

2 Einführung in die Arbeits- und Denkweise

Übersicht

2.1	Zielsetzung	9
2.2	Wichtige physikalische und chemische Grundlagen	10
2.3	Gaseigenschaften und Ideale Gasgleichung	19
2.4	Reales Verhalten von Gasen	31
2.5	Lernkontrolle	42
2.6	Literatur zum Kapitel	45

„Überall geht ein frühes Ahnen dem späteren Wissen voraus.“

Alexander von Humboldt, 1769–1859

2.1 Zielsetzung

Die Physikalische Chemie hat schon vom Namen her eine Stellung zwischen Physik und Chemie. Sie versucht das Verhalten von Stoffen qualitativ und vor allem auch quantitativ zu beschreiben. Dazu werden die Erkenntnisse aus der Chemie mit den Methoden der Physik und Mathematik (einige mathematische Grundlagen werden im Anhang aufgeführt) kombiniert. Ziel ist es, Ordnung in die Vielfalt der stofflichen Vorgänge zu bringen und gleichzeitig exakte Vorhersagen über das Verhalten von Stoffen treffen zu können.

Mit diesem Kapitel sollen deswegen erst einmal grundlegende Vereinbarungen aus der Physik und Chemie in Erinnerung gerufen werden, um diese im Folgekapitel um die zentralen Begriffe und Definitionen der Physikalischen Chemie zu erweitern. Erfreulicherweise sind Schreibweisen, Symbole und Formeln auch in den unterschiedlichen Teilgebieten gut aufeinander abgestimmt. Damit das Ganze nicht ohne Anwendung bleibt, folgt dann die Benutzung am Beispiel der einfachsten Modellsysteme, nämlich dem Verhalten von Gasen. Somit wird die Struktur und Vorgehensweise in diesem Fachgebiet schon einmal bis hin zu einigen wichtigen Anwendungen erläutert.

Lernziele dieses Kapitels

- Den richtigen Umgang mit Einheiten und Größen pflegen.
- Einfache physikalische Eigenschaften von Gasen abschätzen können.
- Verfeinerung durch Einflüsse von Wechselwirkungen verstehen.
- Die prinzipielle Vorgehensweise zu physikochemischen Modellen kennen.

2.2 Wichtige physikalische und chemische Grundlagen

2.2.1 Größen und Einheiten

Größen wie zum Beispiel Volumen, Druck oder Temperatur können den Zustand eines Systems charakterisieren (Zustandsgrößen) oder ihn beeinflussen (Zustandsvariablen). Die Zusammenhänge werden versucht, in Diagrammen und mathematischen Formeln zu beschreiben. Hierfür werden Symbole benutzt, um Begriffe in Kurzform zu benennen. Eine möglichst eindeutige Symbolik ist notwendig, um Verwechslungen vorzubeugen. Symbole und Definitionen von Größen werden deshalb international einheitlich in englischer Sprache festgelegt (siehe Cohen und Mills, 2007, Kap. 1). Glücklicherweise besteht mittlerweile dieses allgemein anerkannte internationale Gedankengebäude, welches hier vollständig übernommen wird. Damit arbeiten auch die wichtigsten Lehrbücher. Die Eigenart einiger Autoren oder Lehrkräfte, eigene (alte) Symbole weiter zu verwenden oder auch Definitionen, führt meist zu Verwirrung. Der Versuch diese ins Deutsche zu übertragen, erzeugt ebenfalls unnötige Doppelbenennungen und wird hier deshalb vermieden.

Jede Größe Q (englisch *quantity*) wird in Form eines Zahlenwertes multipliziert mit einer Einheit angegeben. Formal werden die Zahlenwerte einer Größe Q in geschweiften Klammern angegeben und die Einheiten in eckigen.

$$Q = \{Q\} \cdot [Q] \quad (2.1)$$

Eine Temperatur von $T = 273,15 \text{ K}$ charakterisiert zum Beispiel den Schmelzpunkt von Wasser, dabei ist $\{T\} = 273,15$ und $[T] = \text{K}$.

Im Buchsatz wird deshalb genau unterschieden, ob es sich um physikochemische Größen (*kursiv*/„*italics*“) oder deren Einheiten handelt (aufrecht/„roman“). Das Symbol T stellt zum Beispiel die Temperatur dar. Im Buchsatz werden Symbole für Größen kursiv gesetzt, für Einheiten wie K für Kelvin dagegen im aufrechten Satz („roman“). Teilweise werden wichtige Informationen in Reduktion auf nur einen Buchstaben in Indices wiedergegeben. Üblicherweise wird zusätzlich zum lateinischen noch das griechische Alphabet benutzt sowie durchgehend arabische Zahlen. Daher ist eine einheitliche Nutzung von Symbolen in der Physikalischen Chemie äußerst wichtig, um Klarheit zu schaffen. Alle wichtigen Schreibweisen dieses Buches finden sich im Symbolverzeichnis im Anhang A.7.1.

Tab. 2.1 Gebräuchliche Beispiele für unterschiedliche Arten von Größen in Physik und Physikalischer Chemie sowie deren jeweilige Symbole beziehungsweise Definition.

intensive	extensive	bezogene
Druck p	Volumen V	Dichte $\rho = m/V$
Temperatur T	Masse m	Molvolumen $V_m = V/n$
Dielektrizitätskonstante ϵ	Stoffmenge n	Konzentration $c = n/V$

Intensive, extensive und bezogene Größen

Die Größen, die zur Beschreibung eines Zustandes benutzt werden können, teilen sich in zwei Gruppen auf. Die einen sind unabhängig von der Masse des Systems. Eine Verdoppelung des Systems bewirkt zum Beispiel keine Veränderung dieser Größen. Beispiele sind Temperatur und Druck; sie werden **intensive Größen** genannt.

Die andere Gruppe umfasst die **extensiven Größen**, die abhängig von der Masse des Systems sind. Damit sind alle Angaben, die direkt mit der Masse des Systems im Zusammenhang stehen extensive Größen, wie zum Beispiel die Masse selbst oder das Volumen. In der Chemie ist es zusätzlich vor allem auch die Stoffmenge.

Diese Einteilung wird auch durch die Schreibweise unterschieden. Intensive Größen werden mit Kleinbuchstaben symbolisiert, extensive dagegen durch Großbuchstaben. Leider haben sich historisch aber für viele übliche, technisch benutzte physikalische Größen bereits Ausnahmen entwickelt. Hier wichtige Abweichungen von der Regel sind insbesondere T für die Temperatur und m für die Masse sowie n für die Stoffmenge. Später wird bei den Größen der Thermodynamik diese Regel weit besser eingehalten werden.

Durch Division zweier extensiver Größen wird eine intensive erzeugt. Eine solche **bezogene Größe** ist damit ebenfalls unabhängig von der Masse bzw. Stoffmenge des Systems und wird in der Regel durch Kleinbuchstaben symbolisiert. Gut bekannt dürfte die Dichte ρ sein, die als Verhältnis von Masse zu Volumen berechnet wird. Einige exemplarische Beispiele zu diesen Unterscheidungen finden sich in Tab. 2.1.

Bezogene Größen werden in Tabellenwerken oder Datenbanken geführt, da sie allgemeingültig sind. In der Chemie ist die Verwendung von **molaren Größen** üblich, die auf die Stoffmenge bezogen sind. Sie werden durch den tiefgestellten Index „m“ (für molar) oder alternativ durch Kleinschreibung des jeweiligen Größensymbols gekennzeichnet. In der Technik werden dagegen häufiger auf die Masse bezogene, **spezifische Größen** benutzt. Oft wird auch das Volumen als Bezugsgröße benutzt, wie bei der Dichte.

(SI-)Einheiten

Im internationalen wissenschaftlichen Gebrauch wurden **Basiseinheiten** durch das *Système Internationale d’Unités* (in EU-Amtssprachen als SI abgekürzt) auf der 11. Generalkonferenz für Maß und Gewicht 1960 festgelegt und eindeutig definiert (Trapp und Wallerus, 2006). Deren Definitionen sind durch äußerst exakte physikalische Messungen gegeben.

Tab. 2.2 International anerkannte und gesetzlich vorgeschriebene Basiseinheiten des *Système Internationale d'Unités* (SI-Einheiten).

Basisgröße	Einheit	Kurzzeichen	Definition über
Länge	Meter	m	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
Masse	Kilogramm	kg	Kilogramm-Prototyp
Zeit	Sekunde	s	Strahlungsübergang in ¹³³ Cs
el. Stromstärke	Ampère	A	Kraft in einem Leitungssystem
Temperatur	Kelvin	K	1/273,16 des Tripelpunktes von Wasser
Stoffmenge	Mol	mol	12 g Masse von ¹² C
Lichtstärke	Candela	cd	Lichtquelle definierter Frequenz

In Deutschland ist das SI-System 1969 als Gesetz allgemein gültig übernommen worden, und wird von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig gepflegt (PTB, 2007). Sieben Basisgrößen und ihre Einheiten sind so definiert (Tab. 2.2). In der Physikalischen Chemie werden alle Einheiten außer dem Candela ständig benutzt. Dabei wird das Ampère nicht ganz so häufig, vorwiegend in der Elektrochemie gebraucht.

Zusätzlich wurde im SI-System ein Satz von Vorsätzen (Präfixe) definiert, die Vielfache oder Teile der Einheiten gemäß ihrer dezimalen Potenz als Faktor beschreiben (Tab. 2.3). Eine Ausnahme ist das Kilogramm, welches mit dem Präfix zusammen als Basiseinheit definiert wurde und nicht das Gramm als solches. Dennoch werden weitere Bezeichnungen wie Milli- oder Nanogramm vom Gramm abgeleitet.

Tab. 2.3 Präfixe des SI-Einheitensystems, zum einen für Vielfache und zum anderen für Bruchteile der Einheiten. Angegeben ist jeweils die Zehnerpotenz, die Bezeichnung und das jeweilige Zeichen.

Vielfache			Bruchteile		
Faktor	Name	Zeichen	Faktor	Name	Zeichen
10 ¹	Deka	da	10 ⁻¹	Dezi	d
10 ²	Hekto	h	10 ⁻²	Zenti	c
10 ³	Kilo	k	10 ⁻³	Milli	m
10 ⁶	Mega	M	10 ⁻⁶	Mikro	μ
10 ⁹	Giga	G	10 ⁻⁹	Nano	n
10 ¹²	Tera	T	10 ⁻¹²	Piko	p
10 ¹⁵	Peta	P	10 ⁻¹⁵	Femto	f
10 ¹⁸	Exa	E	10 ⁻¹⁸	Atto	a
10 ²¹	Zetta	Z	10 ⁻²¹	Zepto	z
10 ²⁴	Yotta	Y	10 ⁻²⁴	Yocto	y

Tab. 2.4 Auswahl von weiteren wichtigen Einheiten in der Physikalischen Chemie oder angrenzenden Gebieten, mit Kurzzeichen und deren Verknüpfung zu den SI-Basiseinheiten.

Größe	Einheit	Kurzzeichen	Verknüpfung
Volumen	Kubikmeter (SI-konform)	m ³	
	Liter (im Labor)	l oder L	1 L = 1 dm ³
Masse	Gramm (im Labor)	g	1 g = 10 ⁻³ kg
	atomare Masseeinheit	u	1,6605655 · 10 ⁻²⁷ kg
Kraft	Newton	N	1 N = 1 kg · ms ⁻²
Druck	Pascal (SI-konform)	Pa	1 Pa = 1 N · m ⁻²
	Bar (in Labor & Technik)	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa
	Atmosphäre ¹ (in Technik)	atm	1 atm = 101325 Pa
Arbeit/	Joule (SI-konform)	J	1 J = 1 N · m
Energie	Elektronvolt ² (in Physik)	eV	1 eV = 1,6022 · 10 ⁻¹⁹ J
	Kilokalorie ³ (bei Ernährung)	kcal	1 kcal = 4,1868 kJ
Temperatur	Grad Celsius	°C	siehe Formel 2.2

¹ 1 atm entspricht dem Luftdruck auf Höhe des Meeresspiegels

² Produkt aus Elementarladung *e* und Einheit Volt; 1 eV pro Teilchen entsprechen 96,5 kJ/mol

³ Wärmemenge zur Erwärmung von 1 kg Wasser bei 14,5 °C um 1 K



Obacht 2.1

In Chemie und Physik gibt es viele sehr große Spannbreiten für die Zahlenwerte der betrachteten Größen. Daher sind nahezu alle SI-Präfixe aus Tab. 2.3 in Nutzung. Es ist sehr sinnvoll, die gebräuchlichsten davon auswendig zu lernen und immer wieder zu üben. Ein Fehler dort kann in der Praxis großen Schaden anrichten, wenn Angaben gleich um Zehnerpotenzen falsch benutzt werden.

Weitere allgemeine und in der Chemie übliche Angaben zu Relationen, insbesondere bei Konzentrationen, die bekannt sein sollten, sind:

- Prozent (Hundertstel), Symbol %
- Promille (Tausendstel), Symbol ‰
- *Parts per Million* (Millionstel), Symbol ppm

Von den SI-Einheiten wurden einige gebräuchliche Einheiten abgeleitet, die ebenfalls gesetzlich und in Normen festgelegt sind (Tab. 2.4). Außerdem gibt es einige Einheiten, die aufgrund ihrer Praktikabilität in Wissenschaft oder Technik sehr gebräuchlich sind. So wird die Temperatur viel üblicher in °C angegeben. Für den Druck wird in Labor und Technik meist bar verwendet und gelegentlich ist noch die veraltete Einheit Atmosphäre (atm) im Gebrauch.

Tab. 2.5 International übliche Temperaturskalen und Einheiten.

Skala nach	Entstehung	Symbol	Fixpunkte
Kelvin	1848	K	absoluter Nullpunkt und Wasser-Tripelpunkt
Celsius	1742	°C	Schmelz- und Siedepunkt von Wasser
Fahrenheit	1724	°F	Körpertemperatur und Winter in Danzig

Einheiten der Temperatur

Die Temperatur ist zwar eine allgemein übliche Erscheinung, die wir direkt wahrnehmen, die aber sicherlich nur wenige wirklich verstehen. Dabei ist sie eine der wichtigsten Größen der Physikalischen Chemie. Es ist für Rechnungen in diesem Fachgebiet enorm wichtig, die thermodynamische Temperatur und damit die Kelvin-Skala (Tab. 2.2) zu benutzen. Sie ist somit eine der wichtigsten, wenn auch vielleicht eine noch ungewohnte Einheit.

Angaben in Grad Celsius können helfen, die angegebenen Temperaturen besser einschätzen zu können. Für US-Amerikaner ist dazu immer noch die Fahrenheit-Skala maßgeblich. Die drei Skalen werden in Tab. 2.5 verglichen. Zur Messung der Temperatur wird die Beobachtung genutzt, dass Stoffe ihren Zustand mit der Temperatur ändern. Üblich ist die Angabe in der Celsius-Skala, die zwei Punkte fest definiert (Fest- und Siedepunkt von Wasser bei Atmosphärendruck) und dazwischen hundert Skalenteile vorsieht (°C), in der Thermodynamik erhält diese das Symbol θ .



Satz 2.1

In der Physikalischen Chemie wird ausschließlich mit der absoluten oder thermodynamischen Temperatur T in der Einheit Kelvin (K) gerechnet, deren Nullpunkt bei $-273,15^\circ\text{C}$ liegt und die die gleiche Skaleneinteilung wie die Celsius-Skala benutzt.

$$\frac{T}{\text{K}} = \frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15$$

thermodynamische Temperatur

(2.2)



Beispiel 2.1

Aus der obigen Gleichung 2.2 lässt sich mit nur wenig Übung auf die sonst unübliche Skala umschalten. Die Werte von der Celsius-Skala werden um obige Differenz verschoben. Aus 0°C werden beispielsweise $273,15\text{ K}$ und aus 100°C werden $373,15\text{ K}$. In vielen Fällen werden die präzisen Nachkommastellen nicht mit aufgeführt; so werden zum Beispiel aus 25°C dann 298 K sowie aus 37°C entsprechend 310 K (alles recht häufig benutzte Werte). ■

2.2.2 Ausgewählte chemische Grundlagen

Chemische Mengenangaben

Eine der wichtigsten chemischen Größen ist die **Stoffmenge** n . Sie ergibt sich aus dem Verhältnis von Teilchenzahl geteilt durch die **Avogadro-Konstante** ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Diese entspricht per SI-Definition der Anzahl von ^{12}C -Atomen in exakt 12 Gramm Kohlenstoff, der dazu hypothetisch nur aus diesem Isotop bestehen soll. Dadurch werden die unvorstellbar großen Teilchenzahlen in die gut zählbare Größe **Stoffmenge** mit der Einheit Mol überführt.

$$n = \frac{N}{N_A} \quad [n] = \text{mol} \quad (2.3)$$

Die übliche Messgröße ist allerdings zunächst die Masse m , welche wiederum über die **Molmasse** (auch molare Masse) mit der Stoffmenge verknüpft ist.

$$n = \frac{m}{M} \quad [M] = \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (2.4)$$

Die Molmasse einer Verbindung wird oft auch als relative **Molmasse** M_r angegeben, die sich aus der Summe aller relativen Atommassen A_r der beteiligten Einzelbausteine ergibt. Dabei werden im meist nicht die sehr kleinen Teilchenmassen in der Einheit u angegeben, sondern die Massen für 1 mol des Teilchens oder der Verbindung. Das System ist aber so ausgestaltet, dass diese den gleichen Zahlenwert aufweisen. Für Kohlendioxid ergibt sich zum Beispiel eine Molekülmasse von 44,0 u eine Molmasse von 44,0 g/mol (einmal 12,0 und zweimal 16,0 g/mol) und für Natriumchlorid 58,5 g/mol (23,0 plus 35,5 g/mol). Die Nachkommastellen ergeben sich aus der natürlichen Isotopenzusammensetzung des jeweiligen Elementes. Ladungen müssen üblicherweise nicht berücksichtigt werden, da ein Elektron nur etwa den zehntausendsten Teil der Masse eines Protons oder Neutrons (jeweils etwa 1 u bzw. 1 g/mol) ausmacht. Somit wirkt sich dies erst in der dritten Nachkommastelle der Molmasse aus. So präzise wird nur in der Massenspektrometrie gemessen und gerechnet.

Lösungen und Konzentrationen

Häufig werden Stoffgemische behandelt, insbesondere homogene flüssige Lösungen. Diese sind sehr oft Lösungen in Wasser, weswegen hier ein eigenes Symbol für diesen Zustand eingeführt wurde: „(aq)“. Dabei lösen sich vor allem polare sowie in Ionen trennbare (dissoziierbare) Stoffe (auch Elektrolyte genannt) in Wasser. Das allgemeine Symbol für Lösungen „(solv)“ (für lateinisch gelöst: *solvasi*ert) ist außerhalb der Chemie eher selten in Gebrauch.

Für Lösungen wird der Gehalt einer Komponente in Labor und Technik in unterschiedlichen Konzentrationsangaben (Tab. 2.6) angegeben. In der Technik wird die Masse bevorzugt, in der Chemie dagegen die Stoffmenge. In diesem Buch werden später in Abschnitt 4.3.1 der relative Stoffmengenanteil (Molenbruch) und die real wirksame Aktivität als wichtige weitere Konzentrationsangaben der Physikalischen Chemie hinzukommen.

Tab. 2.6 Allgemein übliche Konzentrationsangaben für den Gehalt einer Komponente (Index "K") in flüssiger Lösung (Index "L") sowie Definition und Einheiten.

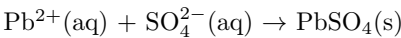
Größe	Symbol	Definition	SI-Einh.	übliche Einh.
Stoffmengenkonzentration	c	$c_K = n_K/V_L$	mol/m^3	mol/L
Massenkonzentration	γ	$\gamma_K = m_K/V_L$	kg/m^3	g/L
Gewichtsanteil ¹	w	$w_K = m_K/m_L$	1	% oder Gew.-%
Volumenanteil ²	ϕ	$\phi_K = V_K/V_{\text{ges}}$	1	Vol.-%

¹ International mit Einheit wt. % (engl. *weight*)

² Achtung: V_{ges} ist nicht einheitlich festgelegt (V_L der Lösung bzw. Summe aller Ausgangsvolumina), weswegen die Einheit Vol.-% mit Vorsicht bzw. eindeutiger Erläuterung genutzt werden sollte.

Reaktionsgleichungen

Die Schreibweise von Reaktionsgleichungen ist eng angelehnt an die von mathematischen Gleichungen, allerdings ändert sich die chemische Zusammensetzung. Dafür steht der Reaktionspfeil, wie zum Beispiel in



Demnach sollen beide Seiten der Gleichung äquivalent sein. Die chemische Struktur wird durch die Angabe der Verbindungen und deren Ladung angegeben. Oft werden sinnvollerweise die chemischen (Aggregat-)Zustände in Klammern ergänzt (Symbole der Aggregatzustände, siehe Tabelle 2.8). Einfache Beispiele wurden auch schon in Abschnitt 1.2 genannt.



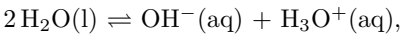
Satz 2.2

In Reaktionsgleichungen steht auf beiden Seiten des Reaktionspfeils das chemisch Gleiche. Das heißt:

- *Gleiche Masse, also Anzahl von Teilchen (zumeist Elementbausteine/Atome)*
- *Gleiche Summe der Ladungen (wie auch der Oxidationszahlen)*

Gleichgewichtsreaktionen

Läuft eine Reaktion nicht vollständig ab, wird von einer Gleichgewichtsreaktion gesprochen, sie wird durch Doppelpfeile symbolisiert. Eine Schreibweise wie die folgende:



symbolisiert, dass diese Reaktion nur zu einem Bruchteil abläuft. Dieser wird manchmal qualitativ dadurch angegeben, dass der Hin- oder Rückpfeil stärker betont wird. Exakter ist die Angabe einer Gleichgewichtskonstanten. Ist sie vom Zahlenwert her sehr klein, wie die für die oben genannte Eigendissoziation von Wasser ($K_W=10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, für 25 °C), so liegt das Gleichgewicht auf der Eduktseite. Die Konzentration der beiden Ionen in reinem Wasser kann daraus berechnet werden, da sich aus der Stöchiometrie der

Reaktionsgleichung ergibt, dass beide Komponenten im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Damit ist $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$ (für reines Wasser bei 25 °C).

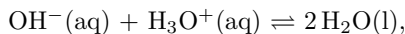
Die großen Spannbreiten von Konzentrationen und Gleichgewichtskonzentrationen in der Chemie werden durch die SI-Präfixe in Tab. 2.3 oder sonst oft logarithmisch angegeben. Dabei ist der dekadische Logarithmus (zur Basis zehn) bevorzugt, weil er sich gut im Kopf (oder auf dem Papier) abschätzen lässt. Da Konzentrationen fast immer Werte kleiner eins haben, wird der negative dekadische Logarithmus gebildet, wie zum Beispiel vom pH-Wert bekannt. Hier angegeben für reines Wasser und neutrale Lösungen:

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1 \text{ mol/L}}\right) = -\lg(10^{-7}) = 7 \quad (\text{für neutrale Lösungen bei } 25^\circ\text{C})$$

Der pH-Wert ist also wie bekannt gleich sieben. Möglicherweise ungewohnt ist die Division durch die Einheit, was allerdings mathematisch zwingend erforderlich ist, da Logarithmen nur von Zahlen, aber niemals von Einheiten gebildet werden können. Analog kann dann auch der $\text{p}K_{\text{W}}$ -Wert mit 14 angegeben werden, wenn zuvor durch das Quadrat der Konzentrationseinheit geteilt wurde. Mit den Logarithmenregeln (siehe auch Gleichung A.4 im Anhang) ergibt sich dann auch der pOH-Wert als

$$c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{W}}}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \\ \text{pOH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{pH} = 14 - \text{pH} \quad (\text{für } 25^\circ\text{C})$$

Kehrt man die obige Reaktionsgleichung der Eigendissoziation in die Neutralisation um:



dann ergibt sich für die zugehörige Gleichgewichtskonstante K_{N} exakt der Kehrwert ($K_{\text{N}} = K_{\text{W}}^{-1} = 10^{14} \text{ L}^2/\text{mol}^2$), weil Edukte und Produkte die Seiten getauscht haben. Die beiden Ionen reagieren im Gleichgewicht also praktisch vollständig zu Wasser; und weil das auch noch sehr schnell geschieht, wird es bei Titrationsen im Labor genutzt.

In der Allgemeinen Chemie werden diese Beziehungen und die Aufstellung von Gleichgewichtskonstanten anhand von Regeln geübt, die auch hier sinnvoll sind. Wir werden diesen Regeln aber ein deutlich tieferes Verständnis hinzufügen, was allerdings noch eine gute Strecke Lernaufwand mit sich bringt. Dafür verspreche ich ein ganz anderes Verständnis und viel breitere Anwendungsmöglichkeiten, wenn wir im Abschnitt 4.5 angekommen sind.

Chemische Bindungen und Aggregatzustände

Die Chemie beschäftigt sich vor allem mit der Beschreibung von Stoffen und deren Umwandlungen. Verantwortlich für den Zusammenhalt von Atomen, Molekülen oder Ionen sind deren Elektronenhüllen und Ladungen. Diese können rein elektrostatisch oder quantenmechanisch wechselwirken. Daraus ergeben sich unterschiedliche Bindungsarten, die sich hinsichtlich Stärke und Reichweite unterscheiden. Die Wichtigsten sind in Tabelle 2.7 aufgelistet.

Tab. 2.7 Wichtigste chemische Bindungsarten bzw. Anziehungskräfte, die innerhalb von Stoffen den Zusammenhalt gewährleisten oder zwischen unterschiedlichen Teilchen.

Art der Wechselwirkung	Anziehung	Reichweite	Beispiel
Ionenbindung	stark	groß	NaCl(s)
kovalente Bindung	stark	sehr klein	C-H-Bind.
Metallbindung	stark	mittel	Ag(s) und (l)
H-Brücke	mittel	sehr klein	H ₂ O(l) und (s)
Dipol-Ladung	mittel	rel. groß	Na ⁺ (aq)
Dipol-Dipol	schwach	mittel	CO ₂ (s)
induzierte Dipole	sehr schwach	klein	N ₂ (l)

Im weiteren Verlauf des Buches soll es möglich werden, die Stabilität von Bindungen oder Verbindungen nicht nur qualitativ sondern auch mit Zahlenwerten zu verbinden. Ihnen bereits bekannt sind allerdings sicher die drei wichtigsten **Aggregatzustände** fest, flüssig und gasförmig. Ihr Auftreten hängt ab von der Stärke der Anziehungskräfte zwischen Teilchen und der notwendigen Anordnung. Außerdem können sich diese bei Änderung der Temperatur oder Zusammensetzung ändern (z. B. Verdampfung, Kristallisation).

Anhand der unterschiedlichen Eigenschaften lassen sich die Zustände gemäß Tabelle Tab. 2.8 einteilen in **Fluide** (lateinisch: flüssig, fließend; leicht beweglich, daher "pumpbar"; demnach alle Flüssigkeiten und Gase) oder andererseits **kondensierte Phasen** (lateinisch: verdichtet; von hoher Dichte; also alle Festkörper und Flüssigkeiten). In der Mitte stehen die Flüssigkeiten, die sowohl Fluide als auch kondensiert sind. Ihre Eigenschaften sind daher ambivalent und lassen sich auch am schwersten theoretisch beschreiben.

Für Festkörper gibt es sehr viele komplexe Anordnungen, die meist mit berücksichtigt werden müssen (Ausnahme: Metalle). Am einfachsten ist der gasförmige Zustand, in dem die Anordnung der Teilchen keine Rolle spielt und die Anziehungskräfte zwar innerhalb der Teilchen wirken, aber kaum zwischen ihnen. Deswegen sind Gase das einfachste und beliebteste Modellsystem, um sich der Physikalischen Chemie anzunähern. Zudem wurden diese historisch auch als erstes recht gut beschrieben.

Dichte von Stoffen

Der auffälligste Unterschied zwischen Gasen und den kondensierten Aggregatzuständen ist deren geringe Dichte beziehungsweise großes Volumen. Um hier eine gewisse Vorstellung zu bekommen, sollen zunächst noch einige bekannte oder hilfreiche Dichten in Tabelle 2.9 betrachtet werden.

Es fällt auf, dass einige kondensierte Stoffe erhebliche Dichten erreichen. Als Kind habe ich irgendwann einen mit Wasser gefüllten 10-L-Eimer ohne Weiteres anheben können. Es ist kaum vorstellbar, dass ein 10-L-Eimer mit Osmium deutlich über 200 kg wiegen würde. Selbst Quecksilber wäre mit 136 kg kaum von der Stelle zu bewegen. Aus der Tabelle ist bei näherer Betrachtung erkennbar, dass zwei Ursachen für hohe Dichten verantwort-

Tab. 2.8 Einige Eigenschaften der Aggregatzustände, in denen Stoffe auftreten können sowie die sich daraus ergebende Aufteilung in Fluide bzw. kondensierte Phasen. Flüssigkeiten gehören in beide Kategorien. Deren Symbole sollten in internationaler Anlehnung möglichst nicht gemäß deutschen Abkürzungen benutzt werden.

Eigenschaft	fest	flüssig	gasförmig
Symbol; engl. Bez.	(s); <i>solid</i>	(l); <i>liquid</i>	(g); <i>gaseous</i>
sprachl. Herkunft	lat. <i>solidus</i>	lat. <i>liquidus</i>	griech. <i>chaos</i>
Volumen	klein	klein	groß
Dichte	hoch	hoch	gering
formstabil	ja	nein	nein
Festigkeit	hoch	gering	sehr gering
Fluid	nein	ja	ja
kondensiert	ja	ja	nein

lich sind. Die molaren Konzentrationen stehen für Packungsdichten der Formeleinheiten, sind diese hoch, ist auch die Dichte hoch. Hohe Packungsdichten werden bei Metallen (z. B. Eisen) und kovalenten Netzwerken (z. B. Graphit) erreicht. Der zweite Aspekt sind möglichst hohe Kernmassen der beteiligten Atome (z. B. Quecksilber). Treten beide diese Aspekte kombiniert auf, ergibt sich eine hohe Dichte. Fast alle organisch-/biochemischen Moleküle beinhalten ausschließlich leichte Kerne, somit sind deren Dichten auch im festen und flüssigen Zustand eher niedrig.

Ein gewaltiger Sprung ergibt sich unter Normalbedingungen von 0 °C und Atmosphärendruck für den Wechsel in den gasförmigen Aggregatzustand. Im Mittel sinkt die Dichte um etwa drei Zehnerpotenzen, Stoffe mit Dichten im Bereich von 0,01 bis 0,5 kg/L gibt es bei 0 °C und Atmosphärendruck nicht. Weiterhin interessant ist bei den Gasen, dass die Konzentration und damit die Teilchendichte in diesen Stoffen nahezu identisch ist, obwohl sich diese chemisch deutlich unterscheiden (He: Atom; Luft: unpolare zweiatomige Moleküle; CO₂: lineares Molekül mit symmetrischen Dipolen; SF₆: großes, oktaedrisches Molekül). Hier deutet sich das Avogadro'sche Gesetz an, dass im nächsten Abschnitt eingehender behandelt wird. Allerdings muss zum Beispiel die Temperatur mit berücksichtigt werden, dann ergeben sich andere Teilchendichten (siehe Wasserdampf).

Als Fazit ergibt sich, dass alle kondensierte Stoffe, nämlich alle Festkörper und Flüssigkeiten zwar anschaulich erscheinen, aber viel theoretisches Verständnis abverlangen. Die unsichtbaren Gase sind zwar in der Vorstellung schwieriger, aber viel leichter, sogar weitgehend unabhängig von der dahinterliegenden Chemie zu verstehen.

2.3 Gaseigenschaften und Ideale Gasgleichung

Am einfachsten und einheitlichsten ließen sich Gase historisch schon relativ früh beschreiben. Der gasförmige Zustand, in dem die Anordnung der Teilchen keine Rolle spielt ist

Tab. 2.9 Dichte von Stoffen der drei Aggregatzustände, die den möglichen Bereich weit abdecken. Wenn nicht anders angegeben, bei Normalbedingungen von 0 °C und Atmosphärendruck bestimmt. Zusätzlich ist die Formeldichte (oder chemisch: Konzentration) angegeben. Die Daten wurden auf das vertrautere Volumenmaß von einem Liter bezogen (entwickelt nach Tipler und Mosca, 2009, S. 494) sowie Daten aus Holleman et al. (2007); AIR LIQUIDE Deutschland GmbH (2007).

Stoff	Formel	Zustand	Dichte kg/L	Konzentration mol/L
Osmium	Os	(s)	22,6	119
Quecksilber	Hg	(l)	13,6	68
Blei	Pb	(s)	11,3	55
Eisen	Fe	(s)	8,0	143
Aluminium	Al	(s)	2,71	100
α -Quarz	SiO ₂	(s)	2,65	44
Gesteine (Silikate)	divers	(s)	$\approx 2,5$	
Graphit	C	(s)	2,26	188
Kochsalz	NaCl	(s)	2,16	37
Knochen	divers	(s)	1,9	
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	(s)	1,56	8,7
Wasser (4 °C)	H ₂ O	(l)	1,00	55,5
Wassereis (0 °C)	H ₂ O	(s)	0,92	51
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	(l)	0,81	18
Eichenholz	divers	(s)	0,7	
Schwefelhexafluorid	SF ₆	(g)	$6,63 \cdot 10^{-3}$	0,045
Kohlendioxid	CO ₂	(g)	$1,98 \cdot 10^{-3}$	0,045
Luft	–	(g)	$1,29 \cdot 10^{-3}$	0,045
Wasserdampf (100 °C)	H ₂ O	(g)	$0,60 \cdot 10^{-3}$	0,033
Helium	He	(g)	$0,18 \cdot 10^{-3}$	0,045
Wasserstoff	H ₂	(g)	$0,09 \cdot 10^{-3}$	0,045

nach wie vor das einfachste und beliebteste Modellsystem, um sich der Physikalischen Chemie anzunähern. Allen Gasen gemeinsam ist deren geringe Dichte, weswegen Sie als Stoff lange nicht richtig wahrgenommen wurden (vgl. Tab. 2.9). Nach deren Entdeckung waren die Untersuchungen und Experimente umso intensiver.

Tatsächlich haben Experimente mit Gasen den Grundstein für dieses Fachgebiet gelegt (siehe Tab. A.7). Teilweise wird das Thema Gase deswegen sogar ein wenig überstrapaziert, denn gerade in den biologienahen Disziplinen spielt es eine viel unwichtigere Rolle als in der chemischen Technik. In diesem Buch dienen die Gase vor allem dem didaktischen Ziel, einen ersten Einstieg in die Denkweise der Physikalischen Chemie zu ermöglichen. Dazu und später als einfaches Modellsystem zum Üben eignen sich ihre Eigenschaften hervorragend.

Tab. 2.10 Einige Gase, die technisch oder im Labor häufig Verwendung finden (alphabetisch).

Gas	Formel	Verwendungen
Ethin („Acetylen“)	C_2H_2	Brenngas beim Schweißen
Argon	Ar	Schutzgas beim Schweißen, Metallherstellung
Helium	He	Laborgas, z. B. Gaschromatographie
Kohlendioxid	CO_2	Getränke, Löschmittel
Luft	–	Verbrennungen, Pressluft, biotechnol. Fermentationen
Methan	CH_4	Hauptbestandteil in Erdgas
Propan	C_3H_8	Camping-Gas, Brenner-Kartuschen
Sauerstoff	O_2	Verbrennung, Beatmung
Stickstoff	N_2	Schutzgas, Trocknung

Anhand der Beschreibung von Gasen lässt sich auch gut die Vernetzung von Physik und Chemie erkennen. Dabei werden grundlegende physikochemische Vorgehensweisen beispielhaft aufgezeigt, wie mathematische und theoretische Modellierungen. Mit dem Grundwissen zu Gasen, können später dann einige Erkenntnisse der Thermodynamik beispielhaft erläutert oder überprüft werden. In diesem Kapitel können aber auch schon einige wichtige Anwendungen erarbeitet werden.

2.3.1 Physikochemische Eigenschaften von Gasen

Beispiele für Gase

Das anschaulichste Beispielsystem ist seit je her die Luft, die uns umgibt. Außerdem gibt es einige Gase, die in Labor und Technik sehr häufig Verwendung finden. Deswegen lohnt es sich in jedem Fall etwas mehr von ihnen zu wissen. Einige Gase, deren Verwendung recht üblich ist, werden in der Tabelle 2.10 benannt. Die Luft der Atmosphäre ist für jeden von uns alltäglich vorhanden und lebensnotwendig. Dennoch wird sie meist erst dann wahrgenommen, wenn sie ausgeht, verunreinigt oder chemisch verändert ist. Ihre Hauptkomponenten Stickstoff (etwa vier Fünftel) und Sauerstoff (ein Fünftel) sind wahrscheinlich gut bekannt. Mittlerweile ist durch den Klimawandel sogar der Gehalt von Kohlendioxid bekannt (etwa 0,04 Vol.-%). Zusätzlich gibt es einige weitere Stoffe, die weniger bekannt sind, eine genauere normale Zusammensetzung wird später in Tabelle 4.4 noch angegeben.

Prototyp für Gase sind die Edelgase wie Helium und Argon; sie haben bereits als Atome eine ideale Elektronenhülle und gehen keine Bindungen ein. Typisch für alle anderen Gase ist ihr molekularer Aufbau. Zum Beispiel Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Methan bestehen aus Molekülen definierter Zusammensetzung (siehe Tab. 2.10). Die einzelnen Teilchen werden dabei durch die sehr starke kovalente Bindung zusammengehalten. Bei Gasen sind die atomaren Bausteine dann so günstig bezüglich der Elektronenhülle zusammengesetzt, dass weitere Interaktionen mit anderen Teilchen nicht mehr nötig sind.

Deswegen werden diese schon bei sehr niedrigen Temperaturen, weit unter 0 °C, gasförmig und kondensieren nur bei sehr tiefen Temperaturen (zum Beispiel Kohlendioxid-Eis in der Polarregion auf dem Planeten Mars¹). Entgegen den hohen intramolekularen Kräften innerhalb der Moleküle wirken zwischen ihnen (intermolekular) kaum Kräfte und die Moleküle bewegen sich frei im Raum. Da sie unvorstellbar klein sind, bemerken wir auch nichts weiter, obwohl wir in jeder Sekunde zahlreiche Zusammenstöße mit Gasmolekülen haben.

Druck von Gasen und Luftdruck

Die Zusammenstöße von Gasmolekülen mit der festen oder flüssigen Umgebung sind die molekulare Ursache für den dadurch ausgeübten Druck. Allgemein am bekanntesten dürfte der Luftdruck sein, der jeden Tag in Wettervorhersagen angegeben wird. Die Moleküle sind zwar klein und haben in Luft eine relativ geringe Dichte, dafür ragt die Atmosphäre der Erde viele Hundert Kilometer in die Höhe. Dadurch ergibt sich eine Gewichtskraft, die erstaunlicherweise etwa genauso groß ist, wie die einer Wassersäule von 10 m Höhe (Definition der Einheit bar). Der Druck lässt sich als Gewichtskraft einer Flüssigkeitssäule mit bekannter Dichte ρ und einer definierten Höhe h ausdrücken (dabei muss noch die Erdbeschleunigungskonstante $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ bekannt sein).

$$p(\text{Fluidsäule}) = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.5)$$

Der Druck einer gegebenen Gasmenge ist eine wichtige Größe bei vielen Anwendungen in Chemie, Physik und Meteorologie oder in Medizin und Technik. Aus diesem Grund gibt es mehrere unterschiedliche Einheiten diese Größe abzubilden. Für Messungen wurde lange Zeit eine Flüssigkeitssäule hoher Dichte benutzt und zwar Quecksilber (mit $\rho = 13,6 \text{ g/mL}$). Für den Luftdruck reichten damit 76 cm oder 760 mm aus. Daraus ist die alte, teilweise in der Medizin für den Blutdruck noch anzutreffende Einheit Torr entstanden. Der Luftdruck von 760 Torr wirkt aber nur auf Meereshöhe, da dort die maximal mögliche Luftsäule über einem steht. Auf höher gelegenen Punkten der Erde ist der genaue Luftdruck aber niedriger. So hat zum Beispiel Alexander von Humboldt auf seinen Reisen durch Süd- und Mittelamerika die Höhe über dem Meeresspiegel mittels Druckmessungen bestimmt und konnte so schon recht genau einige Gipfel der Anden vermessen.

Barometrische Höhenformel

Die Luft wird in der Höhe immer „dünnere“, was heißt, dass ihre Dichte abnimmt. Es lässt sich zeigen, dass diese Abnahme nicht linear sondern exponentiell mit der Höhe über dem Meeresspiegel (Normalhöhennull, NHN) abnimmt (siehe zum Beispiel

¹Näheres z. B. unter <http://www.scinexx.de/wissen-aktuell-12944-2011-02-04.html>

Tab. 2.11 Unterschiedliche Einheiten für den Druck, die neben der SI-Einheit Pa häufiger Verwendung finden.

Einheit	Symbol	in Pa	Herkunft	Verwendungen
Pascal	Pa	1	abgeleitet aus SI	Berechnungen
Bar	bar	10 ⁵	10 m H ₂ O(l)-Säule	(Wasser-)Technik
Atmosphäre	atm	101325	Luft-Säule über NHN	(Gas-)Technik
Torr	Torr	133,3	1 mm Hg(l)-Säule	Medizin (Blutdruck)
Pounds per square inch	psi	6895	amerikan. Maße pound und inch	Geräte aus USA z. B. in HPLC

Tipler und Mosca, 2009, S. 502). Die Abschätzung der immer geringer werdenden Dichte in der Atmosphäre führt zu der barometrischen Höhenformel, die die Höhe des ausgewählten Ortes über dem Normalhöhennull mit dem zugehörigen Luftdruck verknüpft.

mit
$$p(\text{Luft}) = p_0 \cdot \exp \left[-\frac{\rho_0 \cdot g \cdot h}{p_0} \right] \tag{2.6}$$

folgt
$$p(\text{Luft}) = 1013,25 \text{ mbar} \cdot \exp \left[-\frac{1,29 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot h}{1013,25 \text{ mbar}} \right] \tag{2.7}$$

oder
$$p(\text{Luft}) = 101325 \text{ Pa} \cdot \exp \left[\frac{-h}{7,9 \text{ km}} \right] \tag{2.8}$$

Demnach halbiert sich der Druck in etwa 5,5 km Höhe über NHN. Insofern geben alle Barometer und Wettervorhersagen falsche Werte an, wenn nicht von Orten auf Meereshöhe (mit 1013 mbar Normaldruck) gesprochen wird. Diese „Fälschung“ wird bewusst eingesetzt, um relativ Drücke zu vergleichen. Sie fällt dem Normalbürger eigentlich nicht auf, verwirrt aber beim physikalischen Verständnis.

Die physikalische Definition des Drucks ist die einwirkende Kraft F auf eine Fläche A .

$$p = F/A \tag{2.9}$$

Die entsprechenden SI-Einheit für den Druck ist somit $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$. Wir hatten bereits in Gleichung 2.5 die Gewichtskraft einer Fluidsäule auf eine gegebene Fläche eingesetzt. Die Fläche kürzt sich, da die Gewichtskraft der Säule proportional zu deren Grundfläche ist. Hieraus ergaben sich die alten Einheiten Torr und bar. Weiterhin wird über den Luftdruck auf Meereshöhe die alte Einheit Atmosphäre (atm) festgelegt. Da alle diese Einheiten nebeneinander in der Praxis ihre Berechtigung haben und daher weiterhin benutzt werden, soll Tabelle 2.11 die Zusammenhänge zwischen ihnen nochmals verdeutlichen.

Druck und Volumen als Zustandsgrößen

Genauer betrachtet ist die barometrische Höhenformel gemäß Gleichung 2.8 nur eine gute Näherung für den Luftdruck in großen Höhen. Vernachlässigt wurde nämlich die mit der Höhe sich ändernde Temperatur. Dadurch variiert die Dichte der Luft, was bei genauerer Betrachtung mit berücksichtigt werden kann. Der Druck eines Gases ist allgemein abhängig von der Stoffmenge sowie von Volumen und Temperatur.

$$p = f(n, V, T) \quad (2.10)$$

Eine Zustandsgleichung mit drei Variablen ist unhandlich, weswegen meist das molare Volumen V_m als spezifische Größe aus Volumen und Stoffmenge als Variable benutzt wird:

$$p = f(V_m, T) \quad (2.11)$$

Damit kann der Zustand eines Gases in einem dreidimensionalen Diagramm wiedergegeben werden. Reduziert man weiter und betrachtet die Zustände bei konstanter Temperatur bzw. Molvolumen, ist ein zweidimensionales Diagramm ausreichend.

$$p = f(V_m) \quad \text{bei } T = \text{const, d.h. isotherm} \quad (2.12)$$

$$\text{oder } p = f(T) \quad \text{bei } V_m = \text{const, d.h. isochor} \quad (2.13)$$

Zusätzlich gäbe es noch die Möglichkeit $p = \text{const}$ (isobar) zu betrachten. Dieser Fall ist mit den anderen beiden aufgrund der Abhängigkeiten untereinander aber schon festgelegt. Allgemein gilt, dass für ein beliebiges System zwei Zustandsvariablen, bei Mischungen ergänzt um Angaben zur Zusammensetzung, ausreichen, um das System im Gleichgewicht festzulegen (später benannt als Gibbsche Phasenregel, Gl.4.1).

Volumenarbeit

Gase sind zwar so leicht beweglich, dass anscheinend kein Widerstand vorhanden ist. Sicher haben viele aber schon einmal versucht, den Stempel einer leeren verschlossenen Spritze zu drücken oder eine große Tür zu schließen. Dabei ergeben sich merkliche Widerstände. Die Verdichtung von Luft und anderen Gasen erfordert also Krafteinsatz.

Arbeit W ist aus der Physik definiert als das skalare Produkt der Vektoren von Kraft \vec{F} und Kraftweg \vec{s} . Sind beide Vektoren gleich gerichtet vereinfacht sich der Fall und es ergibt sich:

$$W = \int F \cdot ds \quad (2.14)$$

Um das Volumen eines Gases zu ändern, muss sogenannte Volumenarbeit aufgewendet werden. Ein Gas kann auch selber Volumenarbeit leisten, indem es sich ausdehnt. Dazu stellen wir uns eine fiktive Modellapparatur vor. Gas soll sich in einem Zylinder mit einem reibungsfrei beweglichen Stempel der Fläche A befinden. Wenn sich das Gas ausdehnt, so muss eine dem äußeren Druck p_a entsprechende Kraft aufgewandt werden.

$$p_a = \frac{F}{A} \quad \text{also} \quad F = p_a \cdot A \quad (2.15)$$

Die Strecke, um die der Stempel gehoben wird, ist in ihrer Richtung der Kraft entgegengesetzt und ihr Betrag ergibt sich aus der Volumenänderung des Gases, geteilt durch die Stempelfläche A .

$$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_a \cdot A \frac{dV}{A} = - \int_{V_1}^{V_2} p_a \cdot dV \quad (2.16)$$

Wenn eine definierte Gasmenge als System festgelegt wurde und bei Ausdehnung Energie an die Umgebung abgibt, ist die Volumenarbeit damit definitionsgemäß negativ. Der Betrag der Volumenarbeit ergibt sich damit grafisch aus der Fläche in einem p, V -Diagramm im betrachteten Volumen-Intervall. Anwendungen dazu folgen nach der ausführlichen Beschreibung von Gaseigenschaften im Abschnitt 3.2.4.

2.3.2 Modellsystem vom idealen Gas

Das ideale Gasgesetz ist eine Näherung, aber eine, die sich sehr oft in der Praxis bewährt. Die Abschätzungen damit reichen für viele Anwendungen aus oder erlauben zumindest eine erste Orientierung. Es vereinheitlicht das Verhalten von Gasen unabhängig von deren chemischen Aufbau. Es kann damit sogar für Gasgemische, unabhängig von deren Zusammensetzung, benutzt werden. Daher ist es auch sehr gut für die Beschreibung insbesondere von Luft geeignet. Im folgenden Abschnitt 2.4 wird dann auf die Näherungen und Einschränkungen näher eingegangen, die dabei gemacht werden.

Historische Entstehung

Für isotherme Bedingungen haben Boyle und Marriotte im 17. Jh. durch Experimente folgenden Zusammenhang zwischen Druck und Volumen ermittelt:

$$p \cdot V = \text{const} \quad (2.17)$$

Die Isobaren von Gasen wurden von Gay-Lussac untersucht und er fand folgende Gesetzmäßigkeit für das Gasvolumen in Relation zum Volumen bei 0°C :

$$V_m(\theta) = V_m(0^\circ\text{C}) \cdot \left(1 + \frac{\theta}{273,15^\circ\text{C}}\right) \quad (2.18)$$

Diese Gleichung wird in Abb. 2.1 veranschaulicht. Außerdem zeigt sich, dass die Änderung mit der Temperatur nur bis zu einer minimalen Grenze sinnvoll ist, da sonst das molare Volumen negative Werte annimmt. Damit wurde das erste Mal ein absoluter Nullpunkt für die Temperatur vorhergesehen.

Diese Erkenntnis legte den Grundstein zur Einrichtung der Kelvin-Skala, wie sie im Abschnitt 2.2.1 bereits erläutert wurde. Man kann die obige Formel dann entsprechend geändert darstellen.

$$V_m(T) = V_m(0^\circ\text{C}) \cdot \frac{T}{273,15\text{ K}} \quad (2.19)$$

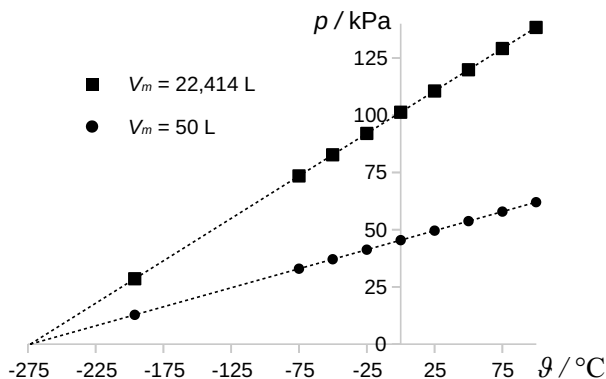


Abb. 2.1 Zwei Isochoren für das ideale Gas im Diagramm Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. Das ideale Verhalten zeigt sich an der Lage der Punkte auf einer Geraden. Beide Geraden schneiden die Abzisse bei $-273,15^\circ\text{C}$, dem dadurch entdeckten absoluten Nullpunkt von $T = 0 \text{ K}$. Die Isochore bei $22,414 \text{ L}$ entspricht den Normbedingungen, weswegen sie bei 0°C genau bei 100 kPa oder 1 bar die Ordinate trifft (vgl. Tab. 2.12).

Demnach ist das Molvolumen direkt proportional zur thermodynamischen Temperatur (in K). Erst im Jahre 1811 führten weitere Untersuchungen von Avogadro zur letzten entscheidenden Komponente. Er entwickelte die Hypothese, dass sich in einem bestimmten Volumen immer die gleiche Anzahl an Gasteilchen findet, was unabhängig von der Masse der Atome und der Größe der Moleküle der Fall sein sollte (**Gesetz von Avogadro**). Damit konnte er Messungen erklären, die bei Reaktionen gasförmiger Stoffe ganzzahlige Volumenverhältnisse der beteiligten Stoffe ergaben. Eine erstaunliche Entdeckung für die damalige Zeit, die unsere heutigen Vorstellungen von Molekülen erst geprägt hat. Nicht umsonst wurde nach ihm die Avogadro-Konstante N_A benannt. 1865 gelang es dann dem österreichischen Physikochemiker Loschmidt erstmals, die Größe von Molekülen größenordnungsmäßig abzuschätzen, womit die Zahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter Luft (Loschmidtsche Zahl) bestimmt werden konnte. Die genannten Gesetzmäßigkeiten nach Boyle und Marriotte sowie Gay-Lussac, zusammen mit dem Gesetz von Avogadro, lassen sich in das **ideale Gasgesetz** als wichtigste allgemeine Zustandsgleichung für Gase verschmelzen.

$$\frac{p_1 \cdot V_{m1}}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_{m2}}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{pV_m}{T} = \text{const} \quad (2.20)$$

Das ideale Gasgesetz

Die historisch entwickelte Konstante, die die Gaseigenschaften verknüpft, wurde als **allgemeine Gaskonstante** mit R bezeichnet und mit $8,314 \text{ J}/(\text{K mol})$ ermittelt. Die übliche Schreibweise lautet dann wie folgt:

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

ideales Gasgesetz (2.21)

**Anwendungsübung 2.1**

Benutzen Sie das Ideale Gasgesetz. Achten Sie dabei sorgfältig auf die Benutzung der richtigen Einheiten beziehungsweise Umformungen!

a) Schätzen Sie die Stoffmenge in einer vollgefüllten handelsüblichen Stahlflasche mit Stickstoff ab. Diese hat ein inneres Volumen von 20 L und wird bezogen auf die Normtemperatur von 15 °C bis zu einem Druck von 200 bar gefüllt.

b) Welches Volumen ergibt sich damit außerhalb der Flasche bei einem Luftdruck von 1 bar, wenn die Temperatur 25 °C beträgt? Wie lange könnten Sie damit also ein ESI-Massenspektrometer betreiben, das einen Volumenstrom von 10 L/min benötigt?

In der Chemie wird üblicherweise das Volumen auf ein Mol bezogen. Dieses Molvolumen kann für das Modell des idealen Gases in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet werden. Viele erinnern sich noch an die 22,414 L/mol, die in der Schule gelernt wurden oder wissen, dass dies als Konstante in ihrem Taschenrechner hinterlegt ist. Leider wissen wenige auch noch die zugehörigen Angaben der Zustandsvariablen. Dieser Wert gilt nämlich nur für 0 °C und einem Druck von einer Atmosphäre also 101325 Pa. Dieser sogenannte **Normzustand** (aus der deutschen DIN 1343) liegt aber vor allem im Winter am Strand vor, aber nicht gerade im Labor. Deswegen wäre es fast besser, einen anderen Wert zu lernen oder gleich eine umgeformte Variante des Idealen Gasgesetzes, mit dem beliebige Werte berechnet werden können und zwar gemäß

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} \quad (2.22)$$

In Tabelle 2.12 werden einige weitere übliche oder praxisnahe Angaben zu Molvolumina bei entsprechenden Drücken und Temperaturen zur Orientierung angegeben. Das Molvolumen liegt also für übliche Bedingungen in Labor und Technik etwa zwischen 22 und 26 L/mol. Für extreme Temperaturen oder Drücke können sich diese Werte deutlicher verändern (siehe Angaben für Zugspitze in Tab. 2.12 oder rechnen Sie selbst).

Um das Ideale Gasgesetz grafisch abzubilden, liegen in Gl. 2.21 eigentlich zu viele Variablen vor. Der Druck wäre demnach abhängig von n , T und V ; R ist ja eine Konstante. Teilweise werden dreidimensionale Grafiken gezeigt, aber unser Gehirn ist nur für zweidimensionale Bilder trainiert (auch wenn es 3D-Bilder rekonstruieren kann). Deshalb werden in der Physikalischen Chemie wie in der Physik überwiegend zweidimensionale Diagramme gezeigt (wie in Abb. 2.1). Besonders wichtig ist das Verhalten des Drucks in Abhängigkeit vom Volumen, es hat die Form einer Hyperbel, wie in Abb. 2.2 zu sehen ist. Sehr kleine Volumina werden bei hohen Drücken erreicht und umgekehrt. Eigentlich würde man hier vom Gefühl eher ein $V_m(p)$ -Diagramm erwarten. Die Achsen sind aber bewusst so gewählt, weil die Fläche in diesem Diagramm direkt ein Maß für die Volumenarbeit ist (Integration gemäß Gl. 2.16). Später werden noch modifizierte Diagramme dieser Art folgen.

Tab. 2.12 Molvolumina von Gasen für verschiedene Kombinationen von Temperatur T und Druck p gemäß dem Idealen Gasgesetz (nach Gl. 2.22). Ausgewählt wurden wichtige fest definierte Zustände und einige beispielhafte weitere Bedingungen.

θ in °C	T in K	p in hPa	V_m in L/mol	Zustandsdefinitionen (oder Beispielbedingungen)
Definierte Zustände				
0	273,15	1013,25	22,41	„Normzustand“ der dt. DIN 1343
25	298,15	1000,00	24,79	„thermodyn. Standardzustand“ (Abschn. 3.3.3)
15	288,15	1000,00	23,96	„Bezugszustand“ der Gase-Industrie
Zusätzliche Beispiele				
20	293,15	960	25,4	Mittelwert in meinem Labor (495 m ü. NHN)
2,9	276,05	870	26,4	Jahresmittel auf dem Brocken (1141 m ü. NHN)
-4,8	268,35	693	32,2	Jahresmittel auf der Zugspitze (2962 m ü. NHN)

Die genannten Beziehungen gelten grundsätzlich nur unter der Annahme eines idealen Gases. Das heißt auf molekularer Ebene wird damit folgendes angenommen:

- zwischen den Gasteilchen herrschen keine Wechselwirkungen
- die Gasteilchen haben kein Eigenvolumen.

Diese beiden Annahmen für ein ideales Gas entsprechen nicht voll der Realität. Dennoch reicht in vielen Fällen die Beschreibung mit der Idealen Gasgleichung aus, was viele Betrachtungen erheblich vereinfacht. Sowohl im Labor wie auch in der Technik oder in der Meteorologie wird es daher oft angewandt, insbesondere bei nicht zu hohen Drücken

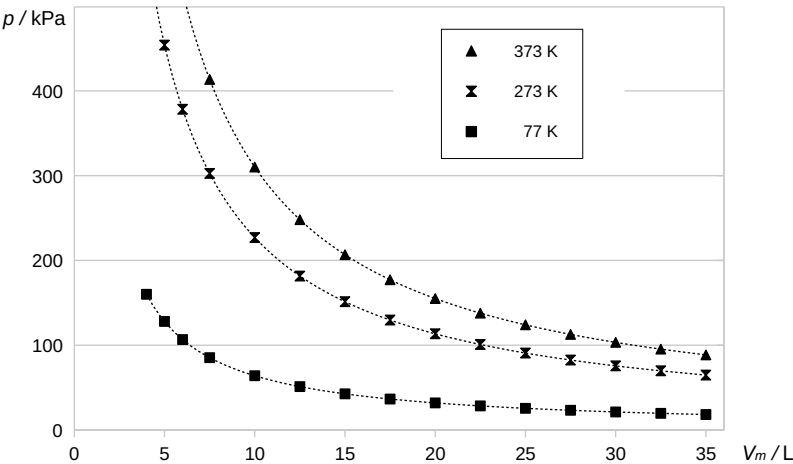


Abb. 2.2 Drei Isothermen für das ideale Gas im Diagramm Druck in Abhängigkeit vom Molvolumen. Das Verhalten entspricht einer Hyperbel, es gibt keine Schnittpunkte mit den Achsen, sondern eine kontinuierliche Annäherung. Dabei nimmt der Druck mit steigender Temperatur (Stickstoff am Siedepunkt, Normtemperatur und kochendes Wasser) proportional zu (siehe Abb. 2.1). Der Druck von 1 bar wird bei etwa 6; 22,4 bzw. etwa 30 L erreicht.

und moderaten Temperaturen. Grundsätzlich hilft es, erst einmal einen Überblick mittels Abschätzungen unter idealen Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen, um dann über Verfeinerungen zu entscheiden.



Beispiel 2.2

Wenn alle Gase nahezu das gleiche Molvolumen aufweisen, heißt das im Umkehrschluss, dass die Teilchen-Konzentrationen in Gasen ebenfalls nahezu gleich sein müssen (wenn Temperatur und Druck übereinstimmen, siehe Tab. 2.9). Als einfache Abschätzung können bei einem Molvolumen von 25 L pro Teilchen $V_m/N_A = 4,2 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ abgeschätzt werden. Das entspräche einem Würfel der Kantenlänge von etwa 3,5 nm. Dieser ungefähre mittlere Abstand in Gasen ist für kleine Moleküle (Durchmesser von einigen Zehntel nm) relativ groß.



Andererseits müssen sich dann die Dichten für unterschiedliche Gase unterscheiden.

$$\rho(\text{Gas}) = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \quad (2.23)$$

Entscheidender Unterschied ist dann einzig die Molmasse der Teilchen. Demnach hat zum Beispiel Helium eine deutlich geringere Dichte als Luft (Tab. 2.9) und kann als Auftriebsgas für Ballons benutzt werden. Kohlendioxid weist dagegen eine höhere Dichte als Luft auf und kann somit in Gärkellern, insbesondere in Bodennähe, zu Bewusstlosigkeit oder gar zum Erstickungstod führen.

2.3.3 Mikroskopisches Modell des idealen Gases

Warum übt ein Gas einen Druck aus bzw. nimmt ein bestimmtes Volumen ein? Stellt man sich das Gas als einen Raum mit einzelnen Atomen (analog auch für Gasmoleküle) vor, so sind diese Atome nicht in Ruhe, sondern bewegen sich mit hoher Geschwindigkeit im Gasvolumen. Damit hat jedes Atom drei translatorische Freiheitsgrade (durch Bewegung in den drei Raumrichtungen). Die Bewegungen der Gasatome stellen die **thermische Energie** der Atome dar, wenn die Temperatur deutlich über dem absolutem Nullpunkt liegt. Diese Bewegungen sind ungeordnet und im Mittel führen sie zu keiner makroskopischen Verschiebung. Das Gas hat also in einem festen Volumen überall die gleiche Dichte.

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie stellt man sich vereinfacht die Atome als Massepunkte vor. Die Ausdehnung eines Atoms ist viel kleiner als das Gasvolumen. Die einzigen Wechselwirkungen sind Stöße der Atome untereinander oder mit einer Behälterwand. Diese Stöße sind elastisch, das heißt, dabei wird keine Energie ausgetauscht, nur die Bewegungsrichtung verändert.

Alternative Herleitung des Idealen Gasgesetzes

Der Druck eines Gases kann dann als Beitrag der Impulsüberträge pro Zeit auf die Behälterwand zurückgeführt werden. Der Gasdruck ist demnach die von den Gasatomen ausgehende Kraft pro Fläche der Wandung. Er nimmt mit steigender Atommasse m und mittlerer Geschwindigkeit \bar{v} zu.

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \cdot m \bar{v}^2 \quad (2.24)$$

Dabei gehen noch die Teilchendichte (Teilchenzahl N pro Volumen) ein. Der Vorfaktor ein Drittel steht für den Bruchteil der Bewegungen in eine der Raumrichtungen. Drückt man diese Beziehung jetzt mit molaren Größen aus, d.h für eine Anzahl von 1 mol Atomen mit einem Molvolumen V_m :

$$p = \frac{1}{3} \frac{N_A}{V_m} \cdot m \bar{v}^2 \quad (2.25)$$

Durch Umformen und Einführung der mittleren kinetischen Energie eines Gasatoms \bar{E}_{kin} ergibt sich eine Beziehung, die mit dem empirisch gefundenen Idealen Gasgesetz für die makroskopische Sichtweise verglichen werden kann.

$$\text{mit } \bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad (2.26)$$

$$\text{folgt } p = \frac{2}{3} \frac{N_A}{V_m} \cdot \bar{E}_{\text{kin}} \quad (2.27)$$

$$\text{und } p \cdot V_m = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \bar{E}_{\text{kin}} = R \cdot T \quad (2.28)$$

Zur Kontrolle wird noch eine Einheitenbetrachtung dieser Gleichung vorgenommen.

$$\begin{aligned} \text{Pa} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} &= \text{mol}^{-1} \cdot \text{J} = \frac{\text{J} \cdot \text{K}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} &= (\text{N} \cdot \text{m})/\text{mol} = \text{J}/\text{mol} = \text{J}/\text{mol} \end{aligned}$$

Es ergibt sich eine weitere Erkenntnis: Das Ideale Gasgesetz beschreibt nämlich ein Energiegleichgewicht. Auf der einen Seite steht quasi eine Volumenarbeit bei gegebenem Druck und auf der anderen die mittlere kinetische Energie bei einer gegebenen Temperatur. Der Druck des Gases (Stöße auf die Wandungen) ergibt sich damit aus der Temperatur. Eine Sichtweise, die sich ergibt, wenn das mikroskopische physikalische und das makroskopische chemische Bild des idealen Gases kombiniert werden. Der makroskopische und der mikroskopische Ansatz führen demnach zum gleichen Ergebnis, wenn sich die mittlere kinetische Energie eines Gasatoms über folgende Beziehung ausdrücken lässt.

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad \text{mit} \quad k_B = \frac{R}{N_A} \quad (2.29)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Sie entspricht demnach der allgemeinen Gaskonstante R bezogen auf ein einzelnes Gasteilchen. Die mittlere kinetische Energie vom idealen Gas ändert sich damit nur mit der Temperatur. Die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade F ist für die rein translatorische Bewegung in den drei Raumrichtungen gleich drei. Konkret trägt jeder translatorische Freiheitsgrad dann jeweils $1/2 R \cdot T$ pro mol bzw. pro Teilchen $1/2 k_B \cdot T$ bei. Diese Aussage kann verallgemeinert werden ohne hier näher darauf einzugehen. So erhöht sich die Anzahl bei Molekülen, weil zusätzliche Freiheitsgrade für Rotationen und Schwingungen hinzukommen und die Möglichkeit zur Energiespeicherung in den Teilchen erhöhen (dazu wird später im Abschnitt 3.2.3 noch ergänzt).

$$\bar{E} = \frac{F}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (2.30)$$

Zunehmende Temperatur macht sich also bei Gasen durch eine erhöhte kinetische Energie bemerkbar. Damit bekommt die abstrakte makroskopische Messgröße Temperatur eine mikroskopische Deutung. Ohne es hier zu belegen, kann diese Aussage verallgemeinert werden. Eine Interpretation, die uns in diesem Buch an vielen Stellen wieder begegnen wird, da ihre Bedeutung weit über das Verständnis von Gasen hinausgeht. Sie werden noch sehen, die allgemeine Gaskonstante R (molar) beziehungsweise die Boltzmann-Konstante k_B (pro Teilchen) sind die zentralen Konstanten der Physikalischen Chemie.



Satz 2.3

Die Eigenschaft Temperatur entspricht Bewegungen auf Teilchenebene. Damit ist Wärme eine Energieform, nur ohne bevorzugte Ausrichtung der wirkenden Kräfte.

Damit wird nun auch verständlich, dass es einen absoluten Nullpunkt der Temperatur geben sollte, von dem die Kelvin-Skala ausgeht. An diesem Punkt gibt es keine Bewegungsenergie mehr auf molekularer Ebene. Deshalb kann keine tiefere Temperatur erreicht werden. Selbst der absolute Nullpunkt kann praktisch nicht erreicht werden, was in Abschnitt 3.4.2 näher ausgeführt ist.

Beim idealen Gas wird die gesamte thermische Energie in Volumenarbeit umgesetzt. Es gibt keine weiteren Beiträge zur Energiebilanz. Damit wird aus dem mikroskopischen Bild verständlich, warum Gase mit geringen Wechselwirkungskräften (keine ausgeprägten permanenten Dipole) bei konstanter Temperatur nahezu das gleiche Volumen einnehmen bzw. gleiche Dichten haben, obwohl sie chemisch ganz unterschiedlich sein können (z. B. He, H₂, CO₂, SF₆ in Tab. 2.9).

2.4 Reales Verhalten von Gasen

Das ideale Gasgesetz löst viele Probleme, aber längst nicht alle. Daher wurden ab Ende des 19. Jahrhunderts auch weitere, verfeinerte Modelle entwickelt. Es gibt daraus keine einheitliche Lösung mehr. An diesen Modellen lassen sich aber sehr schön einige zentra-

Tab. 2.13 Abweichungen vom Idealen Gasgesetz für ausgewählte Gase bei einer Temperatur von 15 °C und zwei verschiedenen Drücken (Datenquelle AIR LIQUIDE Deutschland GmbH (2007, S. 140)). Meist liegen die Änderungen unter 10 % womit das Ideale Gasgesetz für Abschätzungen oftmals völlig ausreichend ist. Bei hohen Drücken (200 bar ist der Fülldruck handelsüblicher Gasflaschen) können aber vereinzelt auch gravierende Abweichungen auftreten. Teilweise gibt es diese Stoffe dann schon nicht mehr gasförmig, sondern sie liegen flüssig vor.

Gasart	Formel	Realgasfaktor $Z(288\text{ K})$	
		bei $p = 10\text{ bar}$	bei $p = 200\text{ bar}$
Wasserstoff	H_2	1,006	1,13
Helium	He	1,004	1,09
Stickstoff	N_2	0,097	1,05
Sauerstoff	O_2	0,093	0,94
Argon	Ar	0,093	0,94
Methan	CH_4	0,98	0,80
Kohlendioxid	CO_2	0,95	flüssig
Ethan	C_2H_6	0,92	flüssig

le Konzepte und Vorgehensweisen in der Physikalischen Chemie lernen und verstehen. Insbesondere bei idealen Lösungen (Abschnitt 4.3) oder anderen flüssigen Mischungen (Abschnitt 4.4) und deren realen Verhalten werden diese Konzepte wieder aufgegriffen werden.

2.4.1 Virialansatz für reale Gase

Nach dem Idealen Gasgesetz ist das Produkt aus Druck und Molvolumen für eine bestimmte Temperatur eine Konstante und sollte unabhängig vom Druck sein.

$$\frac{p \cdot V_m^{\text{id}}}{R \cdot T} = 1 \tag{2.31}$$

Betrachtet man dagegen Messwerte, so zeigen sich Abweichungen vom idealen Verhalten, weswegen von **realen Gasen** gesprochen wird. Diese Abweichungen hängen individuell von der Art des Gases ab und nehmen sowohl mit sinkender als auch steigender Temperatur zu, ebenso mit steigendem Druck. Außerdem sind Sie bei größeren Molekülen oder stärkeren Wechselwirkungen stärker ausgeprägt. Sie können als relative prozentuale Abweichungen angegeben werden oder werden als **Realgas- oder Kompressibilitätsfaktor Z** wie in Tab. 2.13 als Abweichung von eins beschrieben. Dieser Faktor entspricht dann der Abweichung des realen vom idealen Molvolumen.

$$\frac{V_m^{\text{real}}}{V_m^{\text{id}}} = \frac{p \cdot V_m^{\text{real}}}{RT} = Z(T, p) \tag{2.32}$$

Er ist abhängig von der Art des Gases, aber zusätzlich auch von Temperatur und Druck.

Soll sehr exakt ein Gasvolumen oder dessen Druck oder Stoffmenge bestimmt werden, braucht es also kein ganz neues aber ein verfeinertes Modell. Es gibt zwei grundsätzlich

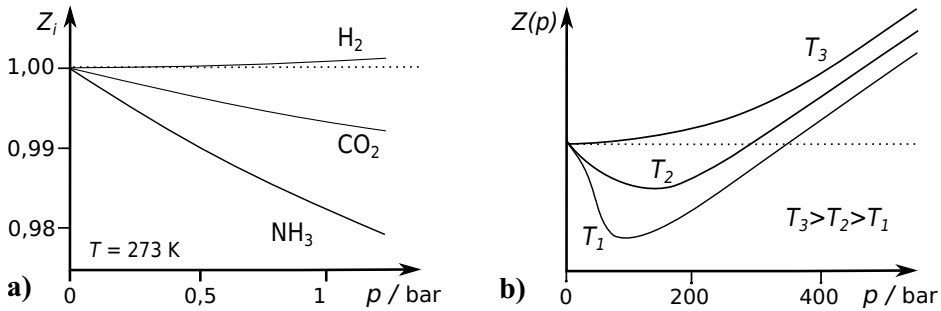


Abb. 2.3 Der Realgasfaktor Z zeigt für Gase deren Abweichung vom idealen Verhalten an, hier abhängig vom Druck. Ist (a) der Druck kleiner oder gleich dem atmosphärischen Luftdruck so ist der Verlauf nahezu linear (abgeschätzte Daten für die Normtemperatur von 0°C übernommen aus Wedler und Freund (2012)). Dagegen zeigt (b) wie bei deutlich höheren Drücken nicht-lineare Anteile hinzukommen, deren Temperaturabhängigkeit qualitativ gezeigt wird.

verschiedene Herangehensweisen, eine experimentelle Abweichung von einem Modellansatz mathematisch zu erfassen. Der erste Weg ist eine rein mathematische Anpassung. Im Falle von realen Gasen wurde um 1900 ein sogenannter **Virialansatz** vorgenommen, der das ideale Gasgesetz um Korrekturterme erweitert, in denen das Produkt $p \cdot V_m$ mit steigenden Potenzen vom Druck abhängt.

$$p \cdot V_m^{\text{real}} = R \cdot T + B \cdot p + C \cdot p^2 + D \cdot p^3 + \dots \quad (2.33)$$

Die Konstanten B, C, D usw. werden als **Virialkoeffizienten** bezeichnet; der erste Koeffizient dabei ist $A = RT$. Mit dieser Gleichung kann man durch die Korrekturterme des Polynoms sehr genau anpassen, ohne allerdings gleich ein physikalisches Verständnis zu erlangen. Bei vielen Experimenten genügt eine einfache Korrektur mit nur einem zusätzlichen Koeffizienten um die Abweichungen anzunähern, zum Beispiel

$$p \cdot V_m = R \cdot T + B(T) \cdot p \quad (2.34)$$

Damit ergibt sich für die bereits genannte Ableitung ein korrigierter Wert ungleich null.

$$\left(\frac{\partial(p \cdot V_m)}{\partial p} \right)_T = B(T) \quad (2.35)$$

Diese Situation entspricht einem Realgasfaktor mit einem linearen statt konstantem Verlauf.

$$Z = 1 + B'(T) \cdot p \quad (2.36)$$

Virialkoeffizienten können experimentell für jedes Gas bestimmt werden. Bei Betrachtung von Werten, die bei hohen Drücken bestimmt wurden, ergibt sich das in Abb. 2.3b angedeutete kompliziertere Verhalten. Statt Z ist in diesem Diagramm $p \cdot V_m$ gegen p aufgetragen (Abb. 2.4), was die gleiche Form aufweist, aber für jede Temperatur verschoben. Die Steigung in dieser Auftragung sollte für ein ideales Gas gleich null sein.

$$\left(\frac{\partial(p \cdot V_m^{\text{id}})}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2.37)$$

tungen und Integrationen in ihre einzelnen Terme zerlegen und so kann die Gesamtlösung aus mehreren überschaubaren Rechnungen additiv zusammengesetzt werden. Aus diesem Grund finden sich in vielen Datenanpassungsprogrammen und auch in Tabellenkalkulationssoftware fast immer Möglichkeiten Polynome anzupassen.

2.4.2 Van-der-Waals-Gleichung

Ein erster physikalisch getriebener Ansatz, um das reale Verhalten von Gasen zu beschreiben, wurde von dem Holländer *van der Waals* im Jahr 1873 im Zuge seiner Dissertation entwickelt (Laidler, 1993). Er ging von der Idealen Gasgleichung aus und führte Korrekturterme für die beobachteten Abweichungen ein. Dabei werden die beiden vereinfachenden Annahmen für das Ideale Gas kompensiert.

Die Wirkung jeglicher intermolekularen Anziehungskräfte vermindert den ideal anzunehmenden Druck des Gases nach außen. Diese werden seither zusammenfassend als van-der-Waals-Kräfte benannt. Später konnte dann gezeigt werden, dass sie auf Wechselwirkungen von Dipolen oder induzierten Dipolen beruhen (manche Schulbücher ordnen diese fälschlich ausschließlich den erst 1931 beschriebenen Londonschen Dispersionskräften für induzierte Dipole zu). Sie können durch einen nach innen gerichteten Binnendruck p_{innen} ausgedrückt werden, der unter Erhöhung des gemessenen Druckes p wirkt.

Des Weiteren vergrößert das Eigenvolumen oder Ausschlussvolumen b des Gases das gemessene gegenüber dem idealen molaren Volumen, das eher den dazwischen liegenden Gasraum beschreibt. Das gemessene molare Volumen wird daher in der Van-der-Waals-Gleichung entsprechend vermindert.

$$\begin{aligned} p^{\text{id}} \cdot V_{\text{m}}^{\text{id}} &= R \cdot T \\ \text{mit } p^{\text{id}} - p_{\text{innen}} &= p \quad \text{und} \quad V_{\text{m}}^{\text{id}} + b = V_{\text{m}} \\ \text{folgt: } (p + p_{\text{innen}}) \cdot (V_{\text{m}} - b) &= R \cdot T \end{aligned} \quad (2.38)$$

Ausmultipliziert kann ein weiterer Vergleich mit dem Idealen Gasgesetz erfolgen.

$$\begin{aligned} pV_{\text{m}} - pb + p_{\text{innen}}V_{\text{m}} - p_{\text{innen}}b &= RT \\ pV_{\text{m}} &= RT + pb - p_{\text{innen}}V_{\text{m}} + p_{\text{innen}}b \end{aligned} \quad (2.39)$$

Das Produkt $p \cdot V_{\text{m}}$ ist bei konstanter Temperatur generell keine Konstante wie beim idealen Gas. Bei hohen Temperaturen nimmt der Anteil der Korrekturterme ab und nähert sich somit an das ideale Verhalten an. Bei hohen Drücken erhöht sich die Abweichung vom idealen Verhalten. Zusätzlich verändert die betrachtete Temperatur die Situation, da sie die Energie pro Teilchen widerspiegelt.

Für seine beiden Korrekturterme lieferte van der Waals mittels einfacher Modelle noch Beziehungen zu deren Berechnung. Das Ausschlussvolumen b kann mit einem Modell von starren Kugeln angenähert werden. Die Mittelpunkte zweier gleicher Kugeln können sich höchstens auf den Abstand vom doppelten Radius aneinander annähern. Für das betrachtete Paar ist demnach ein Volumen vom achtfachen Molekülvolumen nicht

zugänglich, bezogen auf ein Mol eines Moleküls muss noch der Faktor $0,5 N_A$ eingefügt werden.

$$b = 0,5 N_A \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = N_A \frac{16}{3} \pi r^3 = 4 \cdot N_A \cdot V_{\text{Kugel}} \quad (2.40)$$

Damit wurde es möglich, aus Messwerten für das Gasverhalten, angenäherte Werte für Atom- bzw. Molekülgrößen zu berechnen.

Für den Binnendruck wurde kein Modell angenommen, sondern eine mathematische Anpassung. Die zugrunde liegenden Anziehungskräfte nehmen mit abnehmendem Volumen zu. Das heißt es muss eine inverse Beziehung zum Volumen vorliegen. Da zusätzlich bei sehr großem Volumen kein Einfluss des Binnendrucks und eine Annäherung an das ideale Verhalten vorliegt, bietet sich nach Gleichung 2.39 als einfachste Möglichkeit eine invers quadratische Abhängigkeit an.

$$p_{\text{innen}} = \frac{a}{V_m^2} \quad \text{mit } a = \text{const} \quad (2.41)$$

Die Van-der-Waals-Gleichung kann damit folgendermaßen formuliert werden:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (2.42)$$

Nach Umformulierung und Multiplikation mit V_m^2/p zeigt sich, dass es bezogen auf V_m eine Gleichung dritten Grades ist. Das Volumen kann so nicht mehr direkt als Funktion von Druck und Temperatur umgeformt werden.

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} \cdot V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2.43)$$

Das heißt, dass sich für einen gegebenen Druck bis zu 3 Werte für V_m ergeben. Nach p aufgelöst ergibt sich die folgende, wesentlich einfachere Form.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.44)$$

Damit ist es nun möglich, $p(V_m)$ -Diagramme für ein reales Gas nach van-der-Waals zu berechnen. In Abb. 2.5 ist dies am Beispiel von Kohlendioxid gezeigt.

Die Van-der-Waals-Gleichung gibt das Verhalten von Gasen schon recht gut wieder. Die Funktion beschreibt recht gut die Messwerte, wenn die Temperatur nicht zu tief oder der Druck zu hoch ist. Für diesen Bereich hat van der Waals noch ein weiteres Phänomen beschrieben, da sich seine Arbeiten mit Fluiden (vgl. Tab. 2.8), also Gasen und Flüssigkeiten beschäftigt haben.

2.4.3 Zweiphasengebiet und kritischer Punkt

Fluide im Modell nach van der Waals

Bei tiefen Temperaturen und kleinem Molvolumen fällt der Druck stark mit zunehmenden Volumen ab (Abb. 2.5). Ab einem bestimmten Punkt weicht das experimentelle Verhalten

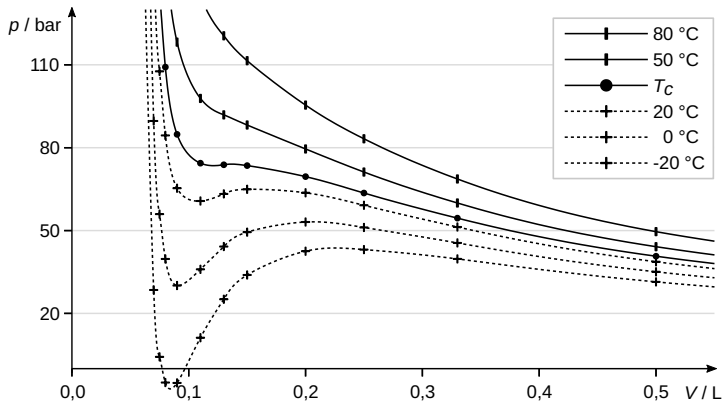


Abb. 2.5 Isothermen im $p(V_m)$ -Diagramm, berechnet nach der Van-der-Waals-Gleichung für Kohlendioxid mit Parametern a und b gemäß Tab. 2.14 für verschiedene Temperaturen. Bei hohen Temperaturen ähnelt es einer $p(V)$ -Hyperbel vom idealen Gas. Bei etwa 34 °C liegt die kritische Temperatur T_c von CO_2 und es wird ein Wendepunkt sichtbar (kritischer Druck etwa 74 bar). Darunter ergeben sich mathematisch Extrempunkte, aber der Verlauf ist nur noch anteilig sinnvoll (daher gestrichelt).

deutlich von der Van-der-Waals-Gleichung ab. Der Druck bleibt mit steigendem Volumen konstant. Dies ist begründet durch das Vorhandensein einer flüssigen Phase die mit einer gasförmigen Phase im Gleichgewicht steht. Eine Phase ist ein Bereich, innerhalb dessen keine sprunghaften Änderungen von makroskopischen physikalischen Größen wie Dichte, Brechungsindex oder Leitfähigkeit stattfindet. Meist ist die Phasengrenze nur wenige Molekülschichten dick und damit vernachlässigbar gegenüber dem Phaseninnern.

Die Volumenabsenkung führt zu einem kontinuierlichen Verdampfungsprozess bei konstantem Dampfdruck der flüssigen Phase. Man kann den Verlauf dieses sogenannten Zweiphasengebietes aus der Van-der-Waals-Gleichung ableiten und zwar müssen die Flächen über und unter dem waagerechten Verlauf gleich groß sein (da sie einer Volumenarbeit entsprechen). Der Bereich in dem der Druck mit zunehmenden Volumen ansteigt, entspricht nicht der physikalischen Erfahrung. Die Bereiche mit negativer Steigung im Zweiphasengebiet bis zu den Maxima sind tatsächlich beobachtbar und entsprechen einer überhitzten Flüssigkeit bzw. unterkühltem Dampf.

Des Weiteren erkennt man eine Isotherme, bei der gerade keine Kondensation mehr eintritt. Sie hat einen Wendepunkt, der am oberen Ende des Zweiphasengebietes liegt. Oberhalb dieser Temperatur tritt keine Verflüssigung mehr auf, eine Phasentrennung findet nicht mehr statt. Es gibt keine Unterschiede zwischen gasförmig und flüssig im überkritischen Gebiet. Wird ein Zweiphasengemisch in einem geschlossenen Gefäß über den kritischen Punkt erwärmt, so verschwindet schlagartig der Flüssigkeitsspiegel. Der kritische Punkt (engl. *critical point*) ist genau festgelegt durch die kritische Temperatur T_c sowie den zugehörigen kritischen Druck p_c und das kritische molare Volumen v_c . In dem p, V -Diagramm sind demnach vier unterschiedliche Gebiete zu unterscheiden: gasförmig, flüssig, zweiphasig und überkritisch. Dies ist in Abb. 2.6 noch einmal schematisch zusammengefasst.

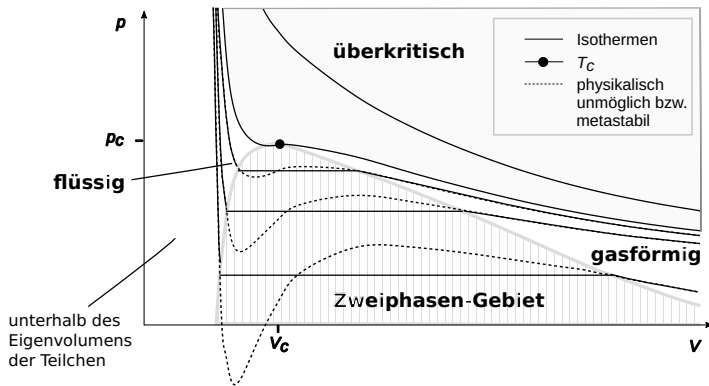


Abb. 2.6 Die vier möglichen Phasenbereiche im $p(V)$ -Diagramm eines realen Gases. Die Isothermen sind als durchgezogene Linien gezeigt, zusätzlich sind abweichende Bereiche von gemäß der Van-der-Waals-Gleichung berechneten Verläufen gestrichelt eingetragen (vgl. Abb. 2.5). Die Isotherme bei der kritischen Temperatur trennt Zweiphasengebiet und überkritischen Bereich, die sich im kritischen Punkt berühren. Links davon befindet sich der Bereich mit nur Flüssigkeit und rechts der mit ausschließlich Gasphase.



Obacht 2.2

Jenseits des kritischen Punktes sind (verdichteter) gasförmiger und (erhitzter) flüssiger Zustand identisch. Überkritische Fluide sind demnach weder Gase noch Flüssigkeiten sondern beides zugleich. Die Eigenschaften ähneln also einer Überlagerung von hoch verdichtetem Gas sowie einer Flüssigkeit mit erheblicher Teilchenbewegung.

Bestimmung der Van-der-Waals-Parameter aus dem kritischen Punkt

Aus den Daten für den kritischen Punkt lassen sich die Konstanten a und b der Van-der-Waals-Gleichung bestimmen. Da der kritische Punkt ein Wendepunkt ist, sind hier die erste und die zweite Ableitung der Zustandsgleichung gleich null.

$$\left(\frac{\partial p(V_m)}{\partial V_m} \right)_T = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (2.45)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p(V_m)}{\partial V_m^2} \right)_T = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (2.46)$$

Werden beide Gleichungen nach Umstellung kombiniert, so kann durch Division weitgehend aufgelöst werden.

$$\frac{v_c - b}{2} = \frac{v_c}{3} \quad (2.47)$$

Tab. 2.14 Kritische Daten (Quelle: AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, 2007) und gemäß Gl. 2.49 aus T_c und p_c berechnete Parameter b und a der Van-der-Waals-Gleichung für Gase unterschiedlicher Molekülgröße und Wechselwirkungen. Der kritische Koeffizient bietet ein Kriterium für das jeweilige Zutreffen des Modells nach van der Waals.

Gas	Formel	T_c K	p_c 10 ⁵ Pa	v_c mL/mol	b mL/mol	a m ⁶ Pa mol ⁻²	krit. Koeff. (vdW: 0,375)
Wasserstoff	H ₂	33,2	13,2	67	26	0,024	0,319
Helium	He	5,2	2,3	57	27	0,0035	0,302
Argon	Ar	151	49,0	75	32	0,14	0,291
Xenon	Xe	290	58,4	118	52	0,42	0,287
Stickstoff	N ₂	126	34,1	89	38	0,14	0,290
Sauerstoff	O ₂	155	50,4	73	32	0,14	0,288
Kohlendioxid	CO ₂	304	73,9	94	43	0,37	0,276
Chlorwasserstoff	HCl	325	83,1	81	41	0,37	0,249
Wasser	H ₂ O	647	221	55	30	0,55	0,227
Ammoniak	NH ₃	406	114	73	37	0,42	0,245
Methan	CH ₄	191	46,0	99	43	0,23	0,286
Ethan	C ₂ H ₆	305	48,7	147	65	0,56	0,282
Propan	C ₃ H ₈	370	42,5	200	90	0,94	0,277

Nach weiterer Umformung ergibt sich die Lösung für das Ausschließungsvolumen b , mit dem durch Einsetzen auch a berechnet werden kann.

$$b = \frac{1}{3} v_c \quad \text{sowie} \quad a = \frac{9}{8} R T_c v_c \tag{2.48}$$

Demnach entspricht das kritische molare Volumen dem Dreifachen des Ausschließungsvolumens. Das Ergebnis ist aber nicht eindeutig. Formt man das Gleichungssystem so um, dass statt des kritischen Volumens der kritische Druck verwandt wird (sowie jeweils die kritische Temperatur), ergeben sich nach Umformung alternative Beziehungen für a und b , die üblicherweise zur Berechnung benutzt werden:

$$b = \frac{R T_c}{8 p_c} \quad \text{sowie} \quad a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} \tag{2.49}$$

In Tabelle 2.14 sind die Konstanten der Van-der-Waals’schen Gleichung für einige Gase dargestellt. Das Ausschließungsvolumen ist für kleinere Moleküle recht ähnlich. Es kommt nahe an die molaren Volumina der Flüssigkeiten (bleibt aber größer). Die Konstante a variiert dagegen sehr viel stärker, je nachdem welcher Art und demnach wie stark die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen sind.

Grenzen des Modells nach van der Waals

Setzt man die im letzten Abschnitt bestimmten Beziehungen für die Parameter der Van-der-Waals'schen Gleichung (Gl. 2.49) in diese wieder ein, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8} \quad (2.50)$$

Diese Beziehung müsste unabhängig von der Art des Gases gelten. Der sogenannte kritische Koeffizient sollte demnach stets $\frac{3}{8}$ oder 0,375 sein. Tabelle 2.14 gibt Werte für reale Gase an, die immer kleiner sind als der theoretische Wert (meist $< 0,3$), weil die Van-der-Waals-Gleichung eine verbesserte Näherung gegenüber dem Idealen Gasgesetz ist, aber keine abschließend exakte.

Unter der Annahme, dass die van-der-Waals'sche Gleichung gültig wäre, ließe sich aus Messungen der kritischen Punkte von Stoffen eigentlich eine veränderte Gaskonstante bestimmen.

$$R = \frac{8p_c v_c}{3T_c} \quad (2.51)$$

Würden R und die Beziehungen für a und b so in die Van-der-Waals-Gleichung eingesetzt werden, müsste sich eine allgemeine Gasgleichung, unabhängig von Stoffdaten, ergeben. Diese Idee wurde historisch unter dem Begriff „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ behandelt. Alle Zustandsgrößen könnten dann relativ angegeben werden, bezogen auf ihre Werte am kritischen Punkt. Ihr liegt die (letztlich falsche) Annahme zugrunde, dass die Wechselwirkungen zwischen den Stoffen einem universellen Prinzip unterliegen.

$$\left(\frac{1}{3} \frac{p}{p_c} + \left[\frac{v}{v_c} \right]^2 \right) \cdot \left(\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c} \quad (2.52)$$

Der oben genannte Faktor von drei Achtel stimmt allerdings nicht mit den experimentell bestimmten Werten überein, die für Edelgase und kleinere Moleküle etwa um 0,29 liegen, wenn die Anziehungskräfte eher schwach sind (vgl. Tab. 2.14). Es zeigt sich, dass die Van-der-Waals-Gleichung zwar besser als das ideale Gasgesetz zutrifft, aber noch eine recht grobe Näherung für reale Gase ist. Die dort angegebenen Werte für a und b gemäß Gl. 2.49 weichen daher etwa 20-30 % von denen ab, wie sie über T_c und p_c (Gl. 2.48) alternativ bestimmt werden könnten.

Die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülen sind nicht einheitlich in den Eigenschaften wiederzufinden, auch wenn es verschiedentlich gelingt, gute Näherungen für manche Stoffklassen zu erhalten. In Tabelle 2.14 zeigt sich die beste Übereinstimmung bei Atomen und näherungsweise kugelförmigen Molekülen mit geringen Anziehungskräften wie zum Beispiel Wasserstoff, Helium, Stickstoff oder Methan. Größere Moleküle und solche mit stärkeren Anziehungskräften weichen dagegen zunehmend ab.

**Anwendungsübung 2.2**

Schätzen Sie für eines der in Tab. 2.14 genannten Gase den Moleküldurchmesser unter Annahme einer Kugelform ab. Wählen Sie ein Gas, dessen Verhalten durch die Van-der-Waals-Gleichung vergleichsweise gut beschrieben werden kann.

Anwendungen von überkritischen Fluiden

Die Entdeckung eines überkritischen Zustandes durch den irischen Chemiker Andrews² war zunächst nur von theoretischer Bedeutung. Die Tatsache bereitet noch heute oft Probleme im Verständnis. Ist es nun flüssig oder gasförmig? Die Antwort lautet wie oben gesagt: beides. Zum Verständnis mag helfen, sich das Gas soweit verdichtet vorzustellen, dass es sich wie eine Flüssigkeit verhält. Andererseits ist die Temperatur so hoch, dass sich die Teilchen in der Flüssigkeit so schnell bewegen wie in einem Gas.

Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe von Anwendungen für überkritische Fluide (engl. *supercritical fluids*, siehe zum Beispiel (Brunner, 2004)). Ihr Verhalten vereint Vorteile von Flüssigkeiten und Gasen, zum Beispiel hohe Löslichkeiten und niedrige Viskosität. Stand der Technik ist die Nutzung von CO₂ als unpolares Lösungsmittel im überkritischen Bereich (günstig: $T_c = 304\text{ K}$). Es lässt sich gut nutzen, um unpolare Substanzen zu extrahieren – auch aus komplexen, biologischen Proben oder chemischen Synthesen. Im Anschluss kann CO₂ leicht als Gas oder durch Auswaschen mit Lauge wieder abgetrennt werden. Somit gibt es keine Lösungsmittelrückstände wie es bei herkömmlichen Prozessen mit Hexan der Fall ist.

Überkritisches CO₂ wird daher angewandt um Koffein aus Kaffee oder Tee zu entfernen sowie Inhaltsstoffe von Hopfen oder pharmazeutische Wirkstoffe anzureichern. Die geringe Temperatur wirkt sich dabei schonend auf die Stabilität der Moleküle bzw. Lebensmittel aus. Weitere Beispiele sind die Gewinnung von Gewürz- und Kräuterölen. Die pflanzlichen Rohstoffe werden dafür vorab meist getrocknet und gemahlen. Solche Extraktionen zur Probenvorbereitung werden auch in der Analytik eingesetzt. Außerdem gibt es zwischenzeitlich chromatografische Verfahren, in denen meist überkritisches CO₂ in der Pharmatechnik zur Anwendung kommt. Um die Trennleistung zu optimieren werden zusätzlich oft Alkohole als polare organische Lösungsmittel zugegeben.

In der Umwelttechnik ist die Dekontamination von mit Altlasten verseuchten Böden möglich. Neuerdings wird zudem die Nutzung zur Herstellung von Biodiesel und in einigen Recyclingverfahren untersucht. Mittlerweile gibt es viele Unternehmen, die überkritische Fluide bis zum großtechnischem Maßstab anwenden.

²Originalpublikation: Proc. Roy. Soc. 1875, 24, 455-63

Weitere Gasgleichungen

Sollten das Ideale Gasgesetz und auch die Van-der-Waals-Gleichung nicht ausreichend präzise sein, werden je nach Anwendung unterschiedliche weitere Beziehungen verwandt. Dies ist vor allem in der chemischen Verfahrenstechnik gängig, weil dort bei hohen Temperaturen, oftmals gekoppelt mit hohen Drücken gearbeitet wird. Neben erweiterten Virialansätzen nach Gl. 2.33 mit meist zwei Parametern $B(T)$ und $C(T)$ gibt es zahlreiche Ansätze, die in unterschiedlicher Art die vorherrschenden Wechselwirkungen modellieren (Baehr und Kabelac, 2012; AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, 2007).

Weiterhin ist noch ein 1949 von Redlich und Kwong erweiterter van-der-Waals-Ansatz üblich (McQuarrie und Simon, 1999, ab S. 57).

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)\sqrt{T}} \quad (2.53)$$

Hierbei haben die Parameter a und b eine ähnliche Bedeutung wie bei der Van-der-Waals-Gleichung, deren Werte sind aber nicht identisch. Sie lassen sich auch bei diesem Ansatz aus der Lage des kritischen Punktes bestimmen.

$$a = \frac{1}{9(-1 + \sqrt[3]{2})} \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{p_c} \quad (2.54)$$

$$b = (-1 + \sqrt[3]{2}) \frac{RT_c}{3p_c} \quad (2.55)$$

Dabei ergibt sich der kritische Koeffizient als ein Drittel bzw. 0,33 und liegt damit deutlich näher an den Messwerten als im van-der-Waals-Ansatz mit 0,375 (siehe dazu Tabelle 2.14). Einige kompliziertere Gasgleichungen wurden darüber hinaus entwickelt, allerdings hat sich bislang keine allgemein gültige verbesserte Formel etablieren können.

2.5 Lernkontrolle

Selbsteinschätzung

Lesen Sie laut oder leise die Fragen und beantworten sie sich spontan in Hinblick auf Ihre Prüfung anhand von Kreuzen in der Tabelle. Tun Sie dies vorab sowie nach einer Bearbeitung der Verständnisfragen (VF) und noch einmal nach den Übungsaufgaben (Ü).

1. Den richtigen Umgang mit Einheiten und Größen pflegen.
2. Einfache physikalische Eigenschaften von Gasen abschätzen können.
3. Verfeinerung für reale Gase durch Einflüsse von Wechselwirkungen verstehen.
4. Die prinzipiellen Vorgehensweisen zur physikochemischen Modellierung von Gasen kennen.

Lernziel	1			2			3			4		
erreicht? ¹	vor	VF	Ü	vor	VF	Ü	vor	VF	Ü	vor	VF	Ü
sehr sicher												
recht sicher												
leicht unsicher												
noch unsicher												

¹ „vor“ sowie nach Bearbeitung der Verständnisfragen („VF“) bzw. Übungsaufgaben („Ü“)

2.5.1 Alles klar? – Verständnisfragen

Erläutern oder erörtern Sie die folgenden Fragen zu Begriffen, Definitionen und Grundlagen. (Diese Lernkontrolle kann auch gut in einer Gruppe erfolgen)

Größen und Einheiten

- Was unterscheidet eine Größe und eine Einheit?
- Was ist das SI-System, welchen Nutzen hat es?
- Dürfen Einheiten außerhalb des SI-Systems benutzt werden?
- Wie wird aus einer extensiven Einheit eine intensive erzeugt?

Modellsystem Gase

- Wodurch ist das Ideale Gas gekennzeichnet?
- Welche Aussagen kombiniert das Ideale Gasgesetz?
- Wie kann das Ideale Gas in einem Teilchenmodell veranschaulicht werden?

Reales Verhalten von Gasen

- Was unterscheidet reale Gase vom Idealen Gas?
- Worauf basiert das Gasgesetz nach van der Waals?
- Unter welchen Bedingungen kann das Ideale Gasgesetz in der Praxis mit guter Näherung benutzt werden?

2.5.2 Gekonnt? – Übungsaufgaben

Größen und Einheiten

1. Stellen Sie die Einheit Watt für Leistung ausschließlich in SI-Basiseinheiten dar.
2. Geben Sie den Druck von 60 bar in den anderen Einheiten atm, psi, Pa und MPa an.

3. Was kennzeichnet ein geschlossenes System? Wieso ist es kaum möglich, einen Fermenter (Bioreaktor) als geschlossenes System zu führen?

Modellsystem Ideales Gas

1. a) Wieviele Argonatome atmet ein Mensch (typischer Atemzug von 0,5 L) bei einem Druck von 10^5 Pa und einer Temperatur von 37°C ein? Nehmen Sie einen Argongehalt von 0,9 Vol% für Luft und ideales Verhalten der Gase an.
b) Gedankenpiel: Angenommen, die Argonatome aus dem letzten Atemzug des griechischen Philosophen Plato hätten sich gleichmäßig in der Erdatmosphäre ($5 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$) verteilt, wie lange würde es dauern, bis man eines dieser Atome einatmet? Als Atemfrequenz soll ein mittlerer Wert von 10 Atemzügen pro Minute angenommen werden.
2. Schätzen Sie den Luftdruck auf Höhe der Zugspitze ab (Höhe über NHN selbst recherchieren). Damit können Sie für eine Temperatur von 0°C das Molvolumen berechnen. Wie viel höher muss demnach etwa die Atemfrequenz sein als in München bei 15°C , um die gleiche Sauerstoffmenge aufzunehmen?
3. Die Dichte einer gasförmigen Substanz wird experimentell bei 30°C und einem Druck von 200 mbar zu 1,23 Gramm pro Liter bestimmt. Welche mittlere Molekülmasse hat die Verbindung unter Annahme von idealem Verhalten.
4. Eine Stickstoffflasche mit 20 L Volumen wurde bei der Bezugstemperatur (15°C) bis 200 bar gefüllt. Zur Abgabe soll die Stahlflasche noch einen Restdruck von 5 bar aufweisen. Welche Stoffmenge ist maximal etwa verfügbar? Wie groß ist etwa der Bestimmungsfehler bei Nutzung des Idealen Gasgesetzes?

Reales Verhalten von Gasen

1. Ein Gas habe ein kritisches Volumen von $160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und einen kritischen Druck von 39,5 bar.
a) Durch welche Eigenschaften ist der kritische Punkt charakterisiert?
b) Warum sind überkritische Fluide von steigendem technischem Interesse? Geben Sie ein Beispiel. Was ist vor- und nachteilig bei deren Anwendung?
c) Gehen Sie von einem van-der-Waals-Verhalten aus und berechnen Sie die kritische Temperatur. Wie groß ist der Radius der Moleküle, wenn Sie als kugelförmig angenommen werden?
2. Berechnen Sie den Druck, der für 600 g CO_2 bei 40°C in einem Volumen von 5180 mL herrscht. Berechnen Sie außerdem das Volumen unter einem Druck von 10,13 MPa bei ebenfalls 40°C . Verwenden Sie dazu
a) die ideale Gasgleichung.
b) die Van-der Waals-Gleichung (für CO_2 ist $a = 364 \text{ kPa dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 0,0427 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Bei der Volumenbestimmung ist eine Iteration in den Grenzen des experimentellen Wertes (945 mL) und dem Wert gemäß dem Idealen Gasgesetz zweckmäßig. Dies kann manuell oder mit einer Tabellenkalkulation erfolgen.

c) Vergleichen Sie die Ergebnisse mit dem experimentellem Wert. Skizzieren Sie dazu alle Punkte in einem $p(V)$ -Diagramm.

2.6 Literatur zum Kapitel

(Erstautoren in alphabetischer Reihenfolge)

AIR LIQUIDE Deutschland GmbH. 1x1 der Gase, Firmenschrift, 2007.

H. D. Baehr und S. Kabelac. *Thermodynamik*. Springer Vieweg, Berlin und Heidelberg, 2012.

G. Brunner. *Supercritical fluids as solvents and reaction media*. Elsevier, Amsterdam and Boston, 2004.

E. R. Cohen und I. Mills. *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. RSC Publ., Cambridge, 2007.

A. F. Holleman, E. Wiberg, und N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 2007.

K. J. Laidler. *The world of physical chemistry*. Oxford Univ. Press, Oxford und New York, 1993.

D. A. McQuarrie und J. D. Simon. *Molecular thermodynamics*. Univ. Science Books, Sausalito, 1999.

PTB. Die gesetzlichen Einheiten in Deutschland, 2007. URL www.ptb.de.

P. A. Tipler und G. Mosca. *Physik*. Spektrum, Heidelberg, 2009.

W. Trapp und H. Wallerus. *Handbuch der Maße, Zahlen, Gewichte und der Zeitrechnung*. Reclam, Stuttgart, 2006.

G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

Prinzipien und Anwendungen der Physikalischen Chemie

Schrader, M.

2016, XIV, 327 S. 56 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-41729-0