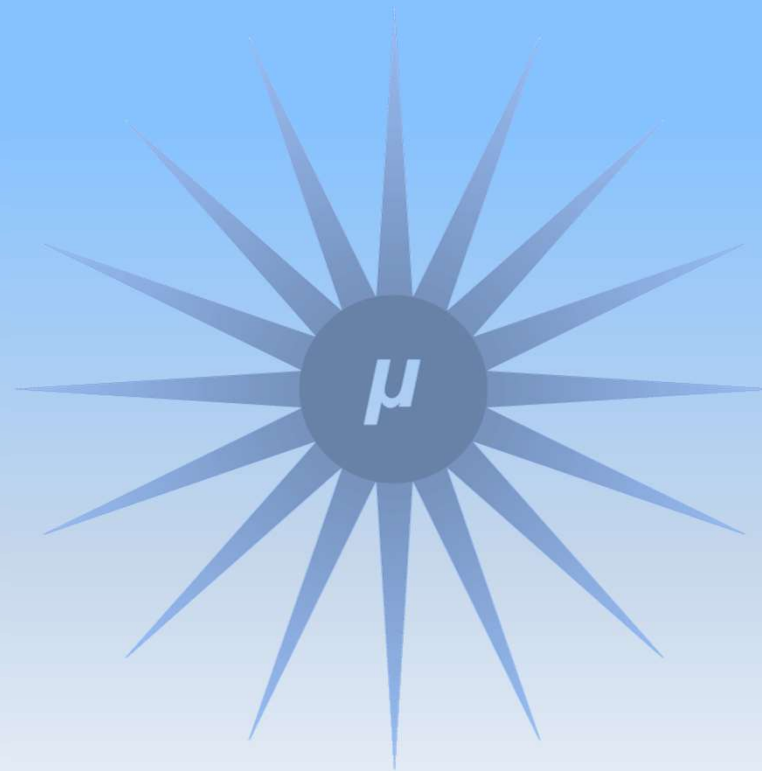


10. Dünne Gase



Einleitung

alle gasigen und gelösten Stoffe zeigen in verdünntem Zustand bemerkenswerte Gemeinsamkeiten

als Musterbeispiel für die besonderen Eigenschaften *dünnere Stoffe* gilt das Verhalten von Gasen

je dünner ein Gas ist, desto deutlicher treten diese Eigenschaften hervor, die im Grenzfall hoher Verdünnung den Charakter strenger Gesetze annehmen

wir wollen im Folgenden zunächst kurz die experimentellen Befunde zusammenstellen, die einheitlich für alle *dünnen Gase* gelten

Gasgesetze

Grundlage sind die im 17. Jh. vom anglo-irischen Wissenschaftler Robert BOYLE durchgeführten Experimente, die mit zu den ersten Ergebnissen der physikalischen Chemie führten

als im 18. Jh. die Ballonfahrt aufkam, lebte Interesse an diesen Experimenten wieder auf französische Wissenschaftler Jacques CHARLES und Joseph-Louis GAY-LUSSAC begannen Verhalten von Gasen unter verschiedenen Bedingungen zu studieren, um mit diesen Kenntnissen die damals neue Technik beherrschbar zu machen

Robert BOYLE untersuchte Änderungen des Gasvolumens in Abhängigkeit vom Druck, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde



BOYLE-MARIOTTESches Gesetz

10.1



Versuchsdurchführung:

Der Kolben eines luftgefüllten Plexiglaszylinders wird mit unterschiedlichen Gewichten belastet.

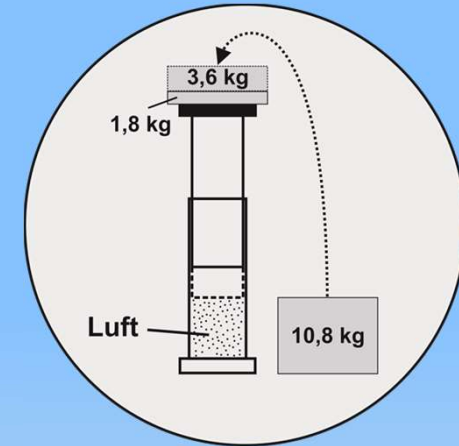
Beobachtung und Erklärung:

Wir finden genau wie R. BOYLE und E. MARIOTTE 1664 bzw. 1676 unabhängig voneinander fanden:

Das Volumen einer bestimmten Gasmenge ist bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional zum Druck (BOYLE-MARIOTTESches Gesetz):

$$V \sim \frac{1}{p} \quad (\text{bei konstantem } T \text{ und } n)$$

Verdoppelt man also z.B. den Druck, dann sinkt das Volumen auf die Hälfte. Gase lassen sich so leicht zusammenpressen, weil sich zwischen ihren Teilchen viel freier Raum befindet.



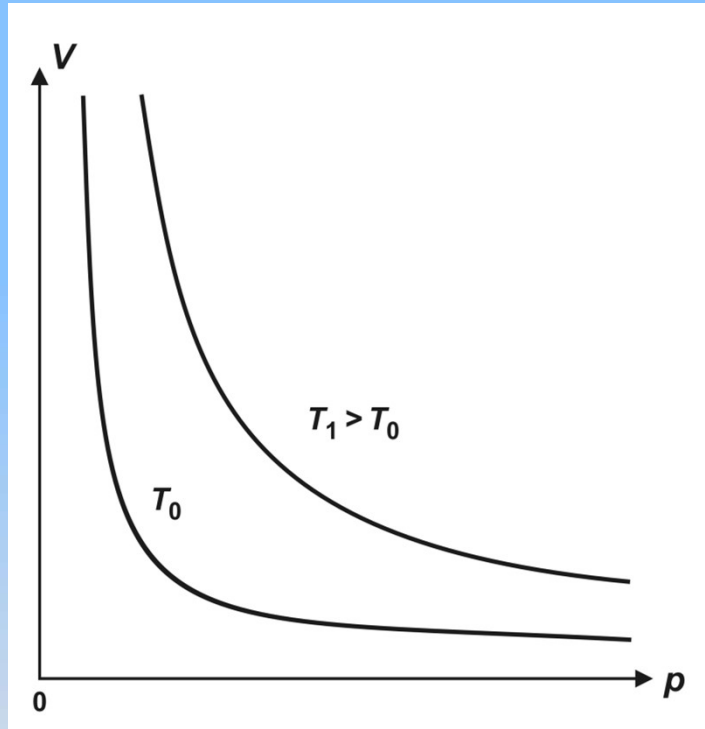
BOYLE-MARIOTTESches Gesetz

Anwendung: „Kartoffelkanone“



<https://www.youtube.com/watch?v=2rLLijLLc6k>

BOYLE-MARIOTTESches Gesetz



Auftragung des Volumens V gegen den Druck p : Volumenabnahme bei Druckerhöhung folgt hyperbolischem Verlauf

Kurve wird auch als ***Isotherme*** bezeichnet, da sie eine Zustandsänderung (hier des Volumens) bei ***konstanter Temperatur*** beschreibt

führt man den Versuch bei verschiedenen Temperaturen durch, erhält man unterschiedliche Isothermen, doch alle folgen dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz, sind also ***Hyperbeln***

Gesetz von CHARLES und GAY-LUSSAC



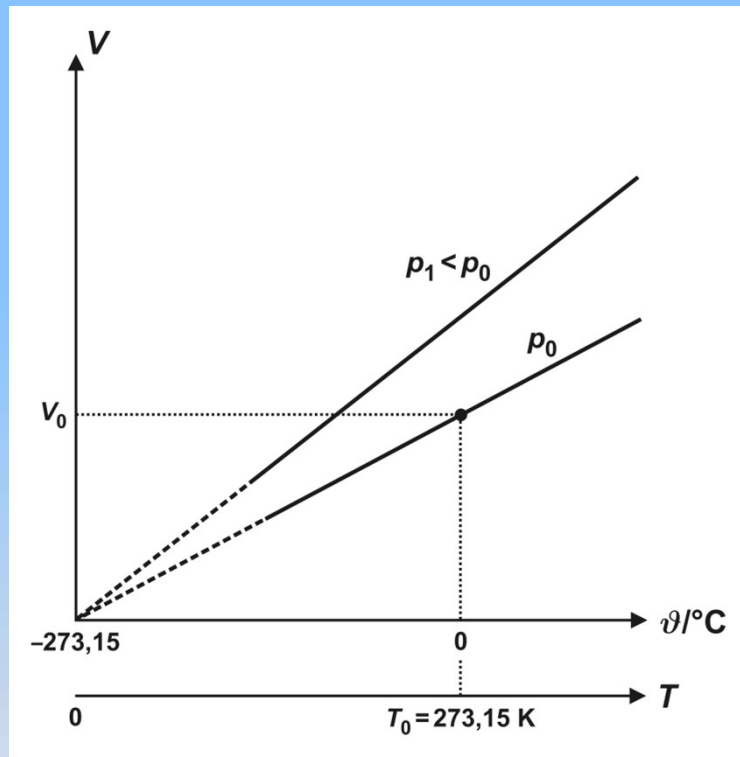
auch zwischen dem Volumen eines Gases und der Temperatur besteht ein einfacher Zusammenhang, wenn jetzt der *Druck* als Parameter *konstant* gehalten wird

erste derartige Untersuchungen stammen von Jacques CHARLES (1787) und Joseph Louis GAY-LUSSAC (1802): Sie fanden, dass sich das Volumen einer bestimmten Gasmenge linear mit der Temperatur ändert:

$$V = V_0 + \alpha_0 \vartheta \quad (\text{bei konstantem } p \text{ und } n)$$

V_0 Ausgangsvolumen einer bestimmten Gasmenge z. B. bei einer Temperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (Eispunkt), ϑ Temperatur auf der Celsius-Skale

Gesetz von CHARLES und GAY-LUSSAC



Extrapolation der **Isobaren** $V(\vartheta)$: alle Geraden $V(\vartheta)$, die zu verschiedenen konstanten Drücken gehören, würden die Temperaturachse bei ca. $\vartheta = -267 \text{ }^{\circ}\text{C}$ schneiden (genau genommen bei $-273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, wie sich bei späteren Messungen herausstellte), unabhängig von der Art des Gases und der Stoffmenge

⇒ Hinweis auf die Existenz eines **absoluten Nullpunkts** der Temperatur

es erschien daher vernünftig, eine neue Temperaturskala einzuführen und die Temperatur von diesem Punkt ausgehend zu messen, da das Volumen niemals negativ werden kann

Gesetz von CHARLES und GAY-LUSSAC

bei Gleichung $V = V_0 + \alpha_0 \vartheta$ muss es sich um *Grenzgesetz* handeln (lediglich Gase über gesamten Temperaturbereich beschreibbar, deren Volumen bei $\vartheta = -273,15 \text{ °C}$ tatsächlich auf null absinkt), nur möglich, wenn Gasteilchen selbst kein Volumen besäßen; auch Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen nicht berücksichtigt; Stoff mit derartigen nicht realen Eigenschaften nennt man *ideales Gas*

Celsius-Temperatur ϑ durch absolute Temperatur ($\vartheta = T - T_0$) ersetzt
 \Rightarrow mit Steigung $\alpha_0 = V_0/T_0$ (aus Randbedingung $V = 0$ für $T = 0$) gilt:

$$V = \frac{V_0}{T_0} T$$

Verhältnis V_0/T_0 für bestimmte Gasmenge bei gleichbleibendem Druck konstant

 $V \sim T$ (bei konstantem p und n)

d. h., Volumen einer bestimmten Gasmenge bei konstantem Druck proportional zur absoluten Temperatur

Prinzip von AVOGADRO



Amedeo AVOGADROS Beitrag zur Gastheorie besteht in der Vorstellung, dass das Volumen eines Gases ein Maß für die Anzahl der Teilchen ist, unabhängig von ihrer Art, d. h. Volumen eines Gases bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck zur Stoffmenge der Gasprobe proportional:

$$V \sim n \quad (\text{bei konstantem } T \text{ und } p)$$

in Gemischen verschiedener Gase B, C, D, ... ist $n = n_B + n_C + n_D + \dots$ zu setzen, also gleich der Summe aller Gasmengen

aus dem Prinzip von AVOGADRO folgt, dass das molare Volumen eines Gases unabhängig von dessen Art ist und nur von T und p abhängt
 \Rightarrow für verschiedene Gase unter Normbedingungen ($T^\ominus = 298 \text{ K}$, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) experimentell bestimmte V_m -Werte sind nahezu gleich und betragen knapp 25 L mol^{-1}

Allgemeines Gasgesetz

zusammengefasst ergeben die drei Beziehungen:

$$V \sim n \cdot T/p$$

nach Einführung eines Proportionalitätsfaktors R :

$$pV = nRT$$

allgemeines Gasgesetz

$R = 8,314 \text{ G K}^{-1}$: *allgemeine* (oder *universelle*) *Gaskonstante*

Beziehung gehört neben den Hauptsätzen zu den am häufigsten zitierten Gleichungen in der physikalischen Chemie

allgemeines Gasgesetz beschreibt Verhalten eines (hypothetischen) *idealen* Gases

zwar ist kein existierendes Gas ideal, dennoch beschreibt Gleichung bei Drücken um 100 kPa und darunter für die meisten Gase deren Verhalten recht gut

Allgemeines Gasgesetz

mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes kann auch das molare Volumen eines idealen Gases bei beliebigen Werten von Druck und Temperatur angegeben werden:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

unter Normbedingungen ($T^\ominus = 298 \text{ K}$, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$) beträgt das molare Volumen eines idealen Gases somit $24,79 \text{ L mol}^{-1}$, was sich durch Einsetzen der Werte leicht zeigen lässt

Gleichung besitzt noch weitreichendere Bedeutung; da molares Volumen eines Stoffes dem Druckkoeffizienten β seines chemischen Potentials entspricht, gilt für ein ideales Gas:

$$\beta = V_m = \frac{RT}{p}$$

Allgemeines Gasgesetz



in Ingenieurwissenschaften häufig etwas andere Formulierung des idealen Gasgesetzes bevorzugt:

$$pV = \frac{m}{M}RT = mR_sT \quad \text{mit } R_s = R/M$$

R_s : *spezifische* (oder *individuelle*) *Gaskonstante*
(Stoffkonstante)

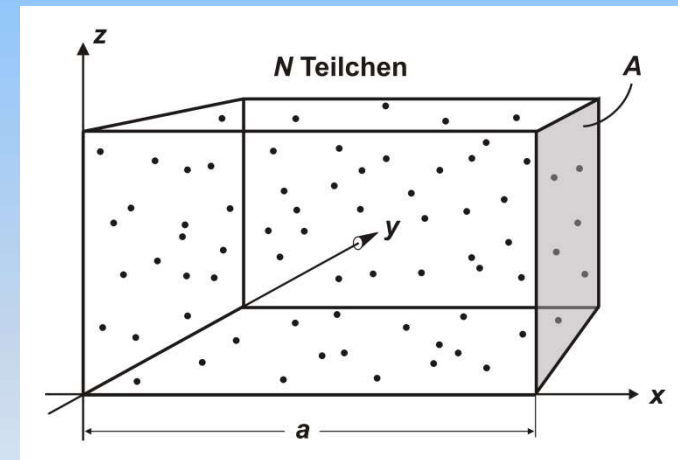
oft findet man aber auch:

$$pv = R_sT$$

v ist das *spezifische Volumen* ($v = V/m$)

Molekularkinetische Deutung

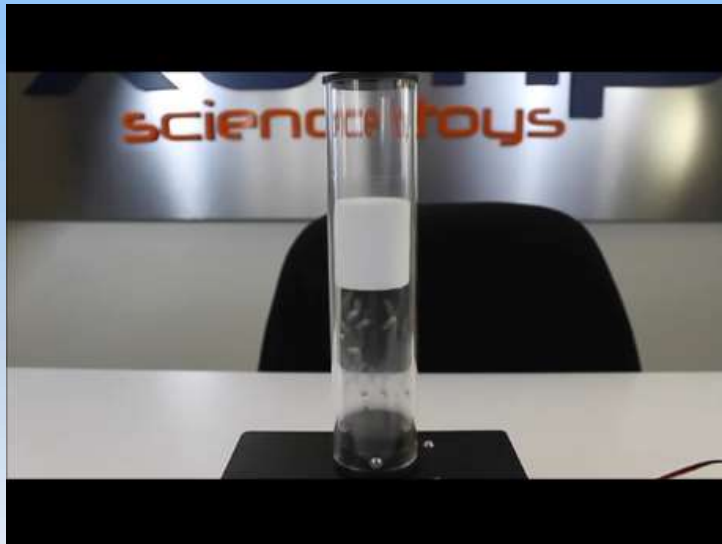
viele Eigenschaften von Gasen recht gut aus Annahme zu verstehen, dass sie aus Riesenzahl kleiner, sich unaufhörlich regellos mit hoher Geschwindigkeit bewogender, elastisch zusammenstoßender Teilchen, den Molekeln, bestehen; Molekeln selbst können aus einzigem Atom wie bei Edelgasen oder aber, wie meist, aus mehreren Atomen (Moleküle) zusammengesetzt sein; wenn sie untereinander zusammenstoßen oder auf die Wände prallen, sollen sie etwa wie Billardkugeln zurückgeworfen werden; Teilchendichte sei so klein, dass genügend Spielraum für eine unbehinderte Bewegung besteht



riesige Zahl winziger Stöße, die in jedem Augenblick auf alle Begrenzungsflächen trifft, erscheint uns als gleichförmiger und gleichbleibender Druck

Molekularkinetische Deutung

als „Modellgas“ eignet sich eine große Zahl kleiner Stahlkugeln, die durch einen rasch schwingenden Kolben in unregelmäßige Bewegung gesetzt werden und sich in etwa so verhalten wie Gasteilchen



<https://www.youtube.com/watch?v=Nbj2Z8ZrdPo>

Demonstration des Gesetzes von CHARLES:

Vergrößert man die Schwingungsfrequenz der Platte, was einer modellmäßigen Temperaturerhöhung entspricht, so ist eine Volumenvergrößerung (bei konstantem Druck) zu beobachten.