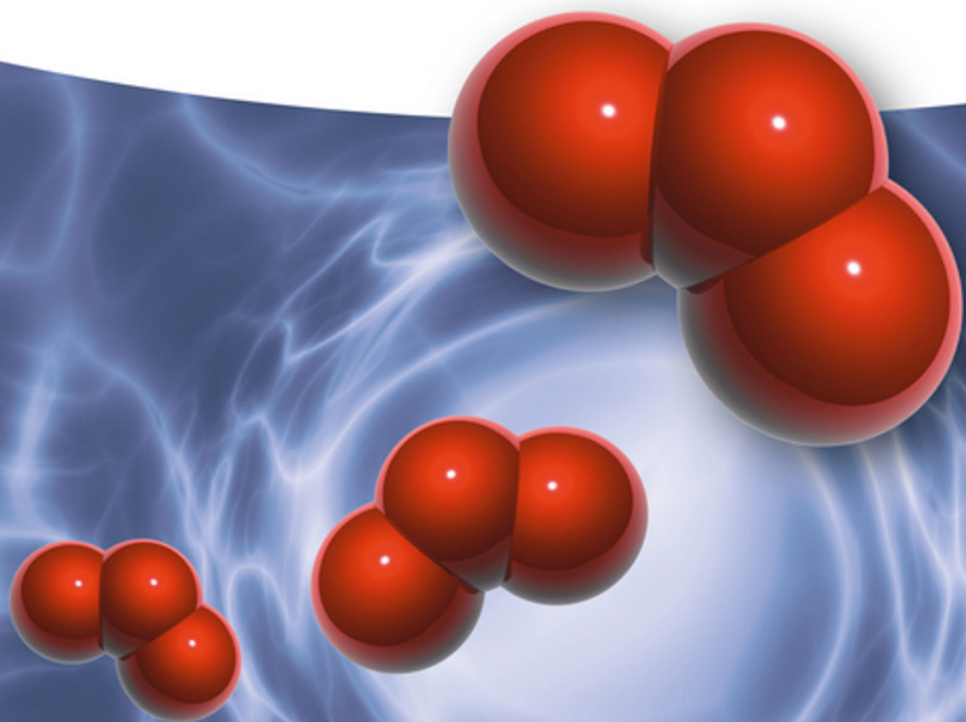




Friedrich Bergler

Physikalische Chemie

für Nebenfächler und Fachschüler



Friedrich Bergler

Physikalische Chemie

Weitere Titel in der Verdammt-Clever-Reihe verfügbar

Kühl, O.

Allgemeine Chemie

für Biochemiker, Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...

2012

978-3-527-33198-7, auch als e-Books erhältlich

Kühl, O.

Organische Chemie

für Biochemiker, Lebenswissenschaftler, Mediziner, Pharmazeuten...

2012

978-3-527-33199-4, auch als e-Books erhältlich

Wurm, T.

Chemie für Einsteiger und Durchsteiger

2012

978-3-527-33206-9, auch als e-Books erhältlich

Kuypers, F.

Physik für Ingenieure und Naturwissenschaftler

Band 1: Mechanik und Thermodynamik

2012

978-3-527-41135-1, auch als e-Books erhältlich

Kuypers, F.

Physik für Ingenieure und Naturwissenschaftler

Band 2: Elektrizität, Optik und Wellen

2012

978-3-527-41144-3, auch als e-Books erhältlich

Friedrich Bergler

Physikalische Chemie

für Nebenfächler und Fachschüler

WILEY-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA

Autor

Dr. Friedrich Bergler
Eduard-von-Hallberger-Institut
Hohenrieder Straße 72–74
72250 Freudenstadt
Germany

© Erhan Ergin / Fotolia.com für die in
der Randspalte verwendeten Symbole

1. Auflage 2013

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2013 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Print ISBN: 978-3-527-33363-9

ePDF ISBN: 978-3-527-67559-3

ePub ISBN: 978-3-527-67558-6

mobi ISBN: 978-3-527-67560-9

Umschlaggestaltung Simone Benjamin, McLeese
Lake, Canada

Satz Reemers Publishing Services GmbH, Krefeld

Druck und Bindung Markono Print Media Pte Ltd,
Singapore

Printed in Singapore

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XI

1	Gase 1
1.1	Ideale Gase 1
1.1.1	Das Modell des idealen Gases 1
1.1.2	Die kinetische Deutung von Gastemperatur und Gasdruck 2
1.1.3	Zustandsänderungen idealer Gase 3
1.1.3.1	Isotherme Zustandsänderung 4
1.1.3.2	Isobare Zustandsänderung 9
1.1.3.3	Isochore Zustandsänderung 12
1.1.3.4	Enthalpie und spezifische Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen 13
1.1.3.5	Adiabatische Zustandsänderung 15
1.1.3.6	Polytrope Zustandsänderung 18
1.1.4	Zustandsgleichung idealer Gase 19
1.1.5	Mischungen idealer Gase 21
1.2	Reale Gase 28
1.2.1	Van-der-Waals-Gleichung 28
1.2.2	Der praktische Verlauf der Isothermen; die Gasverflüssigung 30
1.2.3	Kritische Daten eines realen Gases 31
1.2.4	Zustandsgebiete 32
1.2.5	Gasverflüssigung mit dem Joule-Thomson-Effekt 33
2	Festkörper und Flüssigkeiten 37
2.1	Festkörper 37
2.1.1	Der ideale, kristalline Festkörper 37
2.1.2	Kristallzüchtung 39
2.1.3	Das Verhalten des Festkörpers bei der Erwärmung 40
2.1.4	Der amorphe Festkörper 41
2.2	Flüssigkeiten 42
2.2.1	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 42
2.2.2	Benetzende und nicht benetzende Flüssigkeiten 45

2.2.3	Viskosität	47
2.3	Änderungen des Aggregatzustandes	51
2.3.1	Der Begriff „Phase“	51
2.3.2	Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen von Reinstoffen	52
2.3.3	Molare Enthalpien bei Phasenumwandlungen	53
2.4	Dampfdruck über Flüssigkeiten und Festkörpern	54
2.4.1	Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und ihrem Dampf	54
2.4.2	Gleichgewicht zwischen Festkörper und seinem Dampf	59
2.4.3	Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase	60
2.4.4	Zustandsdiagramm des Wassers	61
3	Mischphasen	65
3.1	Homogene und heterogene Stoffverteilungen	65
3.1.1	Lösungen und Gemenge	65
3.1.2	Kolloid-disperse Systeme	66
3.2	Angaben über die Zusammensetzung von Mischphasen	68
3.3	Löslichkeit und Mischbarkeit in flüssiger Phase	71
3.3.1	Gesättigte Lösung	71
3.3.2	Löslichkeit fester Stoffe	72
3.3.3	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	73
3.3.4	Mischungen von Flüssigkeiten	75
3.4	Verteilungssatz von Nernst	77
3.5	Chromatographische Trennverfahren	79
3.5.1	Säulenchromatographie	81
3.5.2	Gaschromatographie	83
3.5.3	Ionenaustauschchromatographie	85
3.5.4	Gelchromatographie	87
3.5.5	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	88
3.5.6	Dünnschicht- und Papierchromatographie	88
3.6	Diffusion und Osmose	90
3.7	Dampfdruck- und Siedediagramme binärer Mischungen	96
3.7.1	Binäre Mischungen mit nur einer flüchtigen Komponente	96
3.7.1.1	Dampfdruckerniedrigung	96
3.7.1.2	Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung	98
3.7.2	Binäre Mischungen zweier flüchtiger Komponenten	101
3.7.2.1	Ideale, binäre Mischungen	101
3.7.2.2	Reale binäre Mischungen	109
3.8	Schmelzdiagramme binärer Stoffsysteme	115
3.8.1	Schmelzdiagramm des Systems Zinn/Blei	116
3.8.2	Abkühlungskurve und Zustandsdiagramme bei Mischkristallbildung	119
3.8.3	Zustandsdiagramm bei Verbindungsbildung	121

4	Energiebilanz chemischer Reaktionen	127
4.1	Physikalische Grundlagen	127
4.2	Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	129
4.2.1	Exotherme und endotherme Reaktionen	129
4.2.2	Reaktionsenergie	130
4.2.3	Reaktionen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck	130
4.2.3.1	Reaktionswärme bei isochor ablaufenden Prozessen	130
4.2.3.2	Reaktionswärme bei isobar ablaufenden Prozessen	132
4.2.3.3	Molare Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen	134
4.2.4	Die Wegunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie	136
4.2.5	Molare Bildungs- und Zersetzungsenthalpie	137
4.2.6	Anwendungen des Hess'schen Satzes	139
4.3	Kriterien für den selbstständigen Ablauf chemischer Reaktionen	142
4.3.1	Die These von Thomsen und Berthelot	143
4.3.2	Entropiebegriff	143
4.3.3	Reaktionsentropie	144
4.3.4	Freie Reaktionsenthalpie	146
4.3.5	Freie Reaktionsenthalpie und chemische Affinität	148
4.4	Aktivierungsenergie	149
4.5	Katalysatoren	151
5	Das chemische Gleichgewicht	157
5.1	Einige Grundlagen aus der Reaktionskinetik	157
5.1.1	Die Stoßtheorie	157
5.1.2	Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit	158
5.1.3	Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	159
5.1.4	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	163
5.2	Die Behandlung des chemischen Gleichgewichts	164
5.2.1	Der Zustand des chemischen Gleichgewichts	164
5.2.2	Massenwirkungsgesetz	166
5.2.3	Möglichkeiten zur Beeinflussung der Gleichgewichtslage	174
5.2.4	Heterogene Gleichgewichte	178
5.2.5	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K_p(T)$ aus thermodynamischen Daten	179
6	Elektrolytische Dissoziationsgleichgewichte	183
6.1	Elektrolytlösungen	183
6.1.1	Elektrolyte	183
6.1.2	Vorgänge beim Lösen	184
6.2	Gesetze der elektrolytischen Dissoziation	188
6.2.1	Starke und schwache Elektrolyte	188
6.2.2	Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades	189
6.2.3	Konzentration und Aktivität	191
6.3	Protolysegleichgewichte	192
6.3.1	Eigendissoziation des Wassers	192

6.3.2	Wässrige Säurelösungen	194
6.3.3	Wässrige Lösungen von Basen	194
6.3.4	Kenngrößen von Säure- und Basenlösungen	195
6.3.4.1	Der pH- und pOH-Wert	195
6.3.5	Wässrige Salzlösungen	199
6.3.6	Pufferlösungen	202
6.4	Löslichkeitsprodukt	203
7	Elektrochemische Vorgänge	207
7.1	Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Reaktionsarbeit	207
7.1.1	Vorgänge bei der Elektrolyse	208
7.1.2	Quantitative Zusammenhänge	210
7.1.3	Anwendungs- und Rechenbeispiele	212
7.1.4	Stromausbeutefaktor	214
7.1.5	Probleme bei der Elektrolyse wässriger Lösungen	214
7.1.6	Schmelzflusselektrolyse	218
7.2	Umwandlung von chemischer Reaktionsarbeit in elektrische Energie	219
7.2.1	Galvanisches Halbelement und galvanische Kette	221
7.2.2	Ausbildung eines elektrischen Potentials und der Potentialdifferenz	222
7.2.3	Der Begriff des Einzelpotentials	224
7.2.4	Wichtige Halbelemente	229
7.2.4.1	Elektroden 1. Art	230
7.2.4.2	Elektroden 2. Art	231
7.2.5	Die EMK galvanischer Ketten	233
7.2.6	Angewandte Potentiometrie	237
7.2.7	Elektrolyse und galvanische Polarisation	239
7.2.7.1	Galvanische Polarisation und Zersetzungsspannung	239
7.2.7.2	Überspannung	241
7.2.7.3	Konzentrationspolarisation	242
7.2.7.4	Das Prinzip der Polarographie	244
7.2.8	Stromerzeugung auf elektrochemischem Weg	246
7.2.9	Korrosion	252
7.3	Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	253
7.3.1	Elektrischer Widerstand und elektrische Leitfähigkeit	253
7.3.2	Leitfähigkeitsmessungen	254
7.3.3	Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	256
7.3.4	Molare Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit	256
7.3.5	Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit	258
7.3.6	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	262
7.3.7	Anwendungsmöglichkeiten von Leitfähigkeitsmessungen	262

8	Spektroskopie	269
8.1	Grundlagen	269
8.1.1	Elektromagnetische Strahlung als Energieträger	269
8.1.2	Wechselwirkung von Strahlung mit Materie	271
8.1.2.1	Energieschema	271
8.1.2.2	Strahlungsabsorption	272
8.1.2.3	Strahlungsemission	274
8.2	Emissionsspektroskopie	275
8.2.1	Aufnahme eines Emissionsspektrums	275
8.2.2	Verfahren der Emissionsspektroskopie	276
8.3	Absorptionsspektroskopie	280
8.3.1	Gesetze der Strahlungsabsorption	281
8.3.2	Absorptionmessungen	283
8.3.3	Konzentrationsbestimmung durch Extinktionsmessungen	285
8.3.4	Absorptionsspektren	286
8.3.4.1	UV/VIS-Spektroskopie	286
8.3.4.2	IR-Spektroskopie	289
8.4	NMR-Spektroskopie	291
8.4.1	Grundlagen	292
8.4.2	NMR-Apparatur	297
8.4.3	Chemische Verschiebung	297
8.5	Massenspektrometrie	298
9	Richtig gelöst ...	303
	Stichwortverzeichnis	309

Vorwort

Es gibt viele chemisch-technische Vorgänge, zu deren Verständnis physikalische Grundlagen erforderlich sind, und andererseits gibt es physikalische Vorgänge, die nur mit solider Kenntnis chemischer Stoffeigenschaften erklärt werden können. Aus dieser Notwendigkeit hat sich im Laufe der Zeit die „Physikalische Chemie“ als Bindeglied zwischen Chemie und Physik zum eigenständigen Fachgebiet entwickelt.

In nahezu allen naturwissenschaftlichen oder technisch orientierten Ausbildungen oder beruflichen Tätigkeiten, besonders aber für Chemieingenieure oder chemisch-technische Assistenten, sind solide Grundlagenkenntnisse der Physikalischen Chemie unentbehrlich.

Ganz sicher gibt es bereits eine Vielzahl sehr guter Bücher, die die Physikalische Chemie in ihrer gesamten Komplexität ausführlich behandeln. Diese Bücher setzen aber im Allgemeinen äußerst fundierte Kenntnisse der Mathematik und Physik voraus, und ferner nimmt ihr Studium wegen der meist sehr großen Seitenumfänge doch sehr viel Zeit in Anspruch.

Das vorliegende Buch ist im Inhalt und Umfang speziell für Studenten mit Physikalischer Chemie als Nebenfach und Fachschüler zugeschnitten und eignet sich auch hervorragend für das Selbststudium.

Im Einzelnen werden folgende Themen behandelt:

- Gase,
- Festkörper und Flüssigkeiten,
- Mischphasen,
- Energiebilanz chemischer Reaktionen,
- das chemische Gleichgewicht,
- elektrolytische Dissoziationsgleichgewichte,
- elektrochemische Vorgänge und
- Spektroskopie.

Bei der Darstellung und Beschreibung der einzelnen Zusammenhänge wurde bewusst auf die höhere Mathematik verzichtet. Stattdessen sollen Abbildungen und Anwendungsbeispiele den Sachverhalt näher bringen.

Der Inhalt eines jeden Kapitels ist jeweils am Anfang kurz zusammengefasst, sodass sich der Leser einen schnellen Überblick über die jeweils behandelte Thematik verschaffen kann. Am Kapitelende sind die wichtigsten Gleichungen und Hinweise für ihre Anwendung zusammengestellt und Verständnisfragen sowie Aufgaben ermöglichen es dem Leser, das Gelernte zu testen.

Allen Leserinnen und Lesern wünsche ich beim Studium des vorliegenden Buches viel Erfolg. Für Anregungen, die der Weiterentwicklung dieses Werkes dienen, bin ich jederzeit sehr dankbar.

Freudenstadt, im März 2013

Friedrich Bergler

Gase

1

In diesem Kapitel ...

Alle in der Natur vorkommenden Stoffe können in drei verschiedenen Aggregatzuständen auftreten: als Festkörper, als Flüssigkeit oder als Gas.

Im Grenzzustand des idealen Festkörpers (s. Kapitel 2) sind zwischen den einzelnen Bausteinen große Wechselwirkungskräfte wirksam. Dadurch wird jedes Teilchen auf einen bestimmten Platz innerhalb des Festkörpers fixiert und es entstehen Kristalle, die einen Zustand größtmöglicher Ordnung darstellen.

Bei genügend hohen Temperaturen und kleinen Drücken streben die Stoffe dem entgegengesetzten Grenzzustand, dem Zustand idealer Gase, zu. In diesem Zustand sind die Stoffteilchen so weit voneinander entfernt, dass sie gegenseitig keine Kräfte mehr aufeinander ausüben können. Das hat zur Folge, dass sich Gasteilchen vollkommen unabhängig voneinander – also regellos – bewegen können. Ideale Gase stellen deshalb einen Zustand größtmöglicher stofflicher Unordnung dar.

In diesem Kapitel wollen wir zeigen, wie sich Gase bei Änderung der äußeren Bedingungen, d. h. bei Variation von Druck, Volumen und Temperatur, verhalten. In diesem Zusammenhang werden wir zunächst auf isotherme, isochore und adiabatische Zustandsänderungen eingehen und wir werden zeigen, wie sich aus den dafür gültigen Gesetzmäßigkeiten die Zustandsgleichung idealer Gase herleiten lässt.

Daran schließen sich die Gesetzmäßigkeiten für Gasmischungen an.

In der Praxis stellt man häufig ein vom Verhalten idealer Gase abweichendes Verhalten fest. In den Abschnitten über reale Gase wird gezeigt, welche Korrekturen erforderlich sind, um die Abweichungen zu erfassen. In diesem Zusammenhang werden wir auf die Gasgleichung von van der Waals kommen und außerdem die Vorgänge bei der Gasverflüssigung besprechen.

1.1 Ideale Gase

1.1.1 Das Modell des idealen Gases

Könnte man ein Gas unter normalen äußeren Bedingungen (Atmosphärendruck und Raumtemperatur) durch ein stark vergrößerndes Mikroskop betrachten, so würde man es folgendermaßen beschreiben:

- Das Gas besteht aus einer Vielzahl winziger Teilchen (Atome oder Moleküle). Im Vergleich zum Gesamtvolumen des Gases (das entspricht dem Volumen des umgebenden Behälters) ist jedoch das Volumen aller Gasteilchen zusammen so klein, dass man es gegenüber dem Behältervolumen vernachlässigen kann. Die Gasteilchen besitzen also nur ein *verschwindend kleines Eigenvolumen*; idealisiert können sie als Teilchen ohne Ausdehnung angesehen werden.
- Die Teilchen bewegen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, regellos und praktisch unabhängig voneinander. Man kann daher annehmen, dass die *Wechselwirkungskräfte* zwischen den Gasteilchen *nur so gering* sein können, dass sie ebenfalls *vernachlässigt werden können*.

Diese beiden Bedingungen werden streng genommen allerdings nie ganz erfüllt. Sie stellen idealisierte Grenzfälle dar. Gase, denen man diesen modellmäßigen Charakter zuschreibt, nennt man daher *ideale Gase*.

Fassen wir noch einmal zusammen:



Wichtig zu wissen

Das Modell des idealen Gases setzt voraus:

- Das Eigenvolumen der Gasteilchen kann vernachlässigt werden.
- Zwischen den Gasteilchen sind nur vernachlässigbar kleine Wechselwirkungskräfte wirksam.

Da bei idealen Gasen ordnende Kräfte fehlen und sich jedes Teilchen nach Belieben bewegen kann, verkörpern ideale Gase einen *Zustand größtmöglicher Unordnung*.

1.1.2 Die kinetische Deutung von Gastemperatur und Gasdruck

Temperatur und Bewegungsenergie Führt man einem Gas Wärmeenergie zu, so erhöht sich seine Temperatur. Würde man in atomare Dimensionen hineinsehen können, so könnte man auch feststellen, dass die Gasteilchen bei Temperaturerhöhung im Mittel schneller werden. Die Wärmeenergie wird also in Bewegungsenergie ($E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$) umgewandelt.

Temperatur (T) und Bewegungsenergie sind proportional zueinander. Für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens gilt $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k \cdot T$, wobei $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die *Boltzmann-Konstante* und T die Temperatur in K (Kelvin) bedeuten.

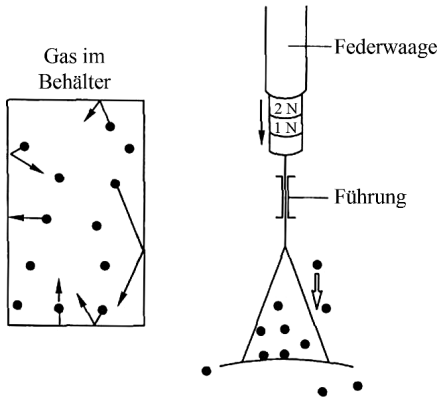


Abb. 1.1 Deutung des Gasdrucks

Wichtig zu wissen

Je höher die Temperatur, desto größer ist die im Gas enthaltene Energie (Bewegungsenergie der Gasteilchen).

Umgekehrt werden die Gasteilchen beim Abkühlen immer langsamer, bis ihre Geschwindigkeit schließlich gleich null wird. Die zugehörige Temperatur bezeichnet man als den *absoluten Nullpunkt*, der bei $-273,15\text{ °C} = 0\text{ K}$ liegt.

Gasdruck Die Atome oder Moleküle eines Gases prallen bei ihrer regellosen Bewegung auch ständig auf die Wandungen des umgebenden Behälters. Dadurch wird auf jede Wand eine Kraft ausgeübt. Modellmäßig lässt sich das z. B. zeigen, wenn man Kügelchen permanent auf eine an einer Federwaage hängende Schale fallen lässt (Abb. 1.1). Der Quotient aus wirkender Kraft und Größe der Wandfläche entspricht dem Gasdruck. Dieser ist umso größer, je mehr Teilchen pro Zeitintervall auf eine bestimmte Fläche prallen können, und je größer die Bewegungsenergie der Gasteilchen ist. Daraus lässt sich folgern:

Wichtig zu wissen

Der Gasdruck ist der Teilchenkonzentration und der Temperatur proportional.

1.1.3 Zustandsänderungen idealer Gase

Drei Größen bestimmen den physikalisch messbaren Zustand, in dem sich ein Gas befindet:

- der Druck p , unter dem das Gas steht,
- das Volumen V , das das Gas einnimmt, und
- die Temperatur T des Gases.

Man bezeichnet diese Größen daher als *Zustandsgrößen*. Der Gaszustand kann also durch Angabe eines Zustandstripels der Form (p, V, T) charakterisiert werden.

Ändern sich diese Größen, so vollzieht das Gas eine *Zustandsänderung*. Eine Überführung in einen anderen Zustand erfolgt, wenn man dem Gas Wärmeenergie zuführt oder entzieht oder aber, wenn man eine Arbeit an dem Gas verrichtet, wie z. B. bei einer Kompression. Bei solchen Vorgängen ändern sich dann im Allgemeinen alle drei Zustandsgrößen gleichzeitig und abhängig voneinander. Ist aber z. B. das Gas in einer Stahlflasche eingeschlossen, so kann es sich trotz Wärmezufuhr nicht ausdehnen; sein Volumen bleibt bei dieser Zustandsänderung konstant. Durch andere Vorkehrungen kann man wiederum erreichen, dass entweder der Gasdruck oder die Temperatur des Gases bei einer Zustandsänderung unverändert bleiben, oder dass keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Je nach Art der konstant gehaltenen Größe gibt man den Zustandsänderungen verschiedene Namen:

- *isotherme Zustandsänderung* für $T = \text{const.}$,
- *isobare Zustandsänderung* für $p = \text{const.}$ und
- *isochore Zustandsänderung* für $V = \text{const.}$

Wird ein Wärmeaustausch verhindert, so heißt die Zustandsänderung *adiabatisch*.

In den nächsten Abschnitten wird beschrieben, wie ein ideales Gas auf solche Zustandsänderungen reagiert und welche Gesetze dafür gültig sind. Dabei bezeichnen wir mit dem Index 1 den Ausgangszustand und mit dem Index 2 den durch die Zustandsänderung erhaltenen Endzustand. Weiter setzen wir voraus, dass sich durch die Zustandsänderung an der Gasmenge nichts ändert und dass zu jeder Zeit das *ideale* Gas erhalten bleibt.

1.1.3.1 Isotherme Zustandsänderung



Wichtig zu wissen

Bleibt bei einer Zustandsänderung die Temperatur des Gases konstant, so heißt diese Zustandsänderung isotherm.

Bei isothermen Zustandsänderungen ändern sich also nur der Gasdruck und das Volumen abhängig voneinander. Anfangs- und Endzustand lassen sich somit durch die Zustandstripel

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow{T_1 = \text{const.}} (p_2, V_2, T_1)$$

beschreiben.

Ein Gas kann isotherm zusammengedrückt werden (*Kompression*: $V_2 < V_1$) oder sich isotherm ausdehnen (*Expansion*: $V_2 > V_1$). Kompression und Expansion sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

Bei der Kompression eines Gases muss Arbeit verrichtet werden. Dabei entsteht Wärme. Sie haben eine solche Erwärmung sicherlich schon bei Ihrer Fahrrad-

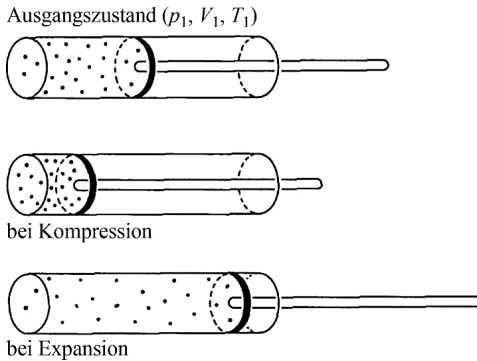


Abb. 1.2 Isotherme Zustandsänderung eines Gases

pumpe bemerkt. Diese Kompressionswärme darf aber nicht zur Temperaturerhöhung des Gases führen (isothermer Vorgang!) und muss deshalb sofort wieder nach außen abgeführt werden. Dazu muss der Gaskolben in sehr gutem Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen, und das Gas und die Umgebung müssen *jederzeit* dieselbe Temperatur besitzen. Da am Ende der Kompression dem Gas ein geringeres Volumen zur Verfügung steht als am Anfang, erhöhen sich bei diesem Vorgang die Teilchendichte und der Gasdruck. Kompressionen werden deshalb auch als *Verdichtungs Vorgänge* bezeichnet.

Bei der isothermen Expansion leistet das Gas die zur Volumenvergrößerung notwendige Arbeit. (Der Stempel wird aus dem Zylinder hinausgedrängt.) Die erforderliche Energie entnimmt es dem Wärmereservoir der Umgebung, so dass sich die im Gas enthaltene Energie und die Temperatur nicht verändern. Die Folgen der Expansion sind eine Verringerung der Teilchendichte und eine Erniedrigung des Gasdrucks. Vorgänge dieser Art werden auch als *Dilatationen* bezeichnet.

Gesetzmäßigkeit. Aus Erfahrung weiß man, dass sich der Gasdruck verdoppelt, wenn man das Volumen isotherm auf die Hälfte verringert. Druck und Volumen eines Gases verhalten sich bei isothermen Zustandsänderungen also umgekehrt proportional zueinander:

$$p \sim \frac{1}{V}.$$

Drückt man diesen Sachverhalt als Gleichung aus, so ergibt sich das von *Boyle* und *Mariotte* gefundene Gesetz:

Wichtig zu wissen

$$p = \frac{\text{const.}}{V} \text{ oder } p \cdot V = \text{const.} \quad (1.1)$$

für $T = \text{const.}$



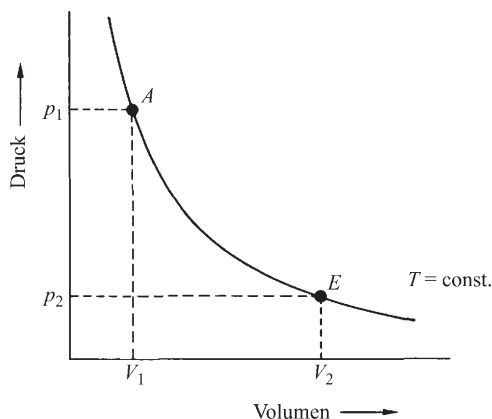


Abb. 1.3 Isotherme eines idealen Gases

Stellt man den Gasdruck als Funktion des Volumens graphisch dar, so ergibt sich gemäß Gleichung (1.1) ein Hyperbelast (Abb. 1.3), den man als die *Isotherme* des Gases bezeichnet.

Für die Zustände $A(p_1, V_1)$ und $E(p_2, V_2)$ auf dieser Isothermen gilt nach Gleichung (1.1):

$$p_1 \cdot V_1 = \text{const.}$$

und

$$p_2 \cdot V_2 = \text{const.}$$

Durch Gleichsetzen dieser Ausdrücke ergibt sich dann eine andere Form des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes:



Wichtig zu wissen

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (1.2)$$

für $T = \text{const.}$

Welchen physikalischen Inhalt hat aber das Produkt $p \cdot V$? – Zur Veranschaulichung führen wir eine Einheitenbetrachtung durch: Die Einheit des Drucks (Kraft/Fläche) ist $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, die des Volumens ist m^3 . Für die Einheit von $p \cdot V$ folgt somit $\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}$. Dies entspricht der Einheit einer Arbeit oder Energie. Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz ist also eine *Form des Energieerhaltungssatzes*:



Wichtig zu wissen

Bei gleichbleibender Temperatur ändert sich die im Gas enthaltene Energie nicht, sie bleibt konstant.

Wie schon in Abschnitt 1.1.2 erwähnt wurde, nimmt aber der Energieinhalt des Gases mit steigender Temperatur zu. Bei höherer Temperatur besitzt also das

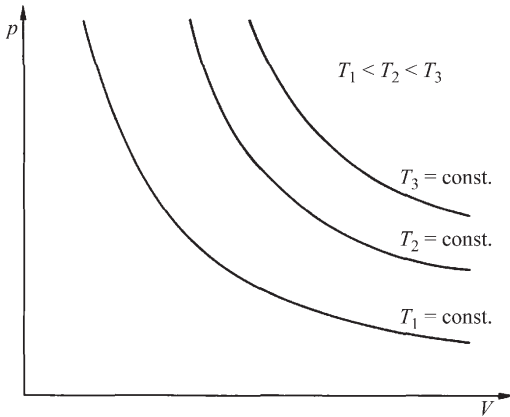


Abb. 1.4 Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen

Produkt $p \cdot V$ und damit auch die in Gleichung (1.1) vorkommende Konstante einen größeren Wert als bei tiefer Temperatur. Im pV -Diagramm liegen deshalb die Isothermen umso höher, je höher die Gastemperatur ist (Abb. 1.4).

Anwendungsbeispiel

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz wird – ideal gesehen – beim Evakuieren von Gasen mit Kompressionspumpen ausgenutzt. Bei der *Drehschieberpumpe* (Abb. 1.5) befindet sich in einem zylindrischen Gehäuse ein exzentrisch gelagerter und geschlitzter Rotor R. In den Schlitzten sind Schieber S angebracht, die durch eine Feder so weit auseinander gedrückt werden, dass sie beim Drehen des Rotors ständig an der Gehäusewandung entlanggleiten.

In der Pumpe befindet sich Öl. Dieses bildet beim Drehen des Rotors einen dichtenden und schmierenden Ölfilm zwischen den Schiebern und der Wandung aus.

Der abzupumpende Behälter B – auch *Rezipient* genannt – ist über den Ansaugstutzen A mit dem Pumpeninneren verbunden. Der Auspuffstutzen ist durch ein Ventil V_e verschlossen, das erst bei einem Druck, der höher als Atmosphärendruck ist, öffnet.

Der Pumpvorgang besteht im Wesentlichen aus folgenden Teilschritten (s. a. Abb. 1.5):

- 1) Der Rezipient wird mit dem Schöpfvolumen der Pumpe verbunden. Durch diese Volumenvergrößerung folgt nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz eine Druckerniedrigung im Rezipienten.
- 2) Durch Weiterdrehen des Rotors wird das Gasvolumen V zwischen den Schiebern eingeschlossen und in Richtung Auspuffstutzen transportiert.
- 3) Damit das Gas die Pumpe verlassen kann, muss es komprimiert werden. Durch Volumenverkleinerung zwischen Schieber und Auspuffventil erhöht sich der Gasdruck, bis der Öffnungsdruck des Ventils erreicht ist. Dann öffnet sich das Ventil und das Gas wird ausgestoßen.



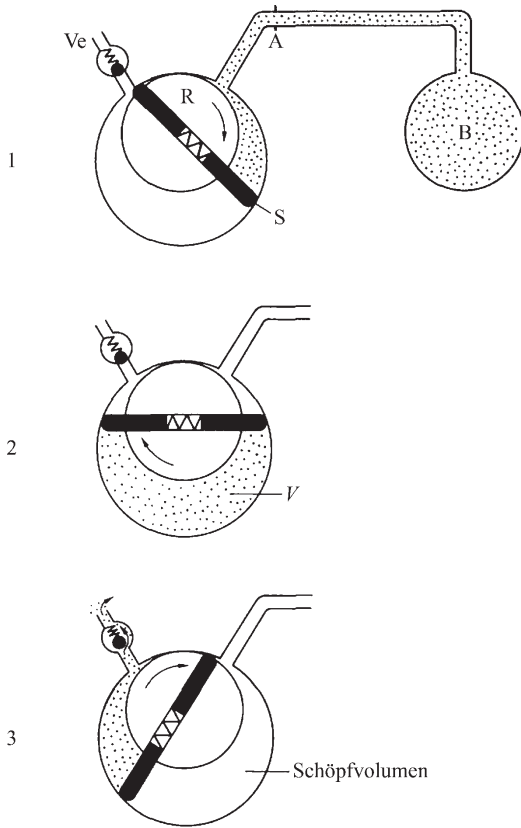


Abb. 1.5 Arbeitstakte der Drehschieberpumpe: 1. Ansaugen, 2. Gasvolumen abschließen und zum Auspuffstutzen transportieren, 3. Komprimieren und Ausstoßen

Bei jeder Rotorumdrehung verringert sich somit die Anzahl der Gasteilchen und damit der Druck im Rezipienten. (Der Enddruck, den man mit einer Drehschieberpumpe bestenfalls erzielen kann, ist jedoch durch den Dampfdruck des in der Pumpe enthaltenen Öls begrenzt.)



Rechenbeispiel

Von einer Drehschieberpumpe werden 500 cm^3 Gas bei einem Druck von $p = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und einer Temperatur von 25°C angesaugt. Auf welches Volumen muss das Gas verdichtet werden, damit der Öffnungsdruck des Ventils von $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ erreicht wird? Die Kompression verlaufe isotherm.

Lösung

Aus Gleichung (1.2) ergibt sich für das gesuchte Volumen:

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2} = \frac{0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 500 \text{ cm}^3}{1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 166,6 \text{ cm}^3.$$

1.1.3.2 Isobare Zustandsänderung**Wichtig zu wissen**

Eine Zustandsänderung heißt isobar, wenn sie bei gleichbleibendem Druck abläuft.



Wird einem Gas von außen Wärmeenergie zugeführt, so erhöht sich seine Temperatur. Soll dabei der Gasdruck konstant bleiben, so muss das Gas auf die Temperaturerhöhung mit einer Volumenvergrößerung reagieren (Abb. 1.6).

Eine isobare Zustandsänderung kann daher durch die Zustandstripel

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow{P_1 = \text{const.}} (p_1, V_2, T_2)$$

beschrieben werden.

Wird dem Gas Wärme entzogen, so sind eine Temperaturniedrigung und eine Volumenverkleinerung die Folge.

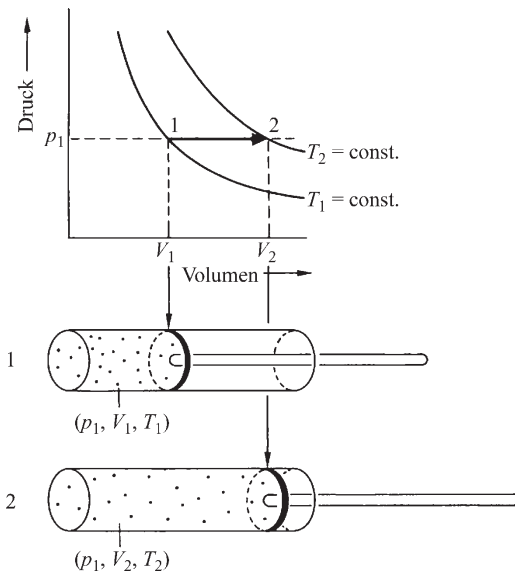


Abb. 1.6 Isobare Zustandsänderung

Gesetzmäßigkeit. Bei isobaren Zustandsänderungen dehnen sich ideale Gase pro Grad Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273,15}$ -tel ihres Volumens bei $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (0°C) aus. Für ideale Gase beträgt der *Raumausdehnungskoeffizient* also

$$\gamma = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}.$$

Wird die Temperatur um $\Delta T = T_1 - T_0$ erhöht, so nimmt das Volumen – konstanter Druck vorausgesetzt – um

$$\Delta V = \frac{V_0}{273,15 \text{ K}} \cdot \Delta T = \frac{V_0}{T_0} (T_1 - T_0)$$

zu. Das neue Volumen bei T_1 ist daher

$$\begin{aligned} V_1 &= V_0 + \Delta V = V_0 + \frac{V_0}{T_0} (T_1 - T_0) \\ &= \frac{V_0}{T_0} T_1. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Bei einer Temperatur T_2 ergibt sich analog:

$$V_2 = \frac{V_0}{T_0} T_2. \quad (1.4)$$

Aus Gleichung (1.3) und (1.4) folgt somit:



Wichtig zu wissen

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1}. \quad (1.5)$$

Den durch Gleichung (1.5) wiedergegebenen Zusammenhang nennt man das *Gesetz von Gay-Lussac*; es besagt:



Wichtig zu wissen

Bei konstantem Druck ist das Verhältnis aus Gasvolumen V und zugehöriger Temperatur T konstant:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad \text{oder} \quad V = \text{const.} \cdot T.$$

Stellt man die *Isobaren* in der VT -Ebene für verschiedene Drücke graphisch dar (Abb. 1.7), so ergeben sich Ursprungsgeraden, deren Steigung mit zunehmendem Druck abnimmt. (Nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte ist bei *einer bestimmten* Temperatur das Gasvolumen umso kleiner, je größer der Druck ist.)

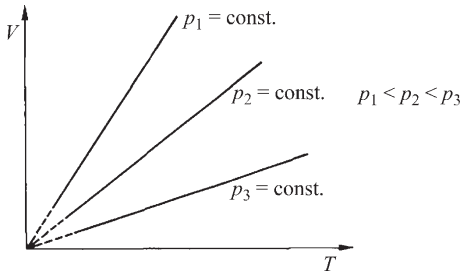


Abb. 1.7 Isobaren eines idealen Gases

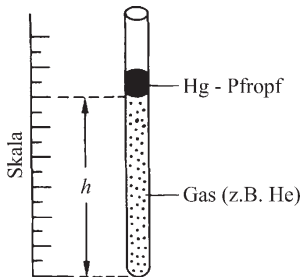


Abb. 1.8 Prinzip des Gasthermometers

Anwendungsbeispiel

Das Gesetz von Gay-Lussac findet unter anderem bei der Bestimmung von Temperaturen mit Hilfe von *Gasthermometern* Anwendung (Abb. 1.8). Dabei wird ausgenutzt, dass das Volumen einer bestimmten, eingeschlossenen Gasmenge bei konstantem äußerem Druck nur von der Temperatur der Umgebung abhängig ist. Gasthermometer werden heute mitunter noch zum Eichn anderer Thermometer eingesetzt.



Rechenbeispiel

Bei einem Gasthermometer stand der Quecksilberpfropf bei 0 °C 50 cm über dem unteren Ende eines zylindrischen Rohrs. Wie groß ist die Temperatur, wenn er in 60 cm Höhe steht? (Der Gasdruck sei während der Änderung konstant geblieben.)



Lösung

Aus Gleichung (1.5) folgt

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1.$$

Ist r der Radius des Rohrs, so sind die Gasvolumina $V_2 = \pi \cdot r^2 \cdot h_2$ und $V_1 = \pi \cdot r^2 \cdot h_1$. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h_2}{\pi \cdot r^2 \cdot h_1} T_1 = \frac{60 \text{ cm}}{50 \text{ cm}} 273 \text{ K}^* = 328 \text{ K} \\ &= 55^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

1.1.3.3 Isochore Zustandsänderung



Wichtig zu wissen

Bleibt bei einer Zustandsänderung das Volumen konstant, so heißt sie isochor.

Wird einem Gas Wärmeenergie zugeführt, so ergeben sich bei isochorer Zustandsänderung eine Temperatur- und eine Druckerhöhung

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow{V_1 = \text{const}} (p_2, V_1, T_2)$$

Abbildung 1.9 zeigt die isochore Zustandsänderung im pV -Diagramm.

Gesetzmäßigkeit. Ähnlich wie bei isobaren Zustandsänderungen gilt folgende Gesetzmäßigkeit: Wird das Volumen eines Gases konstant gehalten, so nimmt der Druck einer beliebigen Gasmenge je Grad Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273,15}$ -tel des Drucks p_0 bei $T_0 = 273 \text{ K}$ (0°C) zu.

Wegen dieser Analogie zwischen isobarer und isochorer Zustandsänderung lässt sich, auf gleiche Weise wie in Abschnitt 1.1.3.2 gezeigt, das Gesetz



Wichtig zu wissen

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1} \quad (1.6)$$

für $V = \text{const.}$

herleiten. Es ist als *Gesetz von Amontons* bekannt und besagt:



Wichtig zu wissen

Bei konstantem Volumen ist das Verhältnis aus Gasdruck und Temperatur konstant:

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad \text{oder} \quad p = \text{const.} \cdot T.$$

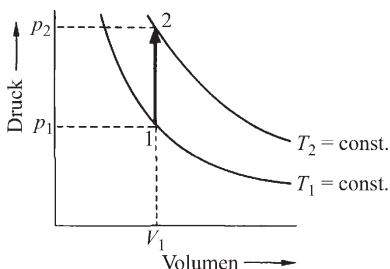


Abb. 1.9 Isochore Zustandsänderung

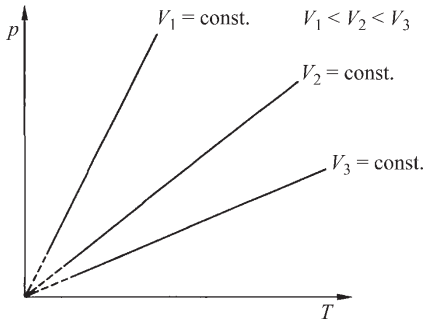


Abb. 1.10 Isochoren eines idealen Gases

Im pT -Diagramm (Abb. 1.10) ergeben sich Ursprungsgeraden, die man als die *Isochoren* des idealen Gases bezeichnet. Ihre Steigungen sind umso geringer, je größer das zur Verfügung stehende Volumen ist. (Bei bestimmter Temperatur verhalten sich der Gasdruck und das Volumen umgekehrt proportional zueinander.)

Rechenbeispiel

Eine mit Helium gefüllte Stahlflasche zeigt bei 20 °C einen Druck von $200 \cdot 10^5$ Pa. Auf welchen Wert steigt der Gasdruck, wenn die Flasche der Sonneneinstrahlung ausgesetzt ist und sich deshalb auf 50 °C erwärmt?



Lösung

Da sich das Volumen der Stahlflasche trotz Erwärmung (*so gut wie*) nicht ändert, vollzieht das Gas eine isochore Zustandsänderung. Der neue Gasdruck ist daher

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = 200 \cdot 10^5 \text{ Pa} \frac{323 \text{ K}}{293 \text{ K}} \\ = 220,5 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Der Gasdruck steigt also um ca. 10 % an.

1.1.3.4 Enthalpie und spezifische Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen

Soll ein Stoff, z. B. ein Gas, von T_1 auf T_2 erwärmt werden, so muss ihm die Wärmeenergie $\Delta Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) = m \cdot c \cdot \Delta T$ zugeführt werden. Dabei bedeuten m seine Masse und c die *spezifische Wärmekapazität*. Darunter versteht man diejenige Wärmemenge, die man einem Kilogramm des Stoffes zuführen muss, um eine Temperaturerhöhung von 1 K zu erhalten.

Ganz besonders bei Gasen stellt man jedoch folgende Besonderheit fest:

Wird das Gas in ein bestimmtes Volumen eingeschlossen ($V = \text{const.}$) und dann erwärmt, so ist eine kleinere Wärmemenge erforderlich, als wenn es sich bei der Erwärmung frei ausdehnen kann ($p = \text{const.}$). Dabei sind in beiden Fällen dieselbe Gasmenge und dieselbe Temperaturerhöhung vorausgesetzt.

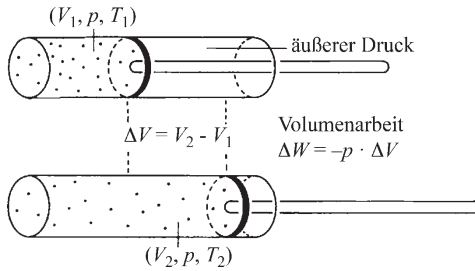


Abb. 1.11 Volumenarbeit bei isobarer Zustandsänderung

Bleibt das Volumen konstant (isochore Zustandsänderung), so erhöht sich durch Wärmezufuhr nur die Bewegungsenergie der Gasteilchen, also nur die Gastemperatur. Soll die Erwärmung jedoch bei gleichbleibendem Druck (also isobar) erfolgen, so muss sich das Gas während der Temperaturerhöhung auch noch ausdehnen. Dabei muss es gegen den äußeren Druck Arbeit (Volumen- oder Hubarbeit) verrichten, die der Volumenänderung ΔV (Abb. 1.11) und dem vorherrschenden Druck p proportional ist und $\Delta W = -p \cdot \Delta V$ beträgt. Die vom Gas verrichtete Arbeit erhält vereinbarungsgemäß ein negatives Vorzeichen (s. auch Kapitel 4, Abb. 4.2).

Bei isobarer Erwärmung eines Gases muss also durch Wärmezufuhr nicht nur die Bewegungsenergie der Gasteilchen erhöht, sondern auch noch der Energiebedarf zur Verrichtung der Volumenarbeit gedeckt werden. Ist für den isochoren Vorgang die Wärmeenergie ΔQ_V erforderlich, so muss beim isobar ablaufenden Prozess die Wärmemenge $\Delta Q_p = \Delta Q_V + p \cdot \Delta V$ aufgewendet werden. Dafür führt man folgende Bezeichnung ein:



Wichtig zu wissen

Die bei einem isobaren Prozess umgesetzte Wärmeenergie ΔQ_p heißt Enthalpieänderung ΔH .

Wegen der Unterschiedlichkeit von ΔQ_V und $\Delta Q_p = \Delta H$ muss auch zwischen den spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen c_V und bei konstantem Druck c_p unterschieden werden. Es gilt:

$$c_V = \frac{\Delta Q_V}{m \cdot \Delta T} \text{ bzw. } c_p = \frac{\Delta H}{m \cdot \Delta T}. \quad (1.7)$$

Da ΔH stets größer als ΔQ_V ist, ergibt sich auch $c_p > c_V$.



Rechenbeispiel

0,5 kg Sauerstoff sollen von 20 °C auf 80 °C erwärmt werden. Welche Wärmemengen müssen zugeführt werden, wenn dabei

- a) der Druck und
b) das Volumen konstant gehalten werden?

Die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten im betreffenden Temperaturintervall betragen:

$$\bar{c}_p = 928,2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$\bar{c}_v = 668,7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

(Beachte: c_p und c_v sind temperaturabhängig.

Deshalb wurden hier die mittleren spezifischen Wärmekapazitäten im betreffenden Temperaturintervall angegeben.)

Lösung:

$$\begin{aligned} \text{zu a)} \quad \Delta Q_p &= \Delta H = m \cdot \bar{c}_p \cdot \Delta T \\ &= 0,5 \text{ kg} \cdot 928,2 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 60 \text{ K} \\ &= 27850 \text{ J} = 27,85 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{zu b)} \quad \Delta Q_v &= m \cdot \bar{c}_v \cdot \Delta T \\ &= 0,5 \text{ kg} \cdot 668,7 \cdot \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 60 \text{ K} \\ &= 20060 \text{ J} = 20,06 \text{ kJ} \end{aligned}$$

1.1.3.5 Adiabatische Zustandsänderung

Zur Durchführung aller bislang besprochenen Zustandsänderungen musste dem Gas entweder von außen Wärme zugeführt oder entzogen werden; sie waren also alle mit einem Wärmeumsatz verbunden. Man kann das Gas aber auch in einen neuen Zustand überführen, indem man es komprimiert oder aber expandieren lässt und dabei den Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert. Solche Zustandsänderungen nennt man *adiabatisch*.

Wichtig zu wissen

Bei adiabatischen Zustandsänderungen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.



Adiabatische Prozesse müssen daher entweder in einem „wärmedichten“ Gefäß – wie z. B. in einer Thermoskanne (in der Fachsprache auch *Kalorimeter* oder *Dewargefäß* genannt) – durchgeführt werden oder die *Zustandsänderung muss so rasch ablaufen*, dass für einen Wärmeaustausch mit der Umgebung keine Zeit bleibt. So ist z. B. die Schallausbreitung in einem Gas ein adiabatischer Prozess, weil dabei Kompressionen und Dilatationen sehr rasch aufeinander folgen.

Gesetzmäßigkeiten. Bei der Kompression eines Gases entsteht Wärme, da man am Gas Arbeit verrichten muss. Dies hatten wir bereits bei der isothermen Zustandsänderung angesprochen. Verläuft die Kompression adiabatisch, weil z. B.

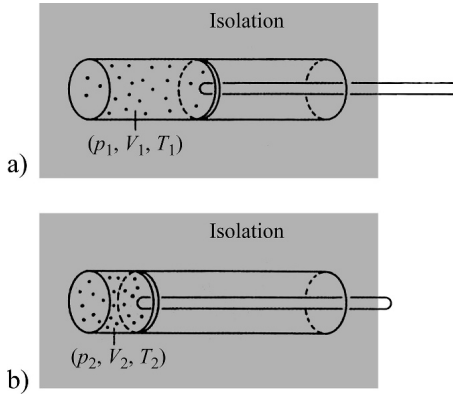


Abb. 1.12 Adiabatische Kompression; a) Ausgangszustand, b) Endzustand

durch gute Isolation der Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert wird, so muss sich dabei – im Gegensatz zur isothermen Zustandsänderung – die Gastemperatur erhöhen (Abb. 1.12). Bei der adiabatischen Expansion kühlt sich das Gas dagegen ab.

Der Gasdruck am Ende der Zustandsänderung hängt somit von zwei Einflüssen ab: von der Volumen- und von der Temperaturänderung des Gases.

Bei jeder Kompression ($V_2 < V_1$) erhöht sich der Gasdruck ($p_2 > p_1$), natürlich auch bei adiabatischen Kompressionen. Weil sich das Gas aber zusätzlich erwärmt ($T_2 > T_1$), ist der Enddruck p_2 größer als bei einer vergleichbaren isothermen Kompression.

Umgekehrt ist es bei der Expansion: Ein adiabatischer Vorgang liefert wegen der Abkühlung des Gases einen geringeren Enddruck als ein isothermer Prozess mit gleicher Volumenvergrößerung. Daher zeigen die *Adiabaten* in der pV -Ebene einen steileren Verlauf als die *Isothermen* (Abb. 1.13).

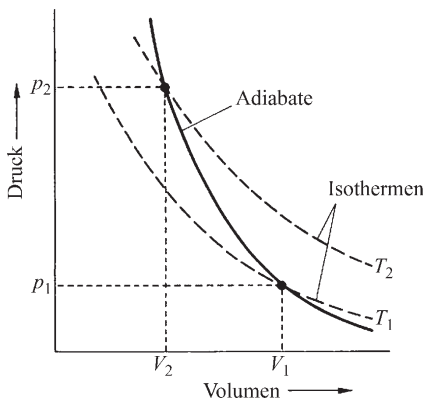


Abb. 1.13 Adiabate eines idealen Gases