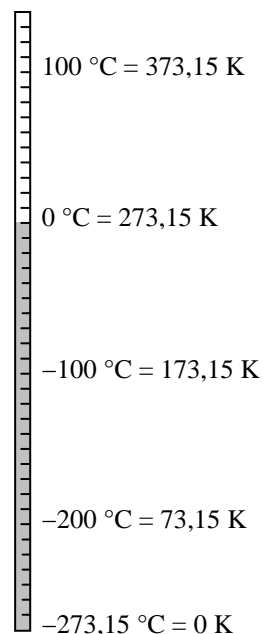


3.2. Ideale Gase

3.2.1. Die absolute Temperatur

Zwei Körper besitzen die **gleiche Temperatur, wenn sie längere Zeit in engem Kontakt miteinander** waren.. Die **Temperatur** messen wir als Ausdehnung einer bestimmten Thermometerflüssigkeit, die sich in engem Kontakt mit der zu messenden Substanz befindet. Da sich verschiedene Thermometerflüssigkeiten wie z.B. Alkohol und Quecksilber bei gemeinsamer Erwärmung im gleichen Verhältnis ausdehnen, geht man von einem **linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Ausdehnung** aus. Aus diesem Grund benötigt man für die Eichung eines Thermometers nur **zwei Temperaturen**, z.B. die von Eiswasser und kochendem Wasser. Man beschriftet die beiden entsprechenden Stellen am Steigrohr mit 0°C bzw. 100°C und unterteilt den dazwischen liegenden Abschnitt einfach in 100 **gleich große Teile**. So erhält man die **Celsius-Skala** der auf das Wasser bezogenen **relativen Temperatur** θ . Verwendet man ein **Gasthermometer** mit geradem Steigrohr **ohne Vorratsblase**, so sieht man, dass sich die 0°C -Marke genau 273,15 Teile über dem Boden des Steigrohres befindet. Bei $-273,15^{\circ}\text{C}$ hätte das Gas also kein Volumen mehr. Dieser Wert ist **unabhängig von der Art des verwendeten Gases** und wird daher als Nullpunkt der **absoluten Temperatur** T mit der Einheit Kelvin K festgelegt. Bei 0 K findet keinerlei Teilchenbewegung mehr statt. Da man einen Körper aber nur abkühlen kann, indem man ihn mit einem noch kälteren Körper in Kontakt bringt, ist der absolute Nullpunkt **unerreichbar**.



relative und absolute Temperaturskala am Gasthermometer

3.2.2. Die innere Energie idealer Gase

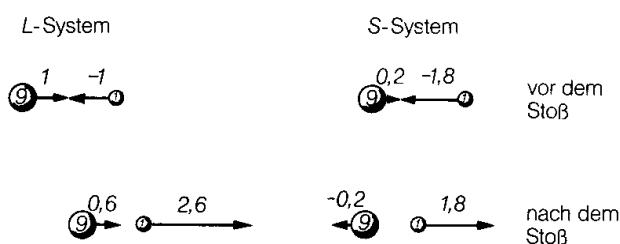
In der kinetischen Gastheorie geht man von der Vorstellung aus, dass sich die Moleküle wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, die nur dann ihre Bewegungsrichtung ändern, wenn sie aufeinander stoßen. Das Gas speichert Wärmeenergie in Form von Bewegungsenergie (**kinetische Energie**) seiner Moleküle. Man nimmt außerdem an, dass alle **einatomigen Gasteilchen** der Masse m und mit der mittleren Geschwindigkeit v bei der

Temperatur T im Mittel die gleiche kinetische Energie $E_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ besitzen

(**Gleichverteilungssatz**). Die Boltzmann-Konstante $k = 1,381 \cdot 10^{23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ hat keine physikalische Bedeutung und dient nur zur Umrechnung der Einheit Kelvin auf die Einheit Joule. Der Gleichverteilungssatz bedeutet also nichts anderes, als dass es sich bei **Temperatur** und **Energie** letztlich um den gleichen Begriff handelt. **Die mittlere kinetische Energie eines beliebigen Atoms hängt nur von der absoluten Temperatur T ab und ist unabhängig von der Masse m der Teilchen.**

Da also die kinetische Energie von schweren und leichten Teilchen gleich groß sein soll, müssen die schweren Teilchen langsamer fliegen als die leichten. Z.B. haben zwei

Moleküle mit den Massen 1 u und 9 u sowie im **Laborsystem** (links) betragsgleichen Geschwindigkeiten 1 m/s und -1 m/s nach der Kollision infolge der **Impulserhaltung** im **Schwerpunktsystem** (rechts) unterschiedliche Geschwindigkeiten: Das schwere Molekül ist langsamer geworden und das leichte schneller. Bei **mehratomigen Gasen** können die Moleküle die zugeführte Wärme nicht nur durch Fortbewegung (**Translation**), sondern auch durch Drehung (**Rotation**) sowie durch Schwingung der Atome gegeneinander (**Vibration**) speichern. Translation ist immer in alle drei Raumrichtungen möglich, aber Rotation ist bei linearen Molekülen wie z.B. O_2 auf zwei Raumachsen eingeschränkt, während gewinkelte Moleküle wie z.B. H_2O um drei Raumachsen drehen können. Teilchen in Kristallen können nicht rotieren, aber dafür in drei Raumrichtungen schwingen. Die Zahl der **unabhängig** voneinander möglichen Bewegungsrichtungen eines Teilchens bezeichnet man als **Freiheitsgrad f** . Ein He-Atom hat demnach nur 3 translatorische Freiheitsgrade, ein O_2 -Molekül 3 translatorische + 2 rotatorische = 5 Freiheitsgrade, ein H_2O -Molekül 3 translatorische + 3 rotatorische = 6 Freiheitsgrade und ein Eisenatom im Gitter 3 translatorische + 3 vibratorische = 6 Freiheitsgrade. Bei steigenden Temperaturen kommen auch bei Molekülen noch Schwingungsfreiheitsgrade hinzu, so dass man im Grenzfall bei einem unsymmetrischen, n -atomigen Molekül wie mit n unabhängigen Atomen rechnen muss und daher auf $n \cdot (3\text{ translatorische} + 3\text{ vibratorische}) = n \cdot 6$ Freiheitsgrade kommt. Das



„Auftauen“ der Schwingungsfreiheitsgrade mit zunehmender Temperatur wird durch die Temperaturabhängigkeit der molaren isochoren Wärmekapazitäten (vgl. 3.3.10.) verdeutlicht. Ein Teilchen mit dem Freiheitsgrad f hat also die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = \frac{f}{2} \cdot k \cdot T$. Die innere kinetische Energie eines idealen

Gases mit N Teilchen ist dann $U_{\text{kin}} = N \cdot \frac{f}{2} \cdot k \cdot T$. Die Teilchenzahl N wird häufig in Mol angegeben, d.h., $N = n \cdot N_A$ mit n = Teilchenzahl in Mol und der **Avogadro-Zahl** $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$. Die beiden Konstanten fasst man in der **Gaskonstanten** $R = N_A \cdot k = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ zusammen. Damit erhält man $U_{\text{kin}} = n \cdot R \cdot \frac{f}{2} \cdot T$.

Insbesondere ist die innere kinetische Energie eines idealen Gases unabhängig von Druck und Volumen; sie hängt allein von der Temperatur ab!

3.2.3. Die Zustandsgleichung idealer Gase

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie lässt sich der **Druck p** berechnen, der von N Molekülen in einem Behälter mit dem **Volumen V** bei der **Temperatur T** auf die Wände ausgeübt wird. Dieser Druck $p = \frac{F}{A}$ kommt durch

die **Kraft $F = z \cdot m \cdot a$** zustande, die von z Teilchen der **Masse m** und der **Geschwindigkeit v** beim Aufprall auf ein Wandstück der Fläche A übertragen wird, d.h. $p = \frac{F}{A} = \frac{z \cdot m \cdot a}{A}$ (1). Die **Beschleunigung a** der Teilchen bei

diesen Stößen kommt dadurch zustande, dass die Geschwindigkeit $-v$ von links des einfliegenden Teilchens nach dem Stoßvorgang mit der **Stoßdauer Δt** mit entgegengesetzter gleicher Geschwindigkeit v nach rechts davonfliegt. Die Beschleunigung ist also $a = \Delta v \cdot \Delta t = 2v \cdot \Delta t$ (2). Innerhalb der Zeit Δt können nur die Teilchen die Wand erreichen, deren Abstand kleiner als $v \cdot \Delta t$ ist (siehe Abbildung unten). Für das **Wandstück mit der Fläche A** kommen also nur die Teilchen in Frage, die sich in dem unten dargestellten Kasten mit der Fläche A und der

Höhe $v \cdot \Delta t$ befinden, also $N \cdot \frac{A \cdot v \cdot \Delta t}{V}$ Stück. Im Mittel wird sich nur $\frac{1}{6}$ dieser Teilchen in die richtige Richtung

auf die Wand zu bewegen, so dass $z = \frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot A \cdot v \cdot \Delta t$ (3). Insgesamt ergibt sich durch Einsetzen von (2) und (3)

in (1) $p = \frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot A \cdot v \cdot \Delta t \cdot \frac{m \cdot 2v \cdot \Delta t}{A} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m \cdot v^2$. Nach dem **Gleichverteilungssatz** ist der **Translationsanteil**

der kinetischen Energie $\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ bzw. $m \cdot v^2 = 3 \cdot k \cdot T$. Setzt man dies in die obige Gleichung ein, so erhält

man $p = \frac{N \cdot k \cdot T}{V} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ oder **$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$** . Bei dieser Herleitung wurden allerdings zwei eigentlich

unzulässige **Vereinfachungen** angenommen, deren resultierende Fehler sich **gegenseitig kompensieren**: Die Annahme, dass alle Teilchen die gleiche Geschwindigkeit v besitzen, obwohl es sich tatsächlich nur um die mittlere Geschwindigkeit handelt und die Annahme, dass sich alle Teilchen in genau eine der Koordinatenrichtungen fliegt und keines schräg fliegt.

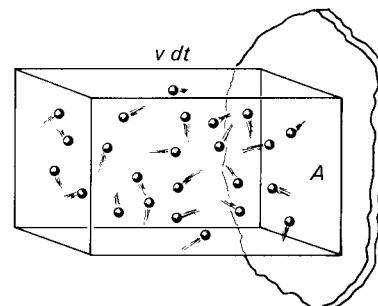
Die Zustandsgleichung idealer Gase

- Ideale Gase haben so geringe Dichten, dass die **zwischenmolekularen Kräfte vernachlässigt** werden können
- Der Druck auf die Gefäßwand und die daraus folgenden Volumenausdehnung kommt dann nur durch den **elastischen Aufprall** der Gasteilchen zustande.
- Je größer die Teilchenzahl n und je kleiner das zur Verfügung stehende Volumen V sind, desto **mehr** Teilchen prallen auf die Gefäßwand. Der Druck ist also proportional zur Teilchenzahl

und antiproportional zum Volumen: $p \sim n \cdot \frac{1}{V}$

- Je größer die Temperatur ist, desto größer ist die **Geschwindigkeit** der Teilchen und desto mehr Kraft wird auf die Gefäßwand übertragen. Der Druck ist also proportional zur Temperatur: $p \sim T$

- Allgemein gilt $p = n \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{V}$ bzw. **$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$** mit der **allgemeine Gaskonstanten** $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Im **p-V-T-Diagramm** rechts ist das molare Volumen $v = V/n$ in Abhängigkeit von Temperatur T und Druck p als Höhe dargestellt.

- Linien gleichen Volumens (**Isochoren** mit $\Delta V = 0$) sind gestrichelt,
- Linien gleichen Drucks (**Isobaren** mit $\Delta p = 0$) sind dünn ausgezogen,
- Linien gleicher Temperatur (**Isothermen** mit $\Delta T = 0$) sind normal ausgezogen
- Linien ohne Wärmeaustausch (**Adiabaten** mit $Q = 0$) sind fett ausgezogen.

Übungen:

Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 9 - 11

