diese Beziehung resultiert aus dem Wettstreit zwischen der potenziellen Energie der Moleküle im Schwerfeld der Erde und der mischenden Wirkung der thermischen Bewegung. Die barometrische Höhenformel stellt eine Beziehung zwischen dem Druck  $p$  eines Gases der mit der Molmasse  $M$  in der Höhe  $h$  und dem Druck  $p_0$  auf Meereshöhe her. Leiten Sie diese Beziehung her, indem Sie zeigen, dass die Druckänderung  $dp$  für eine infinitesimale Höhendifferenz  $dh$  (die Dichte ist dort gleich  $\rho$ ) durch  $dp = -\rho g dh$  gegeben ist. Beachten Sie, dass die Dichte vom Druck abhängt. Wie groß ist

- die Druckdifferenz zwischen Boden und Deckel eines Laborgefäßes mit einer Höhe von 15 cm,
- der äußere Atmosphärendruck in der typischen Reishöhe eines Flugzeugs (11 km), wenn der Druck in Bodennähe 1,0 atm beträgt?

**S1.1.12†** Mit Fesselballons werden Sonden in die Atmosphäre aufgelassen, die meteorologische Phänomene erkunden und die Zusammensetzung der Lufthülle messen. Wir wollen mithilfe der Zustandsglei-

chung des idealen Gases einige technische Details des Ballonflugs näher untersuchen. Unser Ballon sei kugelförmig mit einem Radius von 3,0 m.

- Welche Stoffmenge  $\text{H}_2$  (in Mol) ist erforderlich, um den Ballon auf Meereshöhe bei 25 °C auf einen Innendruck von 1,0 atm aufzupumpen?
- Welche Masse kann dieser Ballon in Höhe des Meeresspiegels anheben? Die Dichte der Luft beträgt  $1,22 \text{ kg m}^{-3}$ .
- Welche Nutzlast erhält man, wenn man den Ballon mit Helium statt mit Wasserstoff füllt?

**S1.1.13†** Chlorfluorkohlenwasserstoffe wie  $\text{CCl}_3\text{F}$  und  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  werden zu den Verursachern des Ozonlochs über dem Südpolargebiet gezählt. 1994 wurde für den Volumengehalt der Atmosphäre an diesen Gasen 261 bzw. 509 ppt (parts per trillion, billionstel Teile) gemessen (World Resources Institute, *World Resources* 1996–1997). Berechnen Sie die molaren Konzentrationen beider Gase unter Bedingungen, die typisch sind

- für die Troposphäre in mittleren Breitengraden (10 °C, 1,0 atm) und
- für die Stratosphäre über dem Südpol (200 K, 0,050 atm).

**S1.1.14** Die Atmosphäre besteht zu etwa 80 Massen-% aus Stickstoff und 20 Massen-% aus Sauerstoff. In welcher Höhe über der Erdoberfläche würden sich die Anteile auf 90 % Stickstoff und 10 % Sauerstoff verschieben? Nehmen Sie an, dass die Temperatur konstant bei 25 °C liegt. Wie groß ist der Atmosphärendruck in dieser Höhe?

## Abschnitt 1.2 – Die kinetische Gastheorie

### Diskussionsfragen

**D1.2.1** Nennen Sie die Näherungen, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, und analysieren Sie diese kritisch.

**D1.2.2** Interpretieren Sie die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der Temperatur und dem Druck des Gases sowie von der Größe der Gasmoleküle.

**D1.2.3** Erklären Sie mithilfe der kinetischen Gastheorie, warum der Anteil leichter Gase, wie  $\text{H}_2$  und He, in der Erdatmosphäre gering ist im Vergleich zu schwereren Gasen wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ .

### Leichte Aufgaben

**L1.2.1a** Bestimmen Sie das Verhältnis

- der mittleren Geschwindigkeiten,
- der mittleren kinetischen Translationsenergien von  $\text{H}_2$ -Molekülen und Hg-Atomen bei 20 °C.

**L1.2.1b** Bestimmen Sie das Verhältnis

- der mittleren Geschwindigkeiten,
- der mittleren kinetischen Translationsenergie von He-Atomen und Hg-Atomen bei 25 °C.

**L1.2.2a** Berechnen Sie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{O}_2$ -Molekülen bei 20 °C.

**L1.2.2b** Berechnen Sie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit von  $\text{CO}_2$ -Molekülen und He-Atomen bei 20 °C.

**L1.2.3a** Berechnen Sie mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung den Anteil der  $\text{N}_2$ -Moleküle, die bei 400 K eine Geschwindigkeit zwischen 200 und 210  $\text{m s}^{-1}$  haben. *Hinweis:* Der Anteil der Moleküle mit Geschwindigkeiten im Bereich von  $v$  bis  $v + dv$  ergibt sich aus  $f(v) dv$ , wobei  $f(v)$  gegeben ist durch Gl. (1.12).

**L1.2.3b** Berechnen Sie mithilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung den Anteil der  $\text{CO}_2$ -Moleküle, die bei 400 K eine Geschwindigkeit zwischen 400 und 405  $\text{m s}^{-1}$  haben. Beachten Sie den Hinweis aus Teilaufgabe (a).

**L1.2.4a** Berechnen Sie das Verhältnis der mittleren Relativgeschwindigkeiten von  $\text{N}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Molekülen in einem Gas bei 20 °C.

**L1.2.4b** Berechnen Sie das Verhältnis der mittleren Relativgeschwindigkeiten von  $\text{O}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Molekülen in einem Gas bei 20 °C.

**L1.2.5a** Berechnen Sie (i) die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, (ii) die mittlere Geschwindigkeit und (iii) die mittlere Relativgeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$ -Molekülen bei 20 °C.

**L1.2.5b** Berechnen Sie (i) die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, (ii) die mittlere Geschwindigkeit und (iii) die mittlere Relativgeschwindigkeit von  $\text{H}_2$ -Molekülen bei 20 °C.

**L1.2.6a** Ermitteln Sie die Stoßzahl von  $\text{H}_2$ -Molekülen in der Gasphase bei 1,00 atm und 25 °C.

**L1.2.6b** Ermitteln Sie die Stoßzahl von  $\text{O}_2$ -Molekülen in der Gasphase bei 1,00 atm und 25 °C.

**L1.2.7a** Nehmen Sie an, dass Luft ausschließlich aus  $N_2$ -Molekülen mit einem Stoßdurchmesser von 395 pm besteht. Berechnen Sie (i) die mittlere Geschwindigkeit, (ii) die mittlere freie Weglänge und (iii) die Stoßzahl der Moleküle bei 1,0 atm und 25 °C.

**L1.2.7b** Mit einer sehr guten Vakuumpumpe kann man im Labor einen Druck von minimal  $10^{-9}$  Torr erzeugen. Gegeben seien eine Temperatur von 25 °C und eine Stickstoffatmosphäre mit einem Stoßdurchmesser der  $N_2$ -Moleküle von 395 pm. Wie groß sind

- (i) die mittlere Geschwindigkeit,
- (ii) die mittlere freie Weglänge,
- (iii) die Stoßzahl der Moleküle in dem Gas?

**L1.2.8a** Bei welchem Druck ist die mittlere freie Weglänge von Argon bei 20 °C vergleichbar mit dem Durchmesser eines 100 cm<sup>3</sup>-Kolbens? Verwenden Sie für den Stoßquerschnitt  $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ .

**L1.2.8b** Bei welchem Druck ist die mittlere freie Weglänge von Argon bei 20 °C vergleichbar mit dem Durchmesser der Atome selbst? Verwenden Sie für den Stoßquerschnitt  $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$ .

**L1.2.9a** In einer Höhe von 20 km beträgt die Temperatur 217 K und der Druck 0,05 atm. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge von Stickstoffmoleküle ( $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$ )?

**L1.2.9b** In einer Höhe von 15 km beträgt die Temperatur 217 K und der Druck 12,1 kPa. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge von Stickstoffmoleküle ( $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$ )?

### Schwerere Aufgaben

**S1.2.1** Die Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases kann mit einer Anordnung rotierender Scheiben experimentell bestimmt werden. Dazu bringt man fünf Scheiben mit einem Durchmesser von 5,0 cm koaxial hintereinander mit einem gegenseitigen Abstand von 1,0 cm an; in ihren Rändern befinden sich Schlitze, die von Scheibe zu Scheibe um jeweils 2,0° verschoben sind. Für einen Strahl von Kryptonatomen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen die folgenden relativen Intensitäten  $I$  in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit der Anordnung gemessen:

$\nu/\text{Hz}$	20	40	80	100	120
$I$ (40 K)	0,846	0,513	0,069	0,015	0,002
$I$ (100 K)	0,592	0,485	0,217	0,119	0,057

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_x)$  der Moleküle bei beiden Temperaturen und prüfen Sie, ob sie mit der theoretischen Voraussage für eindimensionale Systeme übereinstimmt.

**S1.2.2** Betrachten Sie Moleküle, die sich nur in einer Fläche bewegen können (ein zweidimensionales Gas). Bestimmen Sie die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle bei der Temperatur  $T$ .

**S1.2.3** Ein spezieller Geschwindigkeitsselektor lässt aus einem Strahl von Gasmolekülen aus einem Heizgerät der Temperatur  $T$  nur diejenigen Teilchen durch, deren Geschwindigkeit höchstens gleich der mittleren ist. Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen hinter dem Selektor im Vergleich zum Ausgangswert, wenn Sie den Strahl als eindimensionales Gas behandeln?

**S1.2.4** Welcher Anteil der Moleküle eines Gases besitzt eine Geschwindigkeit (a) größer und (b) kleiner als die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit? (c) Welcher Anteil der Moleküle eines Gases besitzt eine Geschwindigkeit über bzw. unter der mittleren Geschwindigkeit? *Hinweis:* Verwenden Sie mathematische Software zur Evaluation der Integrale.

**S1.2.5** Welcher Anteil der Moleküle in einem Gas bewegt sich mit einer Geschwindigkeit in einem Intervall  $\Delta v$  in der Umgebung von  $nc^*$  im Vergleich zu dem Anteil, dessen Geschwindigkeit in demselben Intervall um  $c^*$  findet? Auf diese Weise lässt sich der Anteil hochenergetischer Moleküle berechnen, der für chemische Reaktionen von besonderem Interesse ist. Berechnen Sie das Verhältnis für  $n = 3$  und  $n = 4$ .

**S1.2.6** Leiten Sie einen Ausdruck für  $\langle v^n \rangle^{1/n}$  aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung her. *Hinweis:* Hierzu benötigen Sie die Standardintegrale, die im Anhang Teil 1 dieses Buchs angegeben sind, oder Sie müssen auf mathematische Software zurückgreifen.

**S1.2.7** Berechnen Sie die *Fluchtgeschwindigkeit* – die minimale Geschwindigkeit, die ein Objekt besitzen muss, um sich unendlich weit von der Oberfläche zu entfernen – für einen Planeten mit dem Radius  $R$ . Wie groß ist sie für

- (a) die Erde ( $R = 6,37 \times 10^6 \text{ m}$ ,  $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ ) und
- (b) den Mars ( $R = 3,38 \times 10^6 \text{ m}$ ,  $m_{\text{Mars}}/m_{\text{Erde}} = 0,108$ )? Bei welchen Temperaturen erreichen  $H_2$ -, He- und  $O_2$ -Moleküle die erforderliche Fluchtgeschwindigkeit? Für welchen Anteil der Moleküle ist diese Geschwindigkeit bei (i) 240 K, (ii) 1500 K erreicht? (Berechnungen dieser Art

sind von Bedeutung, wenn man Informationen über die Zusammensetzung von Planetenatmosphären erhalten will.)

**S1.2.8** Zeichnen Sie verschiedene Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungen für eine konstante Molmasse von  $100 \text{ g mol}^{-1}$  und Temperaturen von 200 bis 2000 K.

**S1.2.9** Berechnen Sie den Anteil der  $\text{O}_2$ -Moleküle in einem Gas, die bei 300 K bzw. 1000 K eine Geschwindigkeit zwischen  $100 \text{ m s}^{-1}$  und  $200 \text{ m s}^{-1}$  haben.

**S1.2.10** Das Maximum der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung liegt bei  $df(v)/dv = 0$ . Leiten Sie durch Differenzierung einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit von Molekülen mit der Molmasse  $M$  bei einer gegebenen Temperatur  $T$  her.

**S1.2.11** Ein Methanmolekül kann als sphärische Kugel mit einem Radius von 0,38 nm angesehen werden. Wie viele Stöße erleidet jedes einzelne  $\text{CH}_4$ -Molekül, wenn sich eine Stoffmenge von 0,10 mol bei 25 °C in einem Kolben von  $1,0 \text{ dm}^3$  Volumen befindet?

### Abschnitt 1.3 – Reale Gase

#### Diskussionsfragen

**D1.3.1** 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.

**D1.3.2** Welche Bedeutung haben die kritischen Konstanten eines Gases?

**D1.3.3** Erläutern Sie die Formulierung der Van-der-Waals-Gleichung. Schlagen Sie eine Begründung für eine der anderen in Tab. 1.7 aufgeführten Zustandsgleichungen vor.

**D1.3.4** Wie trägt die Van-der-Waals-Gleichung dem kritischen Verhalten Rechnung?

#### Leichte Aufgaben

**L1.3.1a** Welchen Druck übt 1,0 mol  $\text{C}_2\text{H}_6$  bei (i) 273,15 K in  $22,414 \text{ dm}^3$  und (ii) 1000 K in  $100 \text{ cm}^3$  aus, wenn das Gas Van-der-Waals-Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tab. 1.6 angegebenen Daten.

**L1.3.1b** Welchen Druck übt 1,0 mol  $\text{H}_2\text{S}$  bei (i) 273,15 K in  $22,414 \text{ dm}^3$  und (ii) 500 K in  $150 \text{ cm}^3$

aus, wenn das Gas Van-der-Waals-Verhalten zeigt? Verwenden Sie die in Tab. 1.6 angegebenen Daten.

**L1.3.2a** Drücken Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten  $a = 0,751 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 0,0226 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  in SI-Basiseinheiten aus.

**L1.3.2b** Drücken Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten  $a = 1,32 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 0,0436 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  in SI-Basiseinheiten aus.

**L1.3.3a** Das molare Volumen eines Gases bei 250 K und 15 atm ist um 12 % geringer als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Bestimmen Sie (i) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (ii) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?

**L1.3.3b** Das molare Volumen eines Gases bei 350 K und 12 atm ist um 12 % größer als nach der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnet. Bestimmen Sie (i) den Kompressionsfaktor des Gases unter den gegebenen Bedingungen, (ii) das molare Volumen des Gases. Dominieren hier die Anziehungs- oder die Abstoßungskräfte?

**L1.3.4a** Bei einem industriellen Verfahren wird Stickstoff bei konstantem Volumen ( $1,000 \text{ m}^3$ ) auf 500 K aufgeheizt. Das Gas tritt mit 300 K und 100 atm in den Reaktionsbehälter ein; seine Masse sei 92,4 kg. Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung zur Bestimmung des Drucks des Gases bei der Prozesstemperatur. Für Stickstoff ist  $a = 1,352 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 0,0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**L1.3.4b** Gefüllte Druckgasflaschen stehen normalerweise unter einem Druck von 200 bar. Wie groß ist das molare Volumen von Sauerstoff bei diesem Druck und 25 °C unter der Annahme (i) idealen Verhaltens, (ii) Van-der-Waals-Verhaltens? Für Sauerstoff ist  $a = 1,364 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 3,19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**L1.3.5a** In einem Behälter mit einem Volumen von  $4,860 \text{ dm}^3$  befinden sich 10,0 mol  $\text{C}_2\text{H}_6$  (g) bei einer Temperatur von 27 °C. Unter welchem Druck steht das Gas (i) nach der Zustandsgleichung des idealen Gases und (ii) nach der Van-der-Waals-Gleichung? Welchen Wert besitzt der Kompressionsfaktor? Für Ethan ist  $a = 5,507 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  und  $b = 0,0651 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**L1.3.5b** Der Kompressionsfaktor  $Z$  eines Gases ist bei 300 K und 20 atm gleich 0,86. Berechnen Sie



- (i) das Volumen von 8,2 mmol des Gases unter diesen Bedingungen,
- (ii) einen Näherungswert für den zweiten Virialkoeffizienten  $B$  bei 300 K.

**L1.3.6a** Die kritischen Größen von Methan sind  $p_{\text{krit}} = 45,6 \text{ atm}$ ,  $V_{\text{krit}} = 98,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $T_{\text{krit}} = 190,6 \text{ K}$ . Bestimmen Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.

**L1.3.6b** Die kritischen Größen von Ethan sind  $p_{\text{krit}} = 48,20 \text{ atm}$ ,  $V_{\text{krit}} = 148 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $T_{\text{krit}} = 305,4 \text{ K}$ . Bestimmen Sie die Van-der-Waals-Koeffizienten des Gases und der Radius seiner Moleküle.

**L1.3.7a** Unter Verwendung der Van-der-Waals-Koeffizienten von Chlor (Tab. 1.6 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs) sollen Näherungswerte berechnet werden für (i) die Boyle-Temperatur,  $T_B = aRb$ , von Chlor und (ii) den Radius von  $\text{Cl}_2$ -Molekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt.

**L1.3.7b** Unter Verwendung der Van-der-Waals-Koeffizienten von Schwefelwasserstoff (Tab. 1.6 aus dem Tabellenteil im Anhang dieses Buchs) sollen Näherungswerte berechnet werden für (i) die Boyle-Temperatur,  $T_B = aRb$ , des Gases und (ii) den Radius von  $\text{H}_2\text{S}$ -Molekülen, wenn man diese als kugelförmig annimmt.

**L1.3.8a** Welchen Druck und welche Temperatur hat 1,0 mol (i)  $\text{NH}_3$ , (ii)  $\text{Xe}$ , (iii)  $\text{He}$  im gleichen Zustand wie 1,0 mol  $\text{H}_2$  bei 1,0 atm und  $25^\circ\text{C}$ ?

**L1.3.8b** Welchen Druck und welche Temperatur hat 1,0 mol (i)  $\text{H}_2\text{S}$ , (ii)  $\text{CO}_2$ , (iii)  $\text{Ar}$  im gleichen Zustand wie 1,0 mol  $\text{N}_2$  bei 1,0 atm und  $25^\circ\text{C}$ ?

**L1.3.9a** Für ein bestimmtes Gas wurde der Van-der-Waals-Koeffizient  $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$  bestimmt. Sein Molvolumen beträgt  $5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei 273 K und 3,0 MPa. Berechnen Sie aus diesen Daten den Van-der-Waals-Koeffizienten  $b$ . Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?

**L1.3.9b** Für ein bestimmtes Gas wurde der Van-der-Waals-Koeffizient  $a = 0,76 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$  bestimmt. Sein Molvolumen beträgt  $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei 288 K und 4,0 MPa. Berechnen Sie aus diesen Daten den Van-der-Waals-Koeffizienten  $b$ . Wie groß ist der Kompressionsfaktor dieses Gases bei den gegebenen Werten für Druck und Temperatur?

## Schwerere Aufgaben

**S1.3.1** Berechnen Sie mithilfe der Virialgleichung den Druck, den 4,56 g Stickstoffgas bei 273 K in einem Volumen von  $2,25 \text{ dm}^3$  ausüben. Gehen Sie davon aus, dass die Virialgleichung nach dem zweiten Term abbricht.

**S1.3.2** Bestimmen Sie das molare Volumen von  $\text{Cl}_2$  bei 350 K und 2,30 atm aus

- (a) der Zustandsgleichung des idealen Gases,
- (b) der Van-der-Waals-Gleichung. Sie erhalten eine erste Näherung für das Korrekturglied der zwischenmolekularen Anziehung, wenn Sie das Ergebnis aus (a) verwenden; die Lösung von (b) ist dann numerisch in mehreren Iterationsschritten erhältlich.

**S1.3.3** Aus Experimenten mit Argon bei 273 K wurde  $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$  erhalten;  $B$  und  $C$  sind hier der zweite bzw. dritte Virialkoeffizient einer Reihenentwicklung von  $Z$  in Potenzen von  $(1/V_m)$ . Nehmen Sie die Gültigkeit der Zustandsgleichung des idealen Gases zur Bestimmung von  $B$  und  $C$  an. Wie groß ist der Kompressionsfaktor von Argon bei 100 atm und 273 K? Schätzen Sie anhand Ihres Ergebnisses das molare Volumen von Argon unter den angegebenen Bedingungen ab.

**S1.3.4** Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung in Form einer Virialentwicklung, um das Volumen zu bestimmen, das 1,00 mol  $\text{N}_2$

- (a) bei seiner kritischen Temperatur,
- (b) bei seiner Boyle-Temperatur und
- (c) bei seiner Inversionstemperatur einnimmt. Der Druck soll überall 10,0 atm betragen.

Bei welcher Temperatur kommt das Verhalten des Gases dem idealen am nächsten? Gegeben sind folgende Daten:  $T_{\text{krit}} = 126,3 \text{ K}$ ,  $a = 1,390 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  $b = 0,0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**S1.3.5†** Einen Näherungswert für den zweiten Virialkoeffizienten von Methan gibt die empirische Beziehung  $B'(T) = a + b e^{-c/T^2}$  mit  $a = -0,1993 \text{ bar}^{-1}$ ,  $b = 0,2002 \text{ bar}^{-1}$  und  $c = 1131 \text{ K}^2$  für  $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$ . Berechnen Sie daraus die Boyle-Temperatur von Methan.

**S1.3.6** Untersuchen Sie, inwieweit sich Argongas bei 400 K und 3 atm näherungsweise als ideales Gas beschreiben lässt. Geben Sie die Abweichung des molaren Volumens vom idealen Verhalten in Prozent an.

**S1.3.7** Die Dichte von Wasserdampf bei 327,6 atm und 776,4 K beträgt  $133,2 \text{ kg m}^{-3}$ . Gegeben seien für



Wasser weiterhin  $T_{\text{krit}} = 647,4 \text{ K}$ ,  $p_{\text{krit}} = 218,3 \text{ atm}$ ,  $a = 5,464 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  $b = 0,03049 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ . Berechnen Sie

- das molare Volumen des Wasserdampfes sowie der Kompressionsfaktor
- aus den gegebenen Daten bzw.
- aus der Virialentwicklung der Van-der-Waals-Gleichung.

**S1.3.8** Für ein bestimmtes Gas sind kritisches Volumen und kritischer Druck gleich  $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $40 \text{ atm}$ . Bestimmen Sie die kritische Temperatur unter Verwendung der Berthelot-Zustandsgleichung. Wie groß ist der Radius der Moleküle, wenn man diese als kugelförmig betrachtet?

**S1.3.9** Bestimmen Sie die Koeffizienten  $a$  und  $b$  der Dieterici-Zustandsgleichung aus den kritischen Größen von Xenon. Welchen Druck übt  $1,0 \text{ mol Xe(g)}$  aus, wenn es bei  $25^\circ \text{C}$  ein Volumen von  $1,0 \text{ dm}^3$  besitzt?

**S1.3.10** Zeigen Sie, dass aus der Van-der-Waals-Gleichung sowohl  $Z < 1$  als auch  $Z > 1$  folgen kann. Unter welchen Bedingungen trifft welche der Relationen zu?

**S1.3.11** Formulieren Sie die Van-der-Waals-Gleichung als Virialentwicklung in Potenzen von  $(1/V_m)$  und stellen Sie Beziehungen für  $B$  und  $C$  als Funktion von  $a$  und  $b$  auf. Die benötigte Reihenentwicklung lautet  $(1-x)^{-1} \approx 1+x+x^2+\dots$ . Experimentell wurden folgende Werte für die Virialkoeffizienten von Argon bei  $273 \text{ K}$  bestimmt:  $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ . Welche Werte für  $a$  und  $b$  der entsprechenden Van-der-Waals-Gleichung erhalten Sie?

**S1.3.12** Die kritischen Konstanten eines Van-der-Waals-Gases können gefunden werden, indem die folgenden Ableitungen am kritischen Punkt gleich null gesetzt werden:

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

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

Lösen Sie dieses Gleichungssystem und Verwenden Sie anschließend Gl. (1.27b), um zu zeigen, dass  $p_{\text{krit}}$ ,  $V_{\text{krit}}$  und  $T_{\text{krit}}$  durch Gl. (1.28) gegeben sind.

**S1.3.13** Folgende Zustandsgleichung wurde für ein Gas vorgeschlagen:

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Weisen Sie nach, dass diese Gleichung zu kritischem Verhalten führt. Geben Sie die kritischen Größen des Gases als Funktion von  $B$  und  $C$  sowie einen Ausdruck für den kritischen Kompressionsfaktor an.

**S1.3.14** Gl. (1.25a) und Gl. (1.25b) sind Reihenentwicklungen in  $p$  bzw.  $1/V_m$ . Bestimmen Sie daraus die Beziehung zwischen  $B$ ,  $C$  und  $B'$ ,  $C'$ .

**S1.3.15** Den zweiten Virialkoeffizienten  $B'$  kann man aus Messungen der Dichte  $\rho$  eines Gases bei verschiedenen Drücken berechnen. Zeigen Sie, dass die Auftragung von  $p/\rho$  als Funktion von  $p$  eine Gerade ergibt, deren Steigung proportional zu  $B'$  ist. Berechnen Sie  $B$  und  $B'$  aus den Daten für Dimethylether (Methoxymethan) bei  $25^\circ \text{C}$  (siehe Aufgabe S1.1.5).

**S1.3.16** Die Zustandsgleichung eines Gases sei  $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$ . Geben Sie die partielle Ableitung  $(\partial V_m / \partial T)_p$  an.

**S1.3.17** Unter welchen Bedingungen kann Stickstoffgas allein durch Erhöhung des Drucks verflüssigt werden?

**S1.3.18** Folgende Zustandsgleichungen werden mitunter zu Abschätzungen der Eigenschaften von Gasen verwendet: (Gas A)  $pV_m = RT(1 + b/V_m)$ , (Gas B)  $p(V_m - b) = RT$ . Wenn es tatsächlich Gase A und B gäbe, die diese Zustandsgleichungen exakt erfüllen – welches der Gase ließe sich verflüssigen, welches würde eine kritische Temperatur aufweisen? Erläutern Sie Ihre Entscheidung.

**S1.3.19** Ein Gas befolge die Zustandsgleichung  $p(V - nb) = nRT$ , wobei  $b$  und  $R$  Konstanten sind. Leiten Sie einen Ausdruck für den Kompressionsfaktor her. Wie ist sein Zahlenwert für  $V_m = 10b$ ?

**S1.3.20** Was wäre der entsprechende Zustand von Ammoniak unter den Bedingungen, wie sie in Illustration 1.9 für Argon beschrieben sind?

**S1.3.21†** Auch ein altbekanntes chemisches Element wie Argon ist noch Gegenstand von Forschungsarbeiten. In einem Übersichtsartikel zu den thermodynamischen Eigenschaften des Elements (R.B. Stewart und R.T. Jacobson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)) wird die folgende Isotherme bei  $300 \text{ K}$  angegeben:

$p/\text{MPa}$	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
$p/\text{MPa}$	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

- (a) Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten  $B$  bei 300 K.
- (b) Berechnen Sie den dritten Virialkoeffizienten  $C$  bei dieser Temperatur mithilfe einer Software zur nichtlinearen Kurvenanpassung.

**S1.3.22** Verwenden Sie die Van-der-Waals-Gleichung und mathematische Software oder eine Tabellenkalkulation, um den Druck von 1,5 mol  $\text{CO}_2$  (g) gegen das Volumen aufzutragen, wenn das Gas von  $30 \text{ dm}^3$  auf  $15 \text{ dm}^3$  bei

- (a) 273 K bzw.
- (b) 373 K komprimiert wird.
- (c) Fertigen Sie die Graphen aus den Teilaufgaben (a) und (b) erneut an, tragen Sie jedoch diesmal  $p$  gegen  $1/V$  auf.

**S1.3.23** Berechnen Sie das molare Volumen von Chlor auf Basis der Van-der-Waals-Gleichung bei (a) 250 K und (b) 150 kPa. Berechnen Sie außerdem die prozentuale Abweichung der erhaltenen Werte von den Ergebnissen, die Sie mithilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases erhalten.

**S1.3.24** Gibt es Bedingungen, bei denen der Kompressionsfaktor eines Van-der-Waals-Gases durch ein Minimum verläuft? Falls ja, sind die Lage und der Wert des Minimums von  $Z$  von den Koeffizienten  $a$  und  $b$  abhängig?

### Abschnittsübergreifende Aufgaben

**A1.1** Leiten Sie ausgehend von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung einen Ausdruck für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines molekularen Gases bei der Temperatur  $T$  her. Zeigen Sie anschließend, dass der Gleichverteilungssatz gilt, wonach die mittlere Translationsenergie von Molekülen, die sich in drei Raumrichtungen frei bewegen können,  $\frac{3}{2}kT$  beträgt.

**A1.2** Die Erdatmosphäre besteht im Wesentlichen aus zweiatomigen Molekülen, die Translations- und Rotationsbewegungen ausführen können. Gegeben sei die Energiedichte der kinetischen Translationsbewegung der Atmosphäre,  $0,15 \text{ J cm}^{-3}$ . Berechnen Sie die Dichte der kinetischen Gesamtenergie (Rotation eingeschlossen).

**A1.3** Methanmoleküle,  $\text{CH}_4$ , können als sphärische Kugeln betrachtet werden, die einen Stoßquerschnitt von  $\sigma = 0,46 \text{ nm}^2$  besitzen. Geben Sie eine Näherung für den Wert des van-der-Waals-Parameters  $b$  an, indem Sie das molare Ausschlussvolumen der Methanmoleküle berechnen.