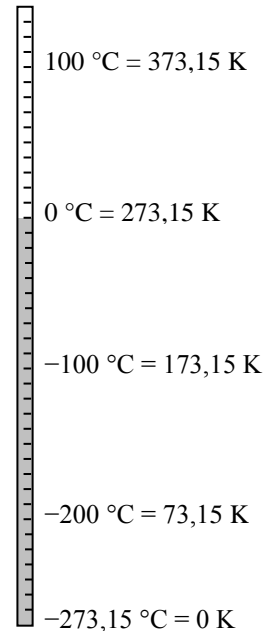


## 3.2. Ideale Gase

### 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  $\theta$** . Verwendet man wie rechts abgebildet 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 °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**.

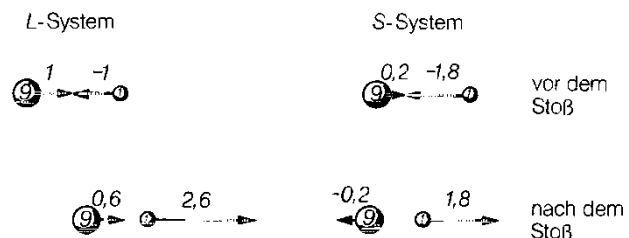


### 3.2.2. Die innere Energie idealer Gase

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.  $\text{O}_2$  auf zwei Raumachsen eingeschränkt, während gewinkelte Moleküle wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{O}_2$ -Molekül 3 translatorische + 2 rotatorische = 5 Freiheitsgrade, ein  $\text{H}_2\text{O}$ -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. Er kommt durch die **Kraft**  $F = \frac{z \cdot \Delta \bar{p}_x}{\Delta t}$  zustande, die von z

Teilchen der Masse m und mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2}$  auf ein Wandstück der Fläche  $A_x$  durch die mittlere Impulsänderung  $\Delta \bar{p}_x = m \cdot \Delta \bar{v}_x = m \cdot 2\bar{v}_x$  senkrecht zu  $A_x$  im Zeitraum  $\Delta t$  übertragen wird, wenn sie nach dem elastischen

Aufprall mit **entgegengesetzt gleicher** mittlerer Geschwindigkeit  $-\bar{v}_x$  wieder davon fliegen:  $p = \frac{F}{A_x} = \frac{z \cdot m \cdot 2\bar{v}_x}{A_x \cdot \Delta t}$ . Innerhalb

der Zeit  $\Delta t$  können nur die Teilchen die Wand erreichen, deren Abstand kleiner als  $\bar{v}_x \cdot \Delta t$  ist (siehe Abbildung unten), also  $N \cdot \frac{A_x \cdot \bar{v}_x \cdot \Delta t}{V}$  Stück. Im Mittel wird sich **nur die Hälfte dieser Teilchen in positive x-Richtung** zur betrachteten Wand  $A_x$

bewegen, so dass  $z = \frac{N}{2} \cdot \frac{A_x \cdot \bar{v}_x \cdot \Delta t}{V}$ . Durch Einsetzen ergibt sich  $p = \frac{N}{2} \cdot \frac{A_x \cdot \bar{v}_x \cdot \Delta t}{V} \cdot \frac{m \cdot 2\bar{v}_x}{A_x \cdot \Delta t} = \frac{N}{V} \cdot m \cdot \bar{v}_x^2$ . Mit  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$

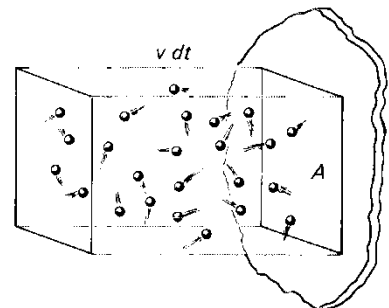
$= \frac{1}{3} \bar{v}^2$  erhält man schließlich  $p = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m \cdot \bar{v}^2$ . Nach dem **Gleichverteilungssatz** ist der **Translationsanteil** der kinetischen

Energie  $\frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$  bzw.  $m \cdot \bar{v}^2 = 3 \cdot k \cdot T$ . 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  **$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$** .

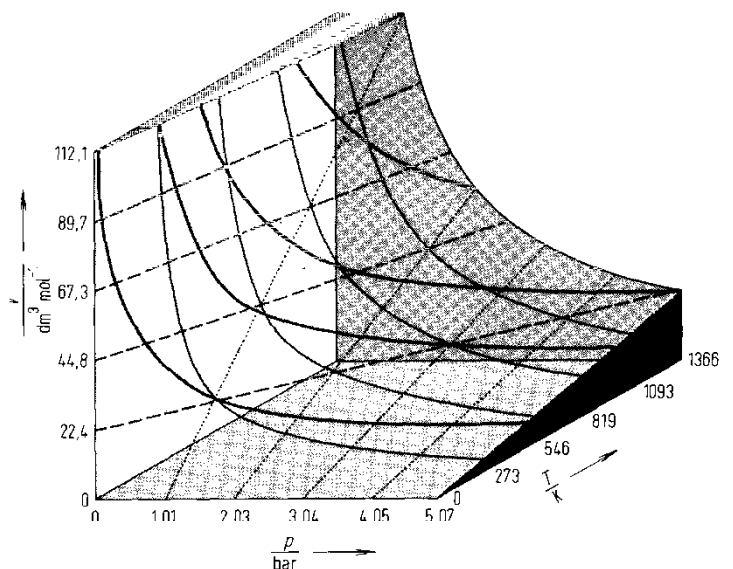
#### Die Zustandsgleichung idealer Gase

- 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