Einführung
in die
Theoretische Physik

Thermodynamik I

Siegfried Petry

Fassung vom 25. November 2011

I n h a l t :

1 Einleitung **2**

2 Temperaturskalen **3**

3 Längen- und Volumenausdehnung von Körpern **4**

3.1 Längen- und Volumenausdehnung von Festkörpern, Volumenausdehnung von Flüssigkeiten **4**

3.2 Das Verhalten von Gasen bei Erwärmung **5**

3.2.1 Isobare Erwärmung **5**

3.2.2 Isochore Erwärmung **5**

3.3 Zwei weitere Formen der Zustandsänderung von Gasen **6**

3.3.1 Isotherme Zustandsänderung des idealen Gases **6**

3.3.2 Adiabatische Zustandsänderung des idealen Gases **8**

3.4 Das allgemeine Gasgesetz **8**

4 Ideales Gas und reale Gase **10**

4.1 Ideales Gas **10**

4.2 Reales Gas – Van-der-Waals-Zustandsgleichung **10**

4.3 Verflüssigung realer Gase **13**

5 Messung von Wärmemengen, Wärmekapazität **14**

1 Einleitung

Die Begriffe »Wärme«, »Temperatur« und »Wärmemenge« sind uns so geläufig und der Umgang mit ihnen ist uns so vertraut und selbstverständlich, dass wir uns kaum mehr vorstellen können, wie schwierig und mühsam es war, für diese Begriffe wissenschaftlich befriedigende Definitionen und für die entsprechenden physikalischen Größen brauchbare Messvorschriften zu schaffen. Sicherlich war im 18. Jahrhundert die Wärmelehre eines der schwierigsten Gebiete der Physik.

Zwar besitzt der Mensch in der Oberfläche seines Körpers Sensoren für die »Warmheit« (oder »Kaltheit«) eines Gegenstandes seiner Umwelt, aber dieser »Temperatursinn« ist grob und zudem leicht zu täuschen und daher physikalisch unbrauchbar. Wie also können wir das Phänomen »Wärme« wissenschaftlich angehen?

1. Wir verabreden zunächst, dass wir die sinnlich (wenn auch sehr ungenau) wahrnehmbare »Warmheit« eines Körpers als seine »Temperatur« bezeichnen wollen. Weiter wollen wir annehmen (!), dass reine Substanzen jeweils bei immer derselben Temperatur schmelzen und sieden. (Wir müssen natürlich zugeben, dass es sich dabei um eine Unterstellung oder Vorannahme handelt, deren Richtigkeit erst sehr viel später gezeigt werden kann. Aber wie oftmals in der Physik zeigt sich auch hier, dass man ohne gewisse Vorannahmen nicht weiterkommt. Mit zunehmender Entwicklung des jeweiligen Teilgebiets der Physik können diese Vorannahmen jedoch stets bestätigt oder aber widerlegt werden.) Durch die Schmelz- und Siedepunkte reiner Substanzen können wir zahlreiche, zumindest für Vergleiche brauchbare Fixpunkte der Temperatur erhalten, ohne dass wir diesen Fixpunkten schon genaue Werte der Temperatur zuordnen könnten. (Dabei sind die Schmelzpunkte besser geeignet als die Siedepunkte, da sie in weit geringerem Maß vom Luftdruck abhängen.)

2. Der nächste Schritt ist die Beobachtung, dass zwei Körper, die sich längere Zeit in engem Kontakt mit einander befinden, offenbar dieselbe Temperatur annehmen. Bringt man z. B. in ein »Temperaturbad«, das aus schmelzendem und geschmolzenem Eis (also Wasser) besteht, ein Stück stark gekühltes Eis, das zunächst noch nicht schmilzt, so beginnt es nach einiger Zeit ebenfalls zu schmelzen. (Ein sehr skeptischer Kritiker könnte einwenden, es handle sich dabei doch immerhin um dieselbe Substanz, und es könnte bei einer anderen Substanz anders sein. – Wir müssen zugeben, dass es sich auch hier im Grunde um eine Unterstellung handelt, die nicht leicht oder zunächst gar nicht beweisbar ist.)

3. Weiter kann man beobachten, dass anhaltende Wärmezufuhr (etwa mit einer elektrischen Heizplatte oder einem Gasbrenner) schließlich alles Eis der Mischung zum Schmelzen bringt und dass danach die Temperatur des Wasserbades ständig steigt (was zunächst mit der Hand bemerkt werden kann), und dass dann nach und nach verschiedene Substanzen im Wasser zu schmelzen beginnen, und zwar beispielsweise der Reihe nach: Ameisensäure, Glycerin, Phenol und woodsches Metall. Irgendwann beginnt dann das Wasser zu sieden. Mit dem ersten thermischen Messgerät, das gleich erklärt werden wird, können wir zeigen, dass beim Sieden trotz Wärmezufuhr die Temperatur des Wassers sich nicht ändert.

4. Beim Erwärmen des Wassers kann ferner beobachtet werden, dass gewisse Eigenschaften von Körpern, die sich in dem Wasserbad befinden, sich mit der Temperatur verändern, z. B. nehmen im Allgemeinen das Volumen und der spezifische elektrische Widerstand zu.

5. Jetzt sind wir in der Lage, ein vorläufiges Thermometer zu bauen: Nach einer Idee von CELSIUS (1742) wird an einen kleinen Hohlkörper aus Glas eine Kapillare von konstantem inneren Querschnitt angeschmolzen und der Glaskörper mit Quecksilber gefüllt. Der Glaskörper wird in ein Eis-Wasser-

Gemisch gebracht und der Stand der Quecksilbersäule an der Kapillare markiert. Während das Gemisch erwärmt wird, steigt infolge der Ausdehnung des Quecksilbervorrats der Quecksilberfaden in der Kapillare, bis das Wasser zu sieden beginnt. Auch jetzt wird der Stand der Quecksilbersäule an der Kapillare markiert. Der Abstand der beiden Marken wird in 100 gleiche Teile geteilt. Damit besitzen wir ein Gerät zur Messung der »CELSIUS-Temperatur« eines Körpers. Bei der Anwendung muss lediglich der Quecksilbervorrat des Thermometers über eine gewisse Zeit in engem Kontakt mit dem Körper sein, und zwar so lange, bis der Quecksilberfaden nicht mehr länger oder kürzer wird.

Selbstverständlich ist diese Temperaturmessung völlig willkürlich. Das zeigt ein Vergleich mit einem ähnlichen Thermometer, das z. B. mit Oktan gefüllt ist, und das – außer an den beiden Fixpunkten – stets eine etwas andere Temperatur anzeigt als das Quecksilberthermometer. Aber immerhin haben wir ein objektives Temperaturmaß gefunden – wir müssen nur stets angeben, ob es sich bei einer Temperaturangabe um die »Quecksilbertemperatur« oder um die »Oktantemperatur« handelt.

Dies wirft sofort die Frage auf, ob es denn überhaupt eine objektiv richtige Temperaturmessung gibt, und wenn ja, woran diese zu erkennen ist. Ja, man kann sogar mit Recht fragen, ob der Begriff »Temperatur« überhaupt einen Sinn und eine objektive Bedeutung hat. Ferner: Wodurch unterscheidet sich physikalisch ein wärmerer Körper von einem kälteren? Was geschieht in einem Körper, wenn man ihn erwärmt, wenn man ihm »Wärme zuführt«, was ja zunächst nichts anderes bedeutet, als dass man ihn in Kontakt mit einem wärmeren Körper bringt. Wodurch findet der dabei beobachtbare Temperaturausgleich statt? Fließt dabei irgendetwas vom wärmeren Körper auf den kälteren oder umgekehrt? Und wenn ja, was ist dieses »Etwas«? Ist es so etwas wie ein Stoff, eine Art Materie? Tatsächlich glaubten die Physiker lange Zeit, die Wärme sei etwas Stoffliches, so etwas wie ein Gas oder eine Flüssigkeit, obwohl man beim Temperaturausgleich zwischen zwei Körpern keine Veränderung ihrer Masse nachweisen konnte. – Was also ist Wärme?

Im Grunde haben es alle schon immer gewusst: Man kann Wärme durch Reibung erzeugen – folglich kann sie kein Stoff sein. Wer kalte Hände hat, reibt sie aneinander, und schon die Steinzeitmenschen haben nach diesem Prinzip Feuer entfacht. Nur hat sich lange Zeit niemand darüber tiefere Gedanken gemacht.

Überall dort, wo der Energieerhaltungssatz der Mechanik nicht gilt, nämlich überall dort, wo Reibung im Spiel ist, tritt Wärme auf. Wärme ist also – neben der kinetischen und der potentiellen Energie der Mechanik – eine weitere Erscheinungsform der Energie. Damit ist allerdings die Frage, was denn einen wärmeren Körper von einem kälteren konkret unterscheide, noch lange nicht beantwortet, es sei denn, man gibt sich mit der Antwort zufrieden, er enthalte eben mehr Wärme oder mehr Energie. Aber worin manifestiert sich denn dieses Mehr an Energie? Und könnte die Wärmeenergie schließlich nicht doch auf eine der klassischen Energieformen der Mechanik – kinetische und potentielle Energie – zurückgeführt werden? Die Physiker mussten längere Zeit mit diesen Ungewissheiten leben, und sie haben einstweilen die leichter zugänglichen Wirkungen der Erwärmung untersucht. Vor einer kurzen Darstellung der Ergebnisse folgt hier zunächst ein Abschnitt über die Temperaturskalen.

2 Temperaturskalen

Die Einheit der thermodynamischen Temperatur ist eine Basiseinheit des Internationalen Einheitensystems (SI) und heißt Kelvin (K). 1 Kelvin ist der 273,16-te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers. (Der Tripelpunkt ist das Wertepaar von Temperatur und Druck, bei dem drei Phasen [fest, flüssig, gasförmig] eines Reinstoffes vorhanden sind. Der Tripelpunkt des

Wassers ist T = 273,16 K [$\triangleq$ 0,01 °C]; p = 610,6 Pa. Sein Temperaturwert ist als Fundamentalpunkt der internationalen Temperaturskala festgelegt worden.)

Daneben ist der Grad Celsius (°C) eine gesetzliche Einheit. So ist die Temperatur die einzige physikalische Größenart mit zwei Formelzeichen: T für die Temperatur in Kelvin (»absolute Temperatur«), t für die Temperatur in Grad Celsius. Als Folge davon gelten besondere Vereinbarungen:

- Sollten in einer Formel beide Formelzeichen (°C und K) vorkommen, dürfen sie nicht gegeneinander gekürzt werden.
- Temperaturdifferenzen ΔT und Δt werden in Kelvin (K) angegeben. Für Differenzen Δt in Celsius-Temperaturen ist auch die Einheit Grad Celsius (°C) zulässig.
- Als Einheiten der Temperatur*differenz* sind Kelvin und Grad Celsius gegeneinander kürzbar.

Die Kelvin-Temperatur des Nullpunkts der Celsiusskala ist T_0 = 273,15 K. Folglich ist

$$\frac{t}{°\mathrm{C}} = \frac{T - T_0}{\mathrm{K}} = \frac{T - 273{,}15\ \mathrm{K}}{\mathrm{K}} \quad \text{und} \quad \frac{T}{\mathrm{K}} = \frac{t}{°\mathrm{C}} + \frac{T_0}{\mathrm{K}} = \frac{t}{°\mathrm{C}} + 273{,}15.$$

3 Längen- und Volumenausdehnung von Körpern

3.1 Längen- und Volumenausdehnung von Festkörpern, Volumenausdehnung von Flüssigkeiten

Die Längenzunahme Δl eines Körpers bei Erwärmung ist (fast immer, wenn auch nur in gewissen Grenzen) proportional zur ursprünglichen Länge l_0 und zur Temperaturerhöhung ΔT:

$$\Delta l = \alpha\, l_0\, \Delta T.$$

Die Länge des Körpers bei der um ΔT erhöhten Temperatur beträgt dann

$$l = l_0 (1 + \alpha\, \Delta T).$$

Die vom Material des Körpers abhängige Konstante α heißt linearer Ausdehnungskoeffizient des Materials.

Entsprechend gilt für die Volumenzunahme ΔV (auch von Flüssigkeiten)

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T,$$

und für das Volumen bei der veränderten Temperatur

$$V = V_0 (1 + \alpha_V\, \Delta T).$$

Der Faktor α_V heißt Volumenausdehnungskoeffizient des betreffenden Stoffes.

Wie man für einen Quader leicht zeigen kann, ist annähernd $\alpha_V = 3\ \alpha$, was jedoch auch allgemein gilt.

Anmerkung: Da die Wärmeausdehnung bei Festkörpern und Flüssigkeiten sehr gering ist, spielt im Allgemeinen die Ausgangstemperatur T_0, bei der die Länge l_0 bzw. das Volumen V_0 gemessen wurde, keine Rolle. Ganz anders ist dies bei Gasen.

3.2 Das Verhalten von Gasen bei Erwärmung

Da Gase einerseits kein definiertes Eigenvolumen besitzen, sondern jeden ihnen dargebotenen Raum ausfüllen, und andererseits kompressibel sind, hängt ihr Verhalten bei Erwärmung von den jeweiligen Bedingungen ab. Wir unterscheiden zunächst die Erwärmung bei konstantem Druck (»isobar«) und die bei konstantem Volumen (»isochor«).

Bei der isobaren Erwärmung wird das Gas in einen Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen, auf den von außen eine konstante Kraft wirkt. Dadurch wird der Druck des Gases konstant gehalten, und das Volumen nimmt bei Erwärmung zu.

Bei der isochoren Erwärmung wird das Gas in einen druckfesten Behälter eingeschlossen, dessen Volumen sich (praktisch) nicht ändert. Dann steigt bei Erwärmung der Druck des Gases.

Wegen der beträchtlichen Volumen- bzw. Druckänderung ist es jetzt nötig, stets von dem Volumen bzw. von dem Druck bei einer ganz bestimmten Temperatur auszugehen. Hierfür bietet sich wegen ihrer bequemen Reproduzierbarkeit die Temperatur 0 °C an.

3.2.1 Isobare Erwärmung

Hier gilt:

$$V_t = V_{0°\mathrm{C}}\,(1+\gamma t).$$

Für das »ideale Gas« (siehe unten) und angenähert für viele reale Gase bei nicht zu niedrigen Temperaturen ist γ = 1/273,15 K. Für diese Gase gilt dann auch

$$V_t = V_{0°\mathrm{C}}\left(\frac{273{,}15\ \mathrm{K} + t\,\frac{\mathrm{K}}{°\mathrm{C}}}{273{,}15\ \mathrm{K}}\right) = V_{0°\mathrm{C}}\left(\frac{T_0 + t\,\frac{\mathrm{K}}{°\mathrm{C}}}{T_0}\right) = V_{0°\mathrm{C}}\,\frac{T}{T_0},$$

wofür man auch schreiben kann

$$V_T = V_{T_0}\,\frac{T}{T_0}.$$

Dabei ist T die absolute Temperatur oder Kelvin-Temperatur und T_0 = 0 °C = 273,15 K.

Für die Volumina bei den Temperaturen T_1 und T_2 gilt dann:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{V}{T} = \text{konstant}$$ **1. Gesetz von Gay-Lussac**

Bei isobarer Erwärmung ist das Volumen eines Gases seiner absoluten Temperatur proportional.

3.2.2 Isochore Erwärmung

Wenn das Volumen des idealen Gases bei der Erwärmung konstant gehalten wird, nimmt sein Druck in gleichem Maß zu wie oben das Volumen:

$$p_t = p_{0°\mathrm{C}}\,(1+\gamma t),$$

wobei γ denselben Wert hat wie der Volumenausdehnungskoeffizient. Daraus folgt analog

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{p}{T} = \text{konstant}$$ **2. Gesetz von Gay-Lussac**

Bei isochorer Erwärmung ist der Druck des Gases seiner absoluten Temperatur proportional.

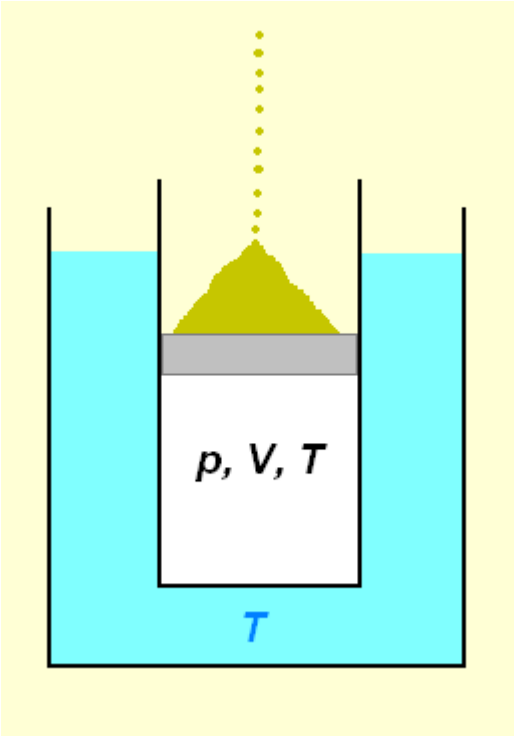
Die Proportionalität, die in diesen Gesetzen ausgedrückt wird, ist übrigens ein deutlicher Hinweis darauf, dass das CELSIUS-Thermometer ein recht brauchbares Instrument ist. CELSIUS hatte bei der Wahl der Thermometerflüssigkeit offenbar eine glückliche Hand: der Ausdehnungskoeffizient von Quecksilber ist – wie sich nachträglich herausgestellt hat – sehr konstant.

3.3 Zwei weitere Formen der Zustandsänderung von Gasen

Der Zustand einer bestimmten Menge eines Gases wird durch drei Größen eindeutig bestimmt: durch seinen Druck *p*, sein Volumen *V* und seine Temperatur *T*. Diese drei Größen heißen **Zustandsgrößen** des Gases. Im vorigen Kapitel wurden zwei Zustandsänderungen des idealen Gases behandelt, bei denen die Temperatur die unabhängige Variable war und das Volumen bzw. der Druck die abhängige Variable. Es sollen nun zwei andere wichtige Zustandsänderungen behandelt werden.

3.3.1 Isotherme Zustandsänderung des idealen Gases

Bei der isothermen Zustandsänderung wird die Temperatur des Gases konstant gehalten. Dies geschieht dadurch, dass der Behälter des Gases in eine Flüssigkeit von konstanter Temperatur (»Wärmebad«) getaucht wird, sodass das Gas in engem Wärmeaustausch mit der Flüssigkeit steht. Dann wird der Druck des Gases verändert, wodurch sich auch sein Volumen verändert. Damit die Temperatur des Gases dabei wirklich konstant bleibt, müsste die Zustandsänderung, also die Variation des Drucks, sehr langsam (»quasi-statisch«) erfolgen. Das bedeutet, dass isotherme Zustandsänderungen nur angenähert realisiert werden können. Eine Möglichkeit dazu zeigt die folgende Abbildung. Hier wird der Druck, den der Kolben auf das Gas ausübt, langsam erhöht, indem man Sand auf den Kolben rieseln lässt.

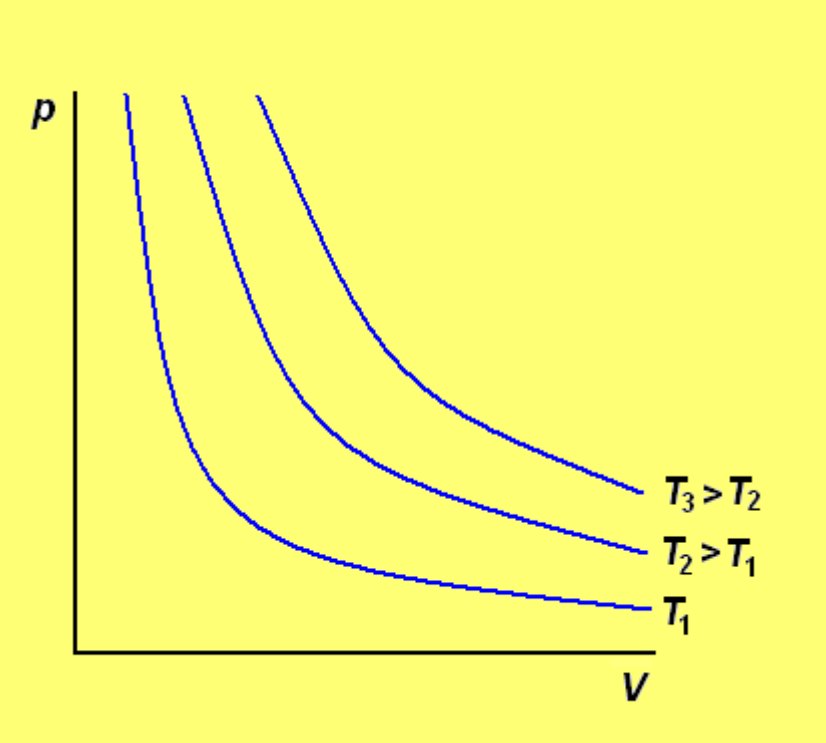


Mit zunehmendem Druck – bedingt durch das steigende Gewicht des Sandes – nimmt das Volumen des Gases ab. Dabei steigt der Druck des Gases, sodass die untere Fläche des Kolbens von oben und von unten immer gleich große Kräfte erfährt. Mit anderen Worten: Der Druck, den das Gas auf den Kolben (und auf die Wände seines Gefäßes) ausübt, ist immer so groß wie der Druck, den der Kolben auf das Gas ausübt. Daher kann man sagen, dass die Anordnung immer im Gleichgewicht ist. Eine sehr wichtige Folge davon ist, dass der Vorgang »reversibel«, das heißt umkehrbar ist. Vermindert man den Druck, den der Kolben auf das Gas ausübt, ganz langsam, dehnt sich das Gas wieder aus und durchläuft dabei dieselbe Folge von Zuständen, nur in umgekehrter Reihenfolge, wie bei der vorangegangenen Kompression. Das bedeutet: Wenn das Gas während der Expansion zu irgendeinem Zeitpunkt den Druck p_1 hat, dann hat es dabei dasselbe Volumen V_1, das es bei der Kompression hatte, als sein Druck gleich p_1 war.

Das Ergebnis dieses Experiments ist das **Gesetz von Boyle-Mariotte**: Druck und Volumen des (idealen) Gases sind umgekehrt proportional:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{oder} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{oder} \quad pV = \text{konstant.}$$

(Näheres über das Gedankenkonstrukt »ideales Gas« wird im 4. Kapitel gesagt.)
Die Konstante in der letzten Gleichung hängt außer von der Gasmenge von der Temperatur ab, bei der der Versuch durchgeführt wird. Die Graphen der Zustandsgleichung (»Isothermen« genannt) sind Hyperbeln, deren Scheitel mit zunehmender Temperatur immer weiter vom Ursprung entfernt sind. Durch jeden Punkt des pV-Diagramms geht genau eine Hyperbel, und zu jeder Hyperbel und damit zu jedem Punkt des Diagramms gehört eine ganz bestimmte Temperatur.



Bei der Kompression verrichtet der Kolben mechanische Arbeit am Gas, bei der Expansion verrichtet das Gas mechanische Arbeit am Kolben. Für das Differential dieser Arbeit gilt im ersten Fall

$$\mathrm{d}W = F\,\mathrm{d}s = p\,A\mathrm{d}s = -p\,\mathrm{d}V.$$

F ist die auf das Gas wirkende Kraft, A die Fläche des Kolbens, ds das Differential des Weges, den der Kolben zurücklegt. A ds = – dV, weil dV negativ ist (die Verschiebung führt zu einer Abnahme des Volumens). Daraus folgt für die Kompressionsarbeit vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2:

$$W_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V,$$

und mit

$$pV = p_1 V_1 \quad \Rightarrow \quad p = \frac{p_1 V_1}{V}$$

$$W_{1,2} = -p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -p_1 V_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln\frac{V_1}{V_2}.$$

Bei der Expansion gilt $\mathrm{d}W = -F\,\mathrm{d}s = -p\,A\mathrm{d}s = -p\,\mathrm{d}V,$ wobei das Minuszeichen jetzt daher rührt, dass F und ds entgegengesetzt gerichtet sind. Dann ist die vom Kolben am Gas verrichtete Arbeit

$$W_{2,1} = -p_2 V_2 \int_{V_2}^{V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -\underset{p_1 V_1}{p_2 V_2} \ln\frac{V_1}{V_2} = -p_1 V_1 \ln\frac{V_1}{V_2} = -W_{1,2}.$$

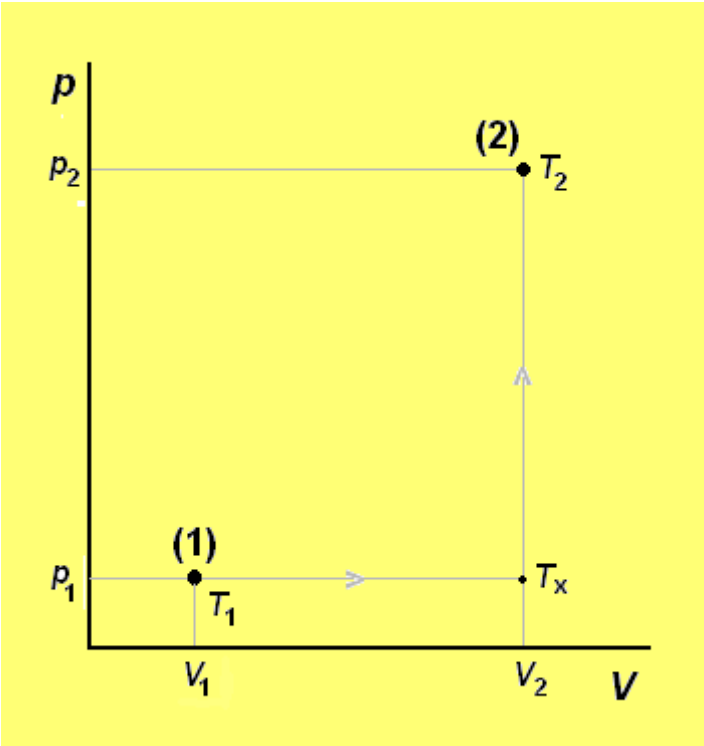
3.3.2 Adiabatische Zustandsänderung des idealen Gases

Bei einer adiabatischen Zustandsänderung (die auch isentropisch genannt wird) findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung des Gases statt. Eine solche Zustandsänderung ist – wenn sie langsam verläuft – auch durch gute Wärmeisolation des Zylinders, in dem sich das Gas befindet, nur unzureichend zu realisieren, da ja schon die Wände zur Umgebung gehören. Wohl aber können adiabatische Zustandsänderungen dadurch gut angenährt werden, dass man sie sehr rasch ablaufen lässt, sodass dem Gas keine Zeit für einen nennenswerten Wärmeaustausch mit der Umgebung bleibt. (Dies gilt zum Beispiel für die Druck- und Volumenschwankungen in einer Schallwelle, welche daher adiabatisch verlaufen.)

Da sich das Gas bei adiabatischer Kompression erwärmt, steigt sein Druck stärker an als bei isothermer Kompression. Eine mathematische Behandlung der adiabatischen Zustandsänderung ist erst später möglich.

3.4 Das allgemeine Gasgesetz

Wir betrachten nun eine allgemeine Zustandsänderung des (idealen) Gases, bei der sich alle drei Zustandsgrößen p, V und T ändern. Im Zustand (1) haben die drei Zustandsgrößen die Werte p_1, V_1 und T_1. Dann wird das Gas auf beliebige Weise in einen anderen Zustand (2) übergeführt, in dem seine Zustandsgrößen die Werte p_2, V_2 und T_2 haben. Zur Vereinfachung der Rechnung nehmen wir die Veränderung des Zustandes auf einem ganz bestimmten Weg im pV-Diagramm vor. Die Allgemeingültigkeit des Ergebnisses wird dadurch nicht beeinträchtigt.



Zunächst werde das Gas bei konstantem Druck durch Erwärmung auf das Volumen V_2 gebracht. Seine Temperatur sei dann T_x. Für diese Zustandsänderung gilt:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_x}{T_1} \quad \Rightarrow \quad T_x = \frac{V_2 T_1}{V_1}.$$

Dann werde das Gas bei konstantem Volumen auf die Temperatur T_2 erwärmt. Für diese Zustandsänderung gilt:

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_x},$$

Mit dem Wert von T_x von oben ergibt sich daraus:

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \quad \text{oder} \quad \frac{pV}{T} = \text{konstant.}$$

Bleibt noch zu klären, wovon die rechts stehende Konstante abhängt und wie groß sie ist. Das Volumen des Gases ist bei einer konstanter Temperatur und konstantem Druck der Anzahl der darin enthaltenen Moleküle proportional. Da diese Zahl sehr groß ist, rechnet man bequemer mit der Stoffmenge n des Gases.

Zur Gedächtnisauffrischung:

Die SI-Einheit der Stoffmenge n ist das Mol (Einheitenzeichen: mol). Ein Mol ist die Stoffmenge, in der so viel Teilchen enthalten sind wie Atome in 12,000... g des Kohlenstoffisotops C 12. Die Stoffmenge 1 mol enthält bei allen Stoffen $6{,}022\,136\,7 \cdot 10^{23}$ Teilchen (AVOGADRO-Konstante).

Folglich ist auch

$$\frac{pV}{T} \sim n \quad \text{oder} \quad \frac{pV}{T} = n R_m .$$

Der Proportionalitätsfaktor R_m ist die (universelle) molare Gaskonstante.

$$R_m = 8{,}31451 \text{ J/(mol K)}.$$

Dieses Gesetz heißt »Allgemeines Gasgesetz« und gilt streng nur für das ideale Gas, mit guter Annäherung jedoch auch für reale Gase bei genügender Entfernung vom Kondensationspunkt (Verflüssigungspunkt).

Das Allgemeine Gasgesetz wird häufig auch in der Form

$$\frac{pV}{T} = m R$$

geschrieben. Dabei ist m die Masse des Gases und R die »spezifische Gaskonstante«. Sie ist von der Art des Gases abhängig; ihre Einheit ist [R] = J/(kg K). Die Anwendung dieser Variante des Allgemeinen Gasgesetzes ist in der Regel wesentlich umständlicher, da die spezifische Gaskonstante für jedes Gas oder Gasgemisch neu berechnet werden muss, da sie von dem Gewicht eines Gasmoleküls (bzw. vom mittleren Molekulargewicht der Mischung) abhängig ist.

4 Ideales Gas und reale Gase

4.1 Ideales Gas

Was der Massenpunkt in der Mechanik ist, ist das ideale Gas in der Thermodynamik: ein überaus nützliches (aber in sich widersprüchliches) Gedankenkonstrukt.

Das ideale Gas besteht aus Molekülen, die zwar Masse, aber kein Volumen besitzen, also aus Massenpunkten. Von den Molekülen des idealen Gases wird ferner angenommen, dass sie keinerlei Kräfte – weder anziehende noch abstoßende – aufeinander ausüben. Zusammenstöße zwischen Molekülen (wie sollen punktförmige Moleküle überhaupt zusammenstoßen können?) und Stöße gegen die Wände des Gefäßes, in dem sich das Gas befindet, spielen erst in der kinetischen Gastheorie eine Rolle.

Die praktische Bedeutung dieser Idealvorstellung beruht darauf, dass viele »reale Gase« sich nahezu wie das ideale Gas verhalten, insbesondere dann, wenn ihr Zustand weit genug vom Kondensationspunkt (dem Verflüssigungspunkt) entfernt ist. Von allen realen Gasen kommt Helium dem idealen Gas am nächsten.

4.2 Reales Gas – Van-der-WAALS-Zustandsgleichung

Ein reales Gas unterscheidet sich vom idealen Gas vor allem dadurch, dass seine Moleküle Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufeinander ausüben und dass sie ein Eigenvolumen haben. Daher müssen am Allgemeinen Gasgesetz Korrekturen angebracht werden, die auf Van der WAALS zurückgehen. Man erhält dann eine im Allgemeinen recht brauchbare Näherung, die sogar noch für Flüssigkeiten gilt.

1. Die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen wirken sich so aus, als ob der äußere Druck größer wäre, als er tatsächlich ist. Diese scheinbare Druckerhöhung (der so genannte Binnendruck) ist nach

der Theorie proportional dem Quadrat der Stoffmenge und umgekehrt proportional dem Quadrat des Gasvolumens.

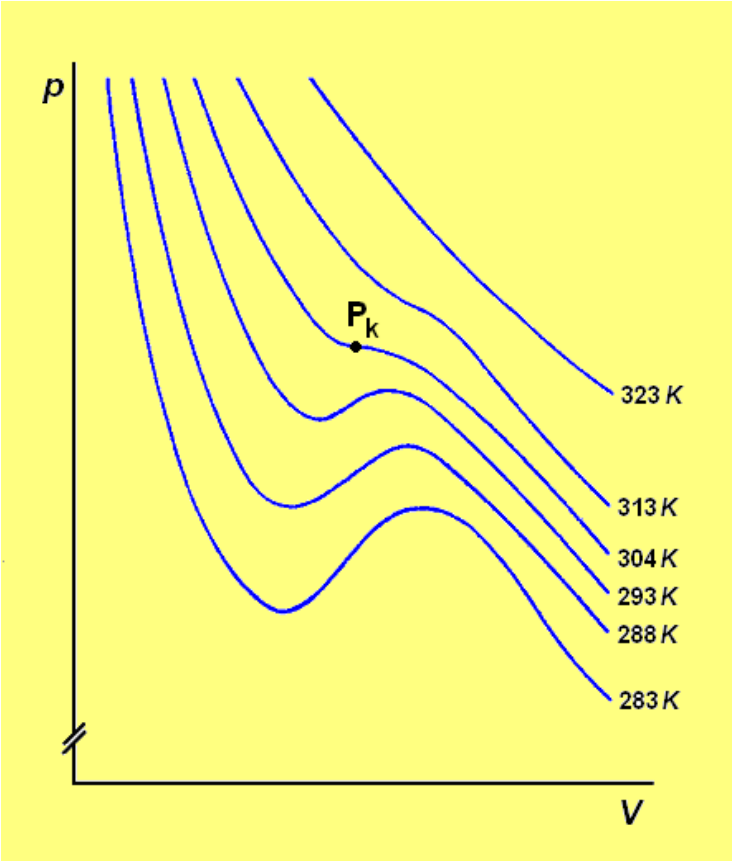
2. Das Volumen, das den Molekülen tatsächlich zur freien Bewegung zur Verfügung steht, ist kleiner als das Volumen V des Gefäßes, in dem sich das Gas befindet. Dies wird durch einen Term $n\,b$ (das so genannte Kovolumen) berücksichtigt, wobei b nach der Theorie gleich dem vierfachen Eigenvolumen der Moleküle eines Mols ist.

Durch diese Korrekturen erhält man die Zustandsgleichung realer Gase, die Van-der-WAALS-Gleichung:

$$\left(p+\frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb)=n R_m T.$$

Dabei sind a und b die von der Gasart abhängigen »Van-der-WAALS-Konstanten«, die experimentell ermittelt werden können (siehe unten).

Die Isothermen eines realen Gases (hier: CO_2) sehen so aus:



Die Gestalt der Kurven wird entscheidend von der Temperatur bestimmt. Genau eine der Isothermen hat einen Wendepunkt mit waagerechter Wendetangente. Bei Kohlendioxid ist es die Isotherme für T = 304 K (31 °C). Der Wendepunkt heißt kritischer Punkt P_k des Isothermenfeldes. Die dazu gehörigen Zustandsgrößen heißen kritischer Druck p_k (hier: 7,38 Mpa), kritisches Volumen V_k (hier: 127,5 n m^3/mol) und kritische Temperatur T_k.

Aus der Gleichung:

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nR_mT \quad \text{folgt} \quad p=\frac{nR_mT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

und weiter:

$$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{nR_mT}{(V-nb)^2}+\frac{2n^2a}{V^3} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=\frac{2nR_mT}{(V-nb)^3}-\frac{6n^2a}{V^4}.$$

Für den kritischen Punkt sind wegen der waagerechten Wendetangente die erste und die zweite Ableitung gleich null. Folglich ist

$$\frac{nR_mT_k}{(V_k-nb)^2}=\frac{2n^2a}{V_k^3} \quad \text{und} \quad \frac{2nR_mT_k}{(V_k-nb)^3}=\frac{6n^2a}{V_k^4}.$$

Dividiert man die erst Gleichung durch die zweite, erhält man nach einfachen Umformungen

$$V_k=3nb,$$

damit aus der ersten Gleichung

$$T_k=\frac{8a}{27bR},$$

und aus der Zustandsgleichung dann

$$p_k=\frac{a}{27b^2}.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{p_kV_k}{nR_mT_k}=\frac{3}{8}.$$

Beim idealen Gas dagegen hat der Bruch $p\,V_m/(n\,R_mT)$ in jedem Zustand des Gases den Wert 1.

Umgekehrt kann man die Van-der-WAALS-Konstanten aus den gemessenen kritischen Zustandsgrößen berechnen (das ist ihre oben erwähnte experimentelle Bestimmung):

$$a=\frac{3p_kV_k^2}{n^2}, \qquad b=\frac{V_k}{3n}.$$

Drückt man nun auch $n\,R_m$ durch die kritischen Größen aus:

$$nR_m=\frac{8}{3}\frac{p_kV_k}{T_k},$$

und ersetzt in der Van-der-WAALS-Gleichung die Konstanten durch diese Werte, so erhält man:

$$\left(p+\frac{3p_kV_k^2}{V^2}\right)\left(V-\frac{V_k}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{p_kV_kT}{T_k}.$$

Führt man nun statt der Zustandsgrößen p, V und T die auf den jeweiligen kritischen Wert bezogenen Größen ein (die so genannten reduzierten Zustandsgrößen), nämlich

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \qquad \varphi = \frac{V}{V_k}, \qquad \tau = \frac{T}{T_k},$$

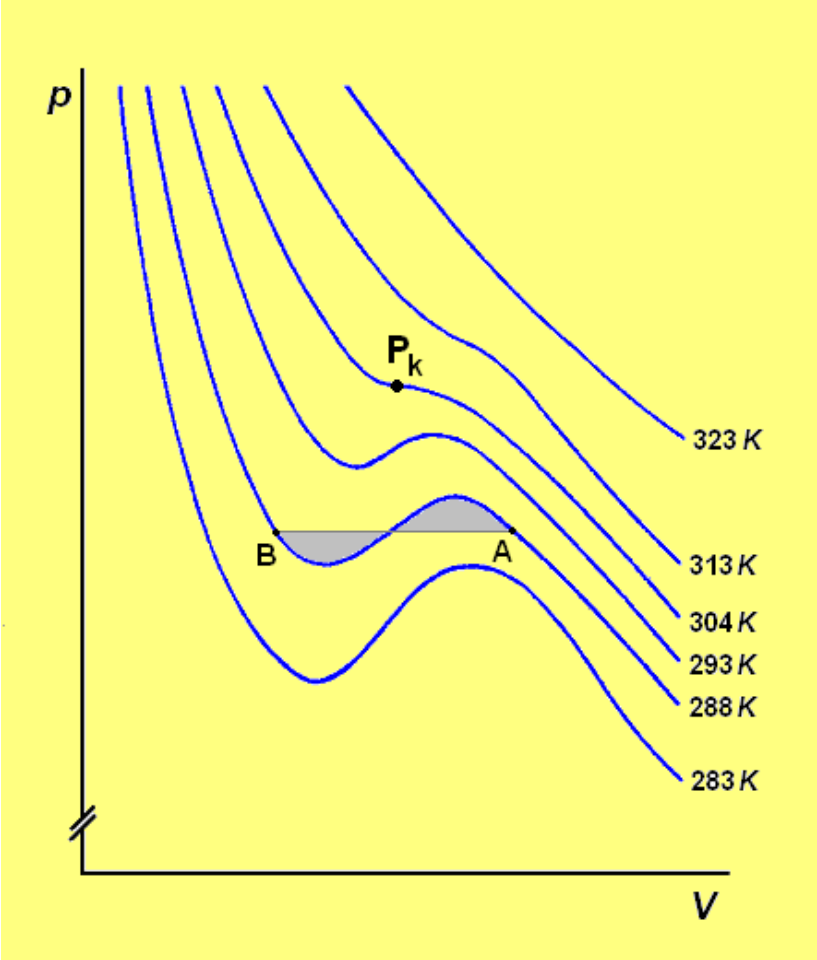
so erhält man die »reduzierte Zustandsgleichung«, in der (explizit) keine individuellen Konstanten und keine Einheiten mehr auftreten:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$$

Die Bedeutung dieser Gleichung, die für alle Substanzen gelten sollte, wird häufig überschätzt. Da sie aus der Van-der-WAALS-Gleichung hervorgegangen ist, unterliegt ihre Gültigkeit natürlich den gleichen Einschränkungen wie diese.

4.3 Verflüssigung realer Gase

Unterhalb der kritischen Temperatur haben die Van-der-WAALS-Isothermen zwei Extremwerte. Komprimiert man ein Gas von unterkritischer Temperatur, so kann man bei großer Vorsicht (keine Verunreinigungen im Gas und an der Gefäßwand, Erschütterungsfreiheit) allenfalls den Punkt erreichen, in dem die Kurve ein Maximum hat. Im Allgemeinen beginnt bereits vorher (in einem Punkt A) die Verflüssigung des Gases. Dabei werden im Innern des Gases beträchtliche Wärmemengen (Kondensationswärme) frei, die nicht schnell genug abgeführt werden können, und die Substanz – ein Gas-Flüssigkeits-Gemisch – befindet sich zunächst in einem chaotischen Zustand. Bei konstant gehaltenem Druck nimmt das Volumen stark ab, und nachdem sich wieder ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, befindet sich die Substanz – nunmehr als Flüssigkeit – im Punkt B des Diagramms. Wie später gezeigt werden kann, liegt die waagerechte Linie AB so, dass bei einer Bewegung auf dieser Linie von außen genau so viel Arbeit verrichtet werden muss, als wenn sich die Substanz auf der theoretischen Kurve bewegt hätte. Das heißt: die beiden grauen Flächenstücke sind gleich groß.



Im kritischen Punkt P_k befindet sich die Substanz in einem Zustand, in dem zwischen Flüssigkeit und Gas nicht unterschieden werden kann.
Oberhalb der kritischen Temperatur kann das Gas auch durch beliebig hohen Druck nicht verflüssigt werden. Mit steigender Temperatur nähern sich die Kurven rasch den entsprechenden Isothermen des idealen Gases, und zwar besonders schnell im rechten Teil, im Bereich großer Volumina.

5 Messung von Wärmemengen; Wärmekapazität

Der Thermometrie – der Temperaturmessung – folgte bei der Erforschung der Wärme die Kalorimetrie, die Messung von Wärmemengen.
In der Kalorimetrie spielen Mischungsversuche mit gleichen oder unterschiedlichen Substanzen von unterschiedlicher Temperatur eine bedeutende Rolle. Auch hier kommt man ohne eine Vorannahme nicht weiter. Diese besteht hier darin, dass bei der Mischung (oder bei engem Kontakt) von zwei zunächst unterschiedlich temperierten Substanzen und dem nachfolgenden Temperaturausgleich die ursprünglich kältere Substanz die gleiche Wärmemenge aufnimmt, welche die ursprünglich wärmere Substanz abgibt. (Es wird damit also eine Art Erhaltungssatz der Wärmemenge postuliert.) Unter dieser Voraussetzung ergaben sich folgende Resultate:

1. Die zur Erwärmung eines Körpers benötigte Wärmemenge ΔQ ist seiner Masse m und der Temperaturänderung ΔT proportional. (Das gleiche gilt für die bei der Abkühlung abzuführende Wärmemenge.)

$$\Delta Q = c\, m\, \Delta T.$$

Das Produkt $c\ m$ heißt **Wärmekapazität** C des Körpers, der Proportionalitätsfaktor c ist die **spezifische Wärmekapazität** des Materials, aus dem der Körper besteht (früher unkorrekt spezifische Wärme oder Artwärme genannt). Folglich gilt für die Wärmekapazität des Körpers

$$C = c\,m = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Die spezifische Wärmekapazität ist daher

$$c = \frac{\Delta Q}{m\,\Delta T},$$

oder als Differentialquotient geschrieben:

$$c = \frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}.$$

2. Bei Gasen besteht ein beträchtlicher Unterschied zwischen den spezifischen Wärmekapazitäten c_p bei isobarer Erwärmung und c_V bei isochorer Erwärmung, und zwar ist stets $c_p > c_V$. Beim idealen Gas genügt zur Erklärung dieses Unterschieds die Tatsache, dass das Gas bei isobarer Erwärmung (die in einem Zylinder mit beweglichem Kolben erfolgt) sich ausdehnt und dabei gegen den äußeren Druck (mechanische) Arbeit verrichtet. (Ein deutlicher Hinweis darauf, dass Wärme eine Form von Energie ist.) Bei isobarer Erwärmung wird also ein Teil der zugeführten Wärmeenergie in Arbeit umgesetzt, und nur der Rest führt zur Erwärmung des Gases.

Home Rückmeldungsformular/Gästebuch