

Die Beschreibung von Gasen

Viele chemische Reaktionen finden in der Gasphase statt. Ein Verständnis der Eigenschaften von Gasen ist daher Grundlage für ein tieferes Verständnis chemischer Reaktionen. Dank der Leichtigkeit mit der wir am idealen Gas grundlegende Vorhersagen über thermodynamische Prozesse machen können, spielt es hier eine zentrale Rolle als Einstiegspunkt. Insbesondere die Frage, wie der Druck von Gasen von deren Temperatur, Volumen und von intermolekularen Wechselwirkungen abhängt, soll geklärt werden.

1. Das ideale Gas

Das ideale Gas stellt das einfachste physikalische System dar, anhand dessen sich die Grundlagen und Aussagen der Thermodynamik anschaulich diskutieren lassen. Als erstes werden daher wir die sog. **Zustandsgleichung des idealen Gases** kennenlernen. Dieses Gasgesetz eignet sich ideal (*sic*), um wichtige Zusammenhänge zwischen elementaren Zustandsgrößen der Thermodynamik herzustellen und zu verstehen. Am Ende dieses Kapitels diskutieren wir die Grundlagen der kinetischen Gastheorie. Sie erlaubt die Herleitung des idealen Gasgesetzes aus sehr einfachen mikroskopischen Modellvorstellungen.

IN DIESEM ABSCHNITT

- Was sind Zustandsgrößen und wozu dienen sie?
- Was besagt die Zustandsgleichung?
- Der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik
- Was ist ein ideales Gas?
- Die kinetische Gastheorie

Das Wichtigste in Kürze

- Das **ideale Gas** entspricht einer Modellvorstellung von Gasen, der zufolge deren Teilchen kein Eigenvolumen haben, nicht miteinander wechselwirken und nur elastisch miteinander stoßen können.
- Bei gegebener Stoffmenge kann der Zustand reiner idealer und realer Gase mit Hilfe einer **Zustandsgleichung** durch zwei sogenannte Zustandsgrößen eindeutig beschrieben werden. Hierfür wählen wir in der Regel zwei der drei Größen Druck, Volumen und Temperatur.
- Die Zustandsgleichung des idealen Gases lautet

$$pV = nRT \ .$$

- Ausser Druck, Volumen und Temperatur gibt es noch etliche weitere **extensive** (systemgrößenabhängige) sowie **intensive** (systemgrößenunabhängige) Zustandsgrößen.
- Besteht ein ideales Gas aus mehreren Komponenten, so ergibt sich der **Gesamtdruck** p aus der Summe der Partialdrücke der Komponenten p_J . Der **Partialdruck** der Komponente **J** ergibt sich aus dem Produkt von Stoffmengenanteil x_J und Gesamtdruck

$$p_J = x_J \cdot p \ .$$

- Die **kinetische Gastheorie** erlaubt die Zustandsgleichung idealer Gase aus einfachen Annahmen über das mikroskopische Verhalten von Gasteilchen herzuleiten. Hierzu gehört die Annahme, dass Gasteilchen unabhängig von ihrer Masse oder anderen Eigenschaften, im statistischen Mittel eine kinetische Energie vom Betrag

$$E_k = \frac{3}{2}RT$$

tragen.

- Der **Nullte Hauptsatz** besagt, dass sich zwischen zwei Systemen im thermischen Kontakt ein sogenanntes **thermisches Gleichgewicht** einstellt. Im Gleichgewicht fließt keine **Wärme** zwischen den Systemen. Wir führen mit der **Temperatur** eine Zustandsgröße ein die es erlaubt thermische Gleichgewichte zu bestimmen. Systeme die miteinander im thermischen Gleichgewicht sind haben dieselbe Temperatur.

1.1. Beschreibung von Gasen durch Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

Der physikalische Zustand eines Gases lässt sich durch sogenannte **physikalische Zustandsgrößen** beschreiben. Diese Zustandsgrößen oder auch **Zustandsvariablen** werden durch sogenannte **Zustandsfunktionen** miteinander in Bezug gesetzt. Zu den am häufigsten benutzten Zustandsvariablen gehören der Druck, das Volumen, die Temperatur, die Stoffmenge und ggf. weitere Größen. Die wichtigsten Zustandsgrößen der Thermodynamik sind in zwei Tabellen unten aufgeführt.

1.1.1. Extensive und intensive Zustandsgrößen

Die Zuordnung einer Zustandsgröße zur Kategorie **extensiv** oder **intensiv** beginnt mit der Frage, was mit der Zustandsgröße bei einer Veränderung der Systemgröße passiert.

Extensive Zustandsgrößen sind abhängig von der Systemgröße. Sie werden in der Regel durch Großbuchstaben symbolisiert. Die Masse M eines homogenen Systems beispielsweise ist eine extensive Größe weil die Halbierung der Systemgröße auch eine Halbierung der Masse mit sich bringt. Die gesamte kinetische Energie der in einem Volumen enthaltenen Gasteilchen wird sich bei einer Halbierung eines Systems in zwei Teilvolumina ebenfalls halbieren.

Diese und weitere Beispiele sind den Tabellen unten mitsamt der zugehörigen Symbole, Dimensionen und SI Maßeinheiten³ aufgeführt.

Tabelle 1.1 Extensive Zustandsgrößen

Zustandsgröße	Symbol	Dimension	SI Maßeinheit
Volumen	V	(Länge) ³	m ³
Entropie	S	Energie / Temperatur	kg m ² s ⁻² K ⁻¹
Stoffmenge	n	-	mol
Innere Energie	U	Energie	kg m ² s ⁻²
Stoffumsatz	ξ	-	mol
Masse	M	Masse	kg
Wärmekapazität	C_V	Energie / Temperatur	kg m ² s ⁻² K ⁻¹
Enthalpie	H	Energie	kg m ² s ⁻²
Freie Energie	A	Energie	kg m ² s ⁻²
Freie Enthalpie	G	Energie	kg m ² s ⁻²

Die Größen U, H, A, G bezeichnen wir auch als **thermodynamische Potenzialle**. Was das genau bedeutet lernen wir etwas später. Die Stoffmenge wird in

³ Das Kürzel "SI" steht hier für die historische Bezeichnung des *Le Système International d'Unités*. Heute wird dies meist jedoch einfach als *International System of Units* bezeichnet.

der Chemie meist mit klein n bezeichnet uns stellt im Hinblick auf die Großschreib-Regel extensiver Größen ein Ausnahme dar.

Intensive Zustandsgrößen sind **unabhängig** von der Systemgröße. Alle auf die Stoffmenge normierten Größen sind daher per Definition intensiv. Die molare Wärmekapazität ist hierfür ein gutes Beispiel.

Der Druck in einem geschlossenen Gefäß hängt zwar von der Stoffmenge des darin enthaltenen Gases ab, gehört aber trotzdem zu den intensiven Größen. Würde man ein Gefäß nämlich in kleinere Teilvolumina zerlegen, so wäre der Druck in jedem dieser Teilsysteme immer noch derselbe, weil die Stoffmenge im Teilvolumen kleiner als die des ungeteilten Gefäßes wäre.

Tabelle 1.2 Intensive Zustandsgrößen

Zustandsgröße	Symbol	Dimension	SI Maßeinheit
Temperatur	T	Temperatur	K
Druck	p	Kraft / Fläche	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
Dichte	ρ (gr. rho)	Masse / Volumen	kg m^{-3}
Viskosität	η (gr. Eta)	Druck · Zeit	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
molare Wärmekapazitäten	c_p, c_V	Energie / Temperatur / Stoffmenge	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Auch hier finden wir mit dem groß geschriebenen Temperatursymbol T wieder eine Ausnahme von der Kleinschreib-Regel intensiver Größen.

Die in den beiden Tabellen orange hinterlegten Zustandsgrößen werden manchmal auch als **fundamentale Zustandsgrößen** bezeichnet weil diese zur vollständigen Beschreibung des Zustandes eines Systems in der Thermodynamik hinreichend sind und weil diese Größen Eigenschaften charakterisieren die unabhängig vom Weg sind auf dem ein System zu einem bestimmten Zustand gekommen ist.

Die Zeit t ist übrigens keine Zustandsgröße. Sie zwar für die Beschreibung von Zustandsänderungen unerlässlich, zur Beschreibung eines momentanen Zustandes ist sie allerdings nicht erforderlich.

1.1.2. Größen und Einheiten

Jede **physikalische Größe** wie beispielsweise Zeit, Druck, Dichte und Temperatur wird durch einen **Zahlenwert** und die zugehörige **Maßeinheit** spezifiziert. Die Größe wird ausserdem durch einen lateinischen oder griechischen Kursivbuchstaben als **Symbol** dargestellt. Für die Beispiele oben sind dies t, p, ρ und T . Zur besseren Unterscheidbarkeit werden Maßeinheiten im Gegensatz zu Symbolen grundsätzlich nicht kursiv geschrieben. Zu den wenigen Ausnahmen nicht kursiv geschriebener Zustandsgrößen gehören pK und pH.

Das oben Gesagte gilt natürlich auch für Naturkonstanten. Die sogenannte **allgemeine Gaskonstante** beispielsweise, wird durch das kursive R symbolisiert und der Zahlenwert 8.314 gibt an wie oft die Maßeinheit $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in der Gaskonstanten enthalten ist. Wir schreiben also

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} .$$

Die **abgeleitete Maßeinheit J** (Joule) für ist dabei aus den **Basisgrößen** Masse (Symbol m , Maßeinheit Kilogramm kg), Länge (Symbol l , Maßeinheit Meter m) und Zeit (Symbol t , Maßeinheit Sekunde s) folgendermaßen zusammengesetzt

$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} .$$

kg, m und s stehen dabei für die **Basiseinheiten** Kilogramm, Meter und Sekunde. Die Tabelle unten gibt einen Überblick über die acht SI Basisgrößen, Basiseinheiten und die jeweils zugehörigen Symbole.

Tabelle 1.3 Basisgrößen und Basiseinheiten

Basisgröße	Symbol	Basiseinheit	Symbol
Zeit	t	Sekunde	S
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Elektrische Stromstärke	I	Ampere	A

Basisgröße	Symbol	Basiseinheit	Symbol
Temperatur	T	Kelvin	K
Stoffmenge	n	Mol	mol
Lichtstärke	I_v	Candela	Cd

In der Chemie stellt die Umsatzvariable ξ (veraltet auch Reaktionslaufzahl) eine weitere nützliche aber von den Basisgrößen abgeleitete Variable dar.

Größe	Symbol	Basiseinheit	Symbol
Reaktionsfortschritt	ξ (xi)	Mol	mol

Keine Kalorien bitte

Die in der Chemie gebräuchliche Maßeinheit für Änderungen der thermodynamischen Potenziale wie innerer Energie, Enthalpie, Freier Energie oder Freier Enthalpie war früher die Kalorie (Symbol cal). Sie wurde aufgrund von Altersschwäche aus dieser Vorlesung verbannt und sollte auch nicht mehr benutzt werden. Oder misst noch jemand sein Gewicht in *Pfund* bzw. Größe in *Ellen* oder den Luftdruck gar in *Pfund pro Quadratzoll*? Dann müssten wir die Gaskonstante konsequenterweise auch mit $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ angeben. Die Umrechnung der altertümlichen Energieeinheit Kalorie in das zeitgenössische Joule ist bekanntlich einfach

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} .$$

1.1.3. Die allgemeine Zustandsgleichung

Der Zustand einer reinen Substanz lässt sich bei gegebener Stoffmenge n durch zwei der drei Zustandsgrößen T, V, p thermodynamisch eindeutig spezifizieren. Diese Tatsache kommt in der sogenannten **allgemeinen Zustandsgleichung** von Gasen zum Ausdruck. Sie ist eine Folge der sogenannten **Gibbsschen Phasenregel** die wir später noch genauer kennen lernen werden.

Merke - allgemeine Zustandsgleichung für reine Substanzen

$$f_n(T, V, p) = 0 \quad (\text{Gl. 1.1})$$

Hier haben wir die bekannte Stoffmenge n im Index der Funktion f_n vermerkt. Damit soll diese von den Variablen T, V, p abgegrenzt werden. Diese Zustandsgleichung macht keine Annahmen über den Charakter oder die Phase in welcher die Substanz vorliegt (fest, flüssig, gasförmig). Sie kann sich ideal als auch nicht-ideal (real) verhalten.

Wenn die obige Funktion $f_n(T, V, p)$ im mathematischen Sinne regulär ist (stetig, differenzierbar, eindeutig, wohlgestellt), so sollte man diese auch nach einer beliebigen der drei Variablen auflösen können. Es müsste sich also bei-

spielsweise der Druck p als Funktion von Volumen und Temperatur des Gases darstellen lassen. Wir hätten dann einen Zusammenhang der Form

$$p_n = p_n(T, V) \quad (\text{Gl. 1.2})$$

Diese Zeile bringt hierbei einfach zum Ausdruck, dass p nach Umformung der allgemeinen Zustandsgleichung als eine Funktion von T und V dargestellt werden kann. Wie bereits oben bemerkt sind bei reinen Substanzen nur 2 Zustandsgrößen zur eindeutigen Bestimmung des Druckes notwendig.

Zur Charakterisierung von Funktionen mehrerer Variablen werden in der Thermodynamik oft sogenannte **vollständige Differenziale** zur Hilfe gezogen.

1.1.4. Vollständige Differenziale in der Thermodynamik

In der Thermodynamik betrachten wir häufig Funktionen mehrerer Variablen. Diese könnten der Druck, das Volumen, die Stoffmenge oder andere Größen sein. Dabei interessiert uns natürlich vor allem wie verschiedene Variablen miteinander zusammenhängen. Was passiert beispielsweise mit dem Druck in einem Reaktionsgefäß wenn wir die Temperatur verdoppeln oder verdreifachen. Unter bestimmten Bedingungen würden wir beobachten, dass eine solche Verdoppelung oder Verdreifachung der Temperatur auch zu einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung des Druckes führen würde. Formal lässt sich diese Beobachtung auch folgendermaßen formulieren:

$$\frac{p}{T} = \text{konstant} . \quad (\text{Gl. 1.3})$$

Wenn wir p als Funktion von T darstellen wollen schreiben wir

$$p = \text{konstant} \cdot T . \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Eine weitere Möglichkeit, dieses Verhalten zu Beschreiben wäre die Ableitung der Funktion $p(T)$ nach der Temperatur T zu betrachten

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \text{konstant} . \quad (\text{Gl. 1.5})$$

Äquivalent zur Formulierung *“eine Verdoppelung der Temperatur führt zu einer Verdoppelung des Druckes”* wäre also die Aussage *“die partielle Ableitung des Druckes nach der Temperatur ist konstant”*.

Tatsächlich befassen wir uns in der Thermodynamik sehr häufig mit der Charakterisierung von Funktionen mittels solcher partieller Ableitungen. Das liegt teils auch darin begründet, dass wir in der Thermodynamik häufiger die Frage stellen *“wie ändert sich XYZ wenn ich AB oder C variere?”* als die Frage *“wie groß ist XYZ bei den Zustandsvariablen AB und C?”*

Sobald wir allerdings die Abhängigkeit einer Zustandsgröße von mehreren Variablen diskutieren verwenden wir für solche Betrachtungen zweckmäßigerweise sogenannte vollständige Differenziale. Wir stellen uns hierfür die in Abb. 1.1 schematisch dargestellte Funktion $f(x, y)$ der Variablen x und y vor.

Das vollständige Differenzial dieser Funktion wird dann beschrieben durch

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy . \quad (\text{Gl. 1.6})$$

Dieses Differenzial verrät uns insbesondere wie sich die Funktion an einem bestimmten Punkt verhält. Dies erkennen wir an den **partiellen Ableitungen**

$$\frac{\partial f}{\partial x} \text{ und } \frac{\partial f}{\partial y} . \quad (\text{Gl. 1.7})$$

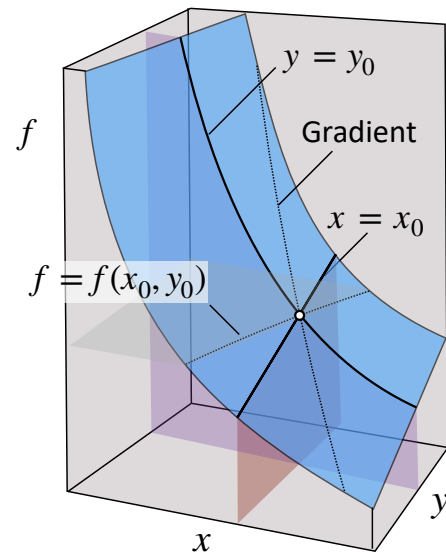


Abbildung 1.1 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Funktion f von den Variablen x und y , verschiedener iso-Linien sowie des Gradienten durch den Punkt x_0, y_0 .

Sie geben die Steigungen der Funktion in x - bzw. y - Richtung an. Nehmen wir einmal an die partiellen Ableitungen am Punkt (x_0, y_0) seien

$$\frac{\partial f(x_0)}{\partial x} = < 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f(y_0)}{\partial y} > 0 . \quad (\text{Gl. 1.8})$$

Aus diesen Angaben könnten wir schließen, dass die Funktion f am Punkt (x_0, y_0) in Richtung größerer x Werte abnimmt während sie in Richtung größerer y Werte zunimmt. Wenn diese Funktion die Form eines Gebirgszuges dar-

stellt wäre diese Information für Wanderer sehr hilfreich wenn entschieden werden soll welchen Weg es am besten einzuschlagen gilt.

Prozesstechnisch würde uns die im Graphen durch den Punkt (x_0, y_0) verlaufende iso-Linie beispielsweise vorgeben wir wie die Variablen x und y zu ändern hätten wenn wir den Funktionswert von $f(x, y)$ konstant halten wollen, dies könnte beispielsweise ein Druck oder eine Reaktionsrate sein.

Zusätzlich zum vollständigen Differenzial stellt der sogenannte Gradient eine weitere nützliche Größe, hier zur Charakterisierung von Funktionen zweier Variablen dar

$$\nabla f(x, y) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 1.9})$$

Dieser Vektor zeigt die Richtung der größten Steigung der Funktion $f(x, y)$ an.

Besonders zweckmäßig ist die Verwendung solcher Differenziale in der Thermodynamik vor allem dann, wenn die partiellen Ableitungen bestimmter Funktionen, bekannten und einfach zugänglichen Messgrößen wie beispielsweise Wärmekapazitäten oder dergleichen entsprechen.

1.2. Die Zustandsgleichung des idealen Gases

Der Frage wie die oben vorgestellte allgemeine Zustandsgleichung für den speziellen Fall des sogenannten **idealen Gases** aussieht sind Wissenschaftler bereits im 17. Jahrhundert nachgegangen. Was genau mit dem Zusatz **ideal** gemeint ist und wann sich ein Gas **nicht ideal** verhält diskutieren wir später in diesem Kapitel.

1.2.1. Vorläufer der Zustandsgleichung

Das Gesetz von Boyle

Das erste für uns in diesem Zusammenhang relevante Gasgesetz stammt vom anglo-irischen Naturwissenschaftler und einem der ersten Chemiker, **Robert Boyle** (1621* - 1691†). Es wurde von ihm bereit 1662 in der in Abb. 1.3 gezeigten Schrift veröffentlicht. Er stellte darin fest, dass Volumen und Druck eines Gases bei gegebener Temperatur und Stoffmenge umgekehrt proportional zueinander sind. Mathematisch lässt sich das folgendermaßen formulieren

$$p \propto \frac{1}{V}. \quad (\text{Gl. 1.10})$$

Diese Beobachtung ist äquivalent zur Aussage, dass das Produkt aus Druck und Volumen bei gegebener Stoffmenge und Temperatur konstant ist



Abbildung 1.2 Der anglo-irische Naturwissenschaftler Robert Boyle (Wikipedia).

$$pV = \text{konstant}$$

(Gl. 1.11)

Dies bedeutet, dass eine Halbierung des Gasvolumens bei konstanter Stoffmenge und Temperatur zur Verdoppelung des von dem idealen Gas ausgeübten Druckes führen sollte. Dies ist in Abb. 1.4 graphisch dargestellt.

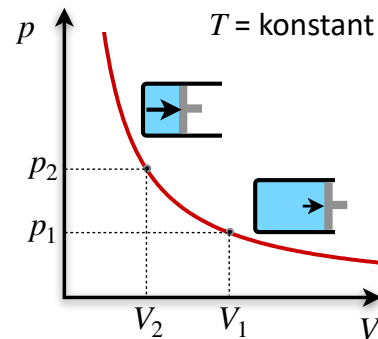


Abbildung 1.4 Das Boylsche Gasgesetz besagt, dass sich Druck und Volumen eines idealen Gases umgekehrt proportional zueinander verhalten. Der roten Kurvenverlauf entspricht einer isothermen Zustandsänderung.

Die rot dargestellte Kurve wird auch als **Isotherme** bezeichnet (griechisch ἴσος (*isos*), "gleich"). Sie beschreibt das Verhalten des Gases bei gleichbleibender Temperatur und Stoffmenge. Wie wir später noch lernen werden muss hierzu bei der Expansion Wärme aus der Umgebung aufgenommen werden.

Aus der obigen Einschränkung, dass Temperatur und Stoffmenge beim Boylschen Gesetz als konstant vorausgesetzt werden, können wir außerdem erah-

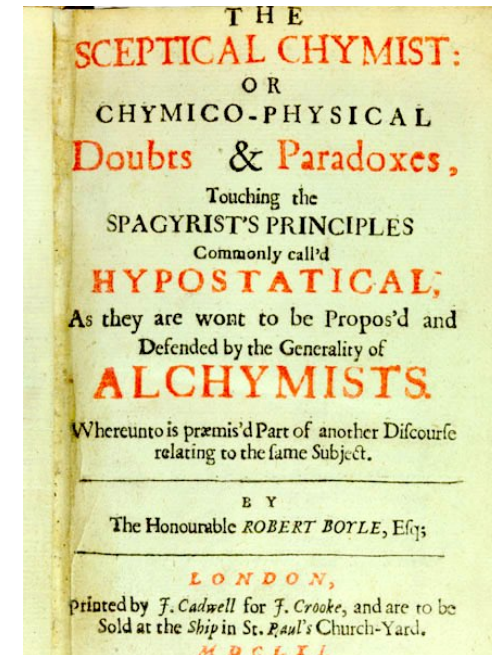


Abbildung 1.3 Titelseite eines der frühen Werke von Robert Boyle aus dem Jahr 1661 (Wikipedia).

nen, dass die Konstante rechter Hand des Gleichheitszeichens in Gl. 1.5 eine Funktion der Temperatur und der Stoffmenge sein sollte:

$$\text{konstant} = c(n, T) . \quad (\text{Gl. 1.12})$$

Das Gesetz von Amontons

Das Amontonssche Gesetz ist nach dem französischen Physiker und Erfinder Guillaume Amontons (1663* - 1705†) benannt. Er war ein Pionier in der Erforschung der Eigenschaften von Gasen und leistete damit grundlegende Beiträge zur Thermodynamik.

Amontons führte seine frühen Experimente mit Luftthermometern durch, die auf der Ausdehnung von Gasen beruhten. Dabei verwendete er die damals üblichen Temperaturskalen, die auf willkürlichen Bezugspunkten wie dem Gefrier- und dem Siedepunkt von Wasser basierten.

Durch sorgfältige Messungen stellte Amontons fest, dass der Druck eines eingeschlossenen Gases bei konstantem Volumen mit steigender Temperatur zunimmt und bei sinkender Temperatur abnimmt. Interessanterweise stellte er fest, dass der Druck in seinen Druck-Temperatur-Messreihen bei einer sehr niedrigen Temperatur verschwinden, d. h. Null werden sollte. Diese Temperatur schätzte er auf etwa $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$, was dem heutigen Wert des Nullpunkts der absoluten Kelvin-Temperaturskala von $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erstaunlich nahe kommt.

Diese Beobachtung ist umso bemerkenswerter, wenn man bedenkt, dass das Konzept einer absoluten Temperaturskala und eines absoluten Temperaturnullpunkts zu Amontons Zeiten noch nicht entwickelt war.

Unter Verwendung der absoluten Temperatur T in Kelvin besagt das Amontonsche Gesetz, dass der Druck p eines idealen Gases direkt proportional zu seiner Temperatur sein sollte, sofern das Volumen und die Stoffmenge konstant bleiben. Formal kann dies durch folgende Beziehung ausgedrückt werden:

$$p \propto T. \quad (\text{Gl. 1.13})$$

Seine Arbeit stellte somit einen wichtigen Schritt für die weitere Entwicklung der Thermodynamik dar und führte zur Formulierung der modernen Gasgesetze einschließlich des heute nach ihm benannten Gesetzes.

Das Gesetz von Charles

Ein weiteres Puzzleteil zur Bestimmung der Zustandsgleichung des idealen Gases wurde durch den französischen Erfinder und Naturforscher **Jacques Alexandre César Charles** (1746* - 1823†) im Jahr 1801 erstmals veröffentlicht. Er beobachtete, dass Temperatur und Volumen eines Gases für eine gegebene Stoffmenge und bei konstantem Druck direkt proportional zueinander sind:

$$V \propto T. \quad (\text{Gl. 1.14})$$



Abbildung 1.5 Der französische Naturforscher Jacques Charles.

Das Postulat von Avogadro

Den Schlussstein dieser Entwicklung bildeten die Beobachtungen des italienischen Wissenschaftlers **Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro** (1746* - 1823†) der 1812 postulierte, dass ideale Gase bei derselben Temperatur, Druck und Volumen alle dieselbe Anzahl Moleküle enthalten. Mathematisch formuliert bedeutet dies beispielsweise, dass das Volumen eines Idealen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ausschließlich durch die Stoffmenge n bestimmt wird

$$V \propto n . \quad (\text{Gl. 1.15})$$

1.2.2. Vereinigung der Gasgesetze in der Zustandsgleichung

Die Beobachtungen von Boyle, Charles und Avogadro in Kürze:

- 1) Bei gegebener Stoffmenge und Temperatur ist das Produkt von Volumen und Druck konstant. Die entsprechende Konstante ist eine Funktion der Stoffmenge und der Temperatur.
- 2) Bei gegebenem Druck und gegebener Stoffmenge ist das Volumen proportional zur Temperatur.
- 3) Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist das Volumen proportional zur Stoffmenge.



Abbildung 1.6 Der italienische Naturforscher Lorenzo Avogadro.

Wir schließen aus den Gasgesetzen von Charles und Avogadro, dass die Konstante in Gl. 1.6 proportional zur Stoffmenge n wie auch zur Temperatur sein muss

$$c(n, T) \propto n T. \quad (\text{Gl. 1.16})$$

Alternativ könnten wir anstelle der Stoffmenge auch die Teilchenzahl N verwenden

$$c(N, T) \propto N T. \quad (\text{Gl. 1.17})$$

Wenn wir als Nächstes das Proportionalitätszeichen durch ein Gleichheitszeichen ersetzen wollen müssen wir eine Proportionalitätskonstante einführen. Historisch war das abkürzend für konstant ein "k.". Diese Konstante wurde später dem österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann zu Ehren **Boltzmann-Konstante** getauft. Wir haben dann

$$c(N, T) = N k_B T. \quad (\text{Gl. 1.18})$$

Wenn wir dies mit dem Boylschen Gesetz aus Gl. 1.4 kombinieren ergibt sich daraus die **Zustandsgleichung des idealen Gases**.

Merke - Zustandsgleichung des idealen Gases

Das Verhalten eines reinen idealen Gases bezüglich Temperatur, Volumen und Druck lässt sich kompakt durch die folgende Form der Zustandsgleichung beschreiben

$$pV = Nk_B T \quad (\text{Gl. 1.19})$$

Die Boltzmann-Konstante k_B hat den Wert

$$k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} . \quad (\text{Gl. 1.20})$$

An den Maßeinheiten erkennen wir sofort, dass die Multiplikation der Gaskonstanten mit der Temperatur interessanterweise eine Größe mit der Dimension *Energie* ergibt. Das Produkt von Druck und Volumen muss daher offenbar auch eine Größe mit der Dimension *Energie* sein.

Wenn wir anstelle der Teilchenzahl lieber die Stoffmenge verwenden wollen erhalten wir eine äquivalente Formulierung der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT \quad (\text{Gl. 1.21})$$

Die Konstante R wird dabei als **allgemeine Gaskonstante** bezeichnet und ergibt sich aus der Boltzmann Konstante k_B nach Multiplikation mit der Avogadro Konstante N_A zu

$$\begin{aligned} R &= k_B \times N_A , & (\text{Gl. 1.22}) \\ &= 8.314463 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} . \end{aligned}$$

Anmerkung - Wann benutzen wir R und wann k_B ?

Wenn wir uns für Größen interessieren die auf ein einzelnes Teilchen bezogen werden, benutzen wir k_B und wenn wir auf die Stoffmenge bezogene Größen vorziehen, benutzen wir R . Wenn diese Konstanten gemeinsam mit anderen Größen benutzt werden, beispielsweise als Produkt $k_B T$ oder RT mit der Temperatur T , dann erkennt man auch an den resultierenden Maßeinheiten von J bzw. J mol^{-1} , dass sich das erste auf ein Partikel und das letztere auf ein Mol Teilchen bezieht.

Wenn wir uns die Zustandsfunktion graphisch vor Augen führen wollen stellen wir in der Regel p als Funktion von V und T dar. Dies ist in Abb. 1.7 gezeigt.

In der Abbildung sind außerdem drei Arten von Zustandsänderungen durch die von der Zustandsgleichung des idealen Gases definierte Fläche dargestellt. Im einzelnen sind dies Schnitte

- für konstante Temperatur in der p - V Ebene (**Isotherme**),
- für konstantes Volumen in der p - T Ebene (**Isochore**),
- oder für konstanten Druck in der T - V Ebene (**Isobare**).

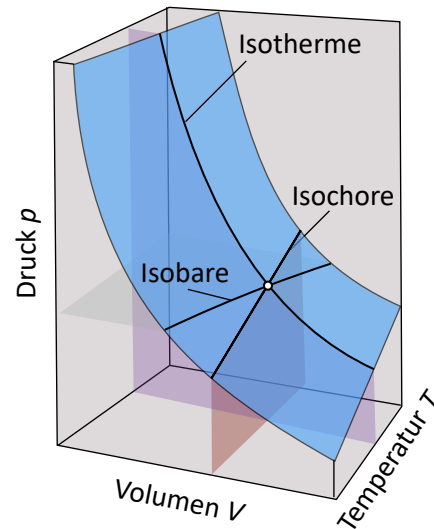


Abbildung 1.7 Dreidimensionale Darstellung der Zustandsgleichung des idealen Gases.

Die Isotherme haben wir oben bereits in Abb. 1.2 kennengelernt. In Abb. 1.8 sehen wir eine weitere graphische Veranschaulichung dieser drei Arten von Zustandsänderungen.

Neben diesen drei Typen von Zustandsänderungen gibt es auch noch **adiabatische Zustandsänderungen** (dies sind Änderungen **ohne Wärmeaustausch**

mit der Umgebung) und **isentrope Zustandsänderungen** (Änderungen bei **konstanter Entropie**).

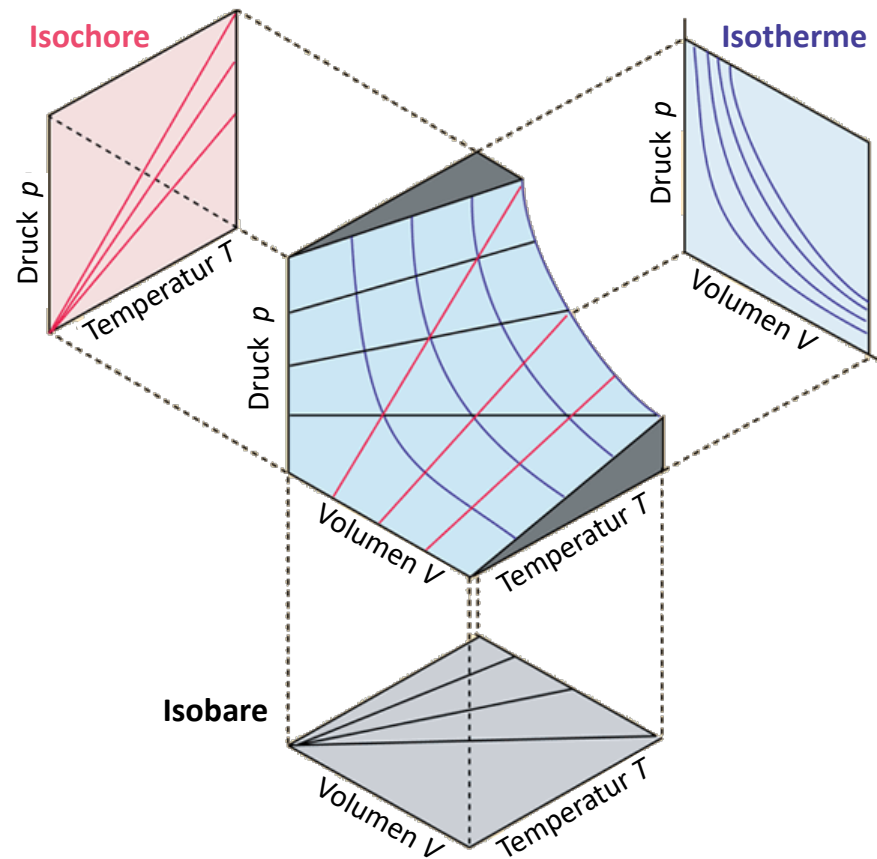


Abbildung 1.8 Orthographische Darstellung mit Projektionen der drei verschiedenen Typen von Zustandsänderungen: isotherm, isobar und isochor.

Die zugehörigen Adiabaten bzw. Isentropen verlaufen allerdings nicht parallel zu einer der drei Achsen im p - V - T Raum sondern nehmen einen leicht anderen Verlauf an. Adiabatische Zustandsänderungen werden wir schon bald im Zusammenhang mit Wärmekraftmaschinen genauer untersuchen.

Im Folgenden gehen wir noch kurz auf die Variablen Druck p und Temperatur T sowie deren Bedeutung und Maßeinheiten ein.

1.2.3. Der Druck p

Um ein besseres Verständnis von Druck zu erhalten lohnt es sich mehreren Fragen nachzugehen: Wie wird Druck physikalisch definiert? Wie und in welchen Einheiten wird er gemessen, und wie kann man sein Zustandekommen mikroskopisch verstehen?

Druck kann sowohl durch Wechselwirkung einer Oberfläche mit einem Gas als auch durch Wechselwirkung mit einer Flüssigkeit hervorgerufen werden. Druck ist physikalisch definiert als Quotient aus Kraft F und der Fläche A auf welche diese Kraft wirkt

$$p = \frac{F}{A} . \quad (\text{Gl. 1.23})$$

Die SI-Einheit des Drucks ist das **Pascal** (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} .$$

Der sog. **Standarddruck** p^\ominus wird seit 1982 mit 1 bar, bzw. äquivalent dazu als 10^5 Pa festgelegt. Bis 1982 war die Atmosphäre mit $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ der akzeptierte Standard.

Die nebenstehende Tabelle enthält einige der gebräuchlicheren Druckeinheiten, das zugehörige Symbol sowie die entsprechenden SI Einheiten mit Umrechnungsfaktor⁴.

Tabelle 1.4 Umrechnung verschiedener Druckeinheiten

Druckeinheit	Symbol	SI Einheiten
Pascal	1 Pa	$1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Bar	1 bar	10^5 Pa
Atmosphäre	1 atm	101,325 Pa
Torr	1 Torr	133.32 Pa
mm Hg-Säule	1 mmHg	133.32 Pa

⁴ Achtung - in diesem Text wird durchgehend die englische und in der wissenschaftlichen Fachliteratur gebräuchliche Gleitpunkt-Notation anstelle der im deutschen Sprachgebrauch üblichen Gleitkomma-Notation verwendet. Zehntausend wird geschrieben als 10,000. Drei-Komma-Eins-Vier-Eins-Fünf... Pi wird geschrieben als 3.1415... etc.

Auf mikroskopischer Ebene entsteht Druck durch die Kräfte, die Moleküle oder Atome ausüben, wenn sie auf eine Oberfläche treffen, wie in Abb. 1.9 schematisch dargestellt. Bei einem solchen Stoß überträgt jedes von einer Oberfläche abprallende Teilchen einen Impuls auf die Gefäßwand, der als Druck wahrgenommen und gemessen werden kann. Aufgrund der hohen Stoßfrequenz und der Trägheit makroskopischer Objekte ist der Druck, den die Gasteilchen auf eine Gefäßwand ausüben, praktisch konstant.

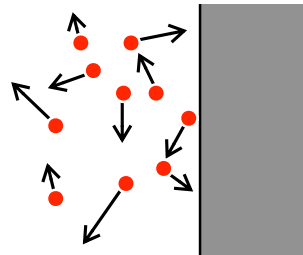


Abbildung 1.9 Druck entsteht dadurch, dass Teilchen eines Gases gegen eine Wand stoßen und beim Abprallen Impuls auf diese übertragen.

Dieses einfache mikroskopische Modell wird später im Rahmen der kinetischen Gastheorie weiterentwickelt. Es erlaubt uns, makroskopisch messbare Zustandsgrößen, wie den Druck, mit wenigen Annahmen aus einem mikroskopischen Modell abzuleiten.

Exkurs - Anzahl der auf eine Oberfläche auftreffenden Moleküle

Wie viele Moleküle treffen bei gegebenem Druck in einer bestimmten Zeit auf eine Oberfläche? Diese Frage führt uns zu den Überlegungen zur kinetischen Gastheorie. Sie ist aber auch für Bereiche wie der heterogenen Katalyse relevant.

Die Anzahl der auf die Fläche auftreffenden Teilchen sollte proportional zur Anzahl der Gasteilchen pro Volumen sein. Diese Teilchendichte erhalten wir aus dem Ausdruck n/V den wir aus dem idealen Gasgesetz nach Umformung ableiten können.

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad (\text{Gl. 1.24})$$

Die Teilchenzahl pro Volumen ist offensichtlich proportional zum Druck. Die Anzahl der auf eine Oberfläche auftreffenden Moleküle ist dann das Produkt aus der Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen und der Zeit. Daher sollte die **Dosis** D , d. h. die Gesamtzahl der auf eine Oberfläche auftreffenden Teilchen, proportional zum Produkt aus Druck und Expositionszeit t sein.

$$D = p \cdot t \quad (\text{Gl. 1.25})$$

Als Maßeinheit für die Dosis verwendet man das Langmuir, repräsentiert durch das Symbol L . Ein Langmuir ist definiert über die Dosis die bei ei-

nem Druck von 10^{-6} Torr innerhalb einer Sekunde auf eine Oberfläche trifft.

$$1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s} .$$

Die Gas-Dosis von einem Langmuir (1L) ist praktisch, da sie ungefähr einer dicht gepackten Molekülschicht auf der Oberfläche entspricht.

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie kann auch die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit auf eine Oberfläche auftreffen, genau berechnet werden. Darauf wird hier jedoch verzichtet.

1.2.4. Gasgemische und Partialdrücke

In einem Gasgemisch trägt jede Molekülart **J** zum Gesamtdruck bei. Dieser Druckbeitrag p_J wird **Partialdruck** genannt.

Merke - Partialdruck

Der **Partialdruck** eines Gases in einem Gasgemisch ist der Druck, den dieses Gas allein im gleichen Volumen und bei gleicher Temperatur ausüben würde. Mit anderen Worten, der Partialdruck gibt den Anteil eines bestimmten Gases am Gesamtdruck eines Gemisches an.

Die Summe dieser Partialdrücke addiert sich daher zum Gesamtdruck

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (\text{Gl. 1.26})$$

Um den Druckbeitrag der Komponente **J** zu bestimmen, benötigen wir x_J , den sogenannten **Stoffmengenanteil** der Gaskomponente **J** (früher auch Molenbruch genannt). Der Stoffmengenanteil (dimensionslos) ist definiert über den Anteil n_J (in Mol) der Komponente **J** an der Gesamtstoffmenge n (in Mol)

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad (\text{Gl. 1.27})$$

Die **Gesamtstoffmenge** eines Gasgemisches mit den Komponenten **A**, **B**, **C**, ... ergibt sich aus der Summe der einzelnen **Stoffmengen**

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots \quad (\text{Gl. 1.28})$$

Für die Summe der Stoffmengenanteile gilt folgerichtig

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1 \quad (\text{Gl. 1.29})$$

Für ideale Gase ergibt sich der **Partialdruck** der Komponente **J** zum Gesamtdruck p aus dem Produkt des Stoffmengenanteils und dem Gesamtdruck. Dies kommt im sog. **Daltonschen Gesetz** zum Ausdruck.

Merke - Dalton'sches Gesetz

Der Druck **einer Mischung idealer Gase** ist gleich der Summe der Drücke, die die Komponenten einzeln in demselben Volumen ausüben würden.

$$p = \sum_J p_J \quad . \quad (\text{Gl. 1.30})$$

Dabei lässt sich der Partialdruck aus dem Stoffmengenanteil und dem Gesamtdruck ableiten

$$p_J = x_J p \quad . \quad (\text{Gl. 1.31})$$

Dieses Gesetz formulierte Dalton bereits im Jahre 1801.

Das Dalton'sche Gesetz lässt sich auch auf der Basis der unten vorgestellten kinetischen Gastheorie diskutieren.

Beispiel 1 - Partialdruck atmosphärischer Gase

Unsere Atmosphäre besteht zu etwa 75.5 m% (Massenprozent) aus N_2 , zu 23.2 m% aus O_2 und 1.3 m% aus Ar. Wie groß ist der Partialdruck der einzelnen Gase bei einem Gesamtdruck von $p = 1$ bar?

Zur Berechnung der Partialdrücke benutzen wir das Daltonsche Gesetz.

$$p_J = x_J p$$

Wir benötigen daher zunächst die Stoffmengenanteile x_J der einzelnen Gase. Da die Angaben oben in Massenprozent gemacht wurden benötigen wir noch die Molmassen der drei Gase

$$M(\text{N}_2) = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}_2) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Ar}) = 39.95 \text{ g mol}^{-1} .$$

Wenn wir als Berechnungsgrundlage wir Luft mit einer Gesamtmasse von $M = 100 \text{ g}$ betrachten so erhalten wir die entsprechenden Massenanteile m_J der Gase unmittelbar aus den Massenprozentangaben.

$$m_J = \frac{\text{Massenprozent}}{100} \times \text{Gesamtmasse}$$

Das ergibt

$$m_{\text{N}_2} = 75.5 \text{ g} ,$$

$$m_{\text{O}_2} = 23.2 \text{ g} ,$$

$$m_{\text{Ar}} = 1.3 \text{ g} .$$

Zur Berechnung der Stoffmengen pro 100 g Luft teilen wir dies durch die Molmassen der Gase. Das ergibt

$$\frac{75.5 \text{ g}}{M(\text{N}_2)} = 2.69 \text{ mol}$$

$$\frac{23.2 \text{ g}}{M(\text{O}_2)} = 0.725 \text{ mol}$$

$$\frac{1.3 \text{ g}}{M(\text{Ar})} = 0.0033 \text{ mol} .$$

Die Gesamtstoffmenge in 100 g Luft ist demnach $n = 3.45 \text{ mol}$. Hieraus erhalten wir einfach die Stoffmengenanteile der Einzelgase indem wir deren Stoffmengen n_j durch die Gesamtstoffmenge n teilen.

$$x_{\text{N}_2} = 0.78$$

$$x_{\text{O}_2} = 0.21$$

$$x_{\text{Ar}} = 0.01 .$$

Daraus erhalten wir schließlich mit Hilfe des Daltonschen Gesetzes die Partialdrücke

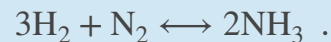
$$p(\text{N}_2) = 0.78 \times 1 \text{ bar} = 0.78 \times 10^5 \text{ Pa} = 78 \text{ kPa}$$

$$p(\text{O}_2) = 21 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Ar}) = 1 \text{ kPa} .$$

Beispiel 2 - Haber-Bosch Prozess und heterogene Katalyse

Der Haber-Bosch Prozess dient der industriellen Herstellung von Ammoniak, einer der wichtigsten chemischen Ausgangssubstanzen. Die Gesamtreaktion wird beschrieben durch den Mechanismus



Diese Umwandlung findet im Haber-Bosch Prozess auf alkalimetallpromotierten Eisenoberflächen und bei hohen Drücken von ca. 300 bar statt. Sowohl Edukte als auch Produkte sind unter diesen Bedingungen gasförmig. Wie lange dauert es bis die eingesetzten Katalysatoroberflächen bei diesem Druck mit dem Äquivalent einer Stickstoffmonolage zusammengestoßen sind?

Wir lösen dazu Gl. 1.25 nach t auf und erhalten

$$t = \frac{D}{p} . \quad (\text{Gl. 1.32})$$

Weiterhin benötigen wir den Stoffmengenanteil des Stickstoffs. Letzteren erhalten wir aus der Reaktionsgleichung nach Addition der stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und Produkte (diese liegen auch gasförmig vor),

$$|\nu(\text{H}_2)| + |\nu(\text{N}_2)| + \nu(\text{NH}_3) = |-3| + |-1| + 2 = 6.$$

Der Stoffmengenanteil des Stickstoffs ist also

$$x(\text{N}_2) = \frac{1}{6}.$$

Der Stickstoff Partialdruck ist demnach

$$p(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \times 300 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa}.$$

Die Dosis D soll laut Aufgabenstellung einem Langmuir entsprechen.

Wenn wir weiterhin berücksichtigen, dass nur etwa 1/6 des Druckes auf die Stickstoffkonzentration zurückzuführen ist so erhalten wir aus Gl. 1.25

$$t = \frac{1 \text{ L}}{p(\text{N}_2)} = \frac{1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}}{5 \cdot 10^6 \text{ Pa}} = 2.7 \cdot 10^{-11} \text{ s}.$$

Die Katalysatoroberfläche wird somit innerhalb einer unvorstellbar kurzen Zeitspanne von nur 27 ps mit dem Äquivalent einer vollen Lage N_2 beschickt.

Für reale Gase und Mischungen, in denen die Moleküle miteinander wechselwirken, hängen die Partialdrücke in der Regel jedoch auch vom Charakter der Mischungspartner ab. Beispielsweise unterscheiden sich die Partialdrücke, wenn 1 mol des Moleküls **A** mit 1 mol des Moleküls **B** oder alternativ mit 1 mol

des Moleküls **C** gemischt wird. Diesem Effekt wird in realen Mischungen durch die Einführung der dimensionslosen Aktivität a_J Rechnung getragen.

$$a_J = \gamma_J x_J \quad (\text{Gl. 1.33})$$

Die Aktivität a_J ist das Produkt des Stoffmengenanteils x_J und des ebenfalls dimensionslosen **Aktivitätskoeffizienten** γ_J . Man kann a_J als eine Art **"effektiven" Stoffmengenanteil** betrachten.

Sowohl der Aktivitätskoeffizient als auch die Aktivität selbst sind dimensionslos. Der Aktivitätskoeffizient ist in der Regel nahe 1 und gibt an, wie stark das reale Verhalten vom idealen Verhalten abweicht.

Bei Gasen wird diese Abweichung oft auch durch die **Fugazität** f_J und den **Fugazitätskoeffizienten** ϕ_J beschrieben:

$$f_J = \phi_J \cdot p_J \quad (\text{Gl. 1.34})$$

Die Fugazität ist analog zur Aktivität und kann als "effektiver" Druck des Gases interpretiert werden. Die Fugazitätskoeffizienten liegen wie die Aktivitätskoeffizienten in der Regel nahe bei 1. Beispielsweise beträgt der Fugazitätskoeffizient von Stickstoff N_2 bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck etwa $\phi_{\text{N}_2} = 0.999999$.

1.3. Exkurs: Linearisierte Darstellung von Gesetzmäßigkeiten

Dieser thematische Einschub soll uns mit einer klassischen Methode zur Erkennung von Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhängen vertraut machen. Grundsätzlich können unbekannte Beziehungen zwischen Zustandsvariablen verschiedener Art durch sogenannte linearisierte Darstellungen aufgedeckt werden. Diese Technik kann auch bei der Bestimmung kritischer Eigenschaften von realen Gasen nützlich sein, wie wir später sehen werden.

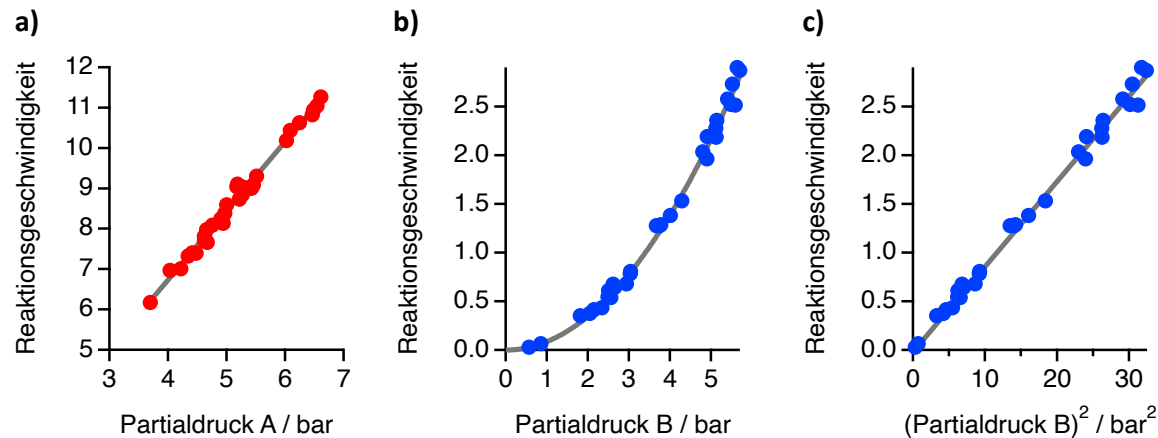


Abbildung 1.10 a) Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Gasphasenreaktion als Funktion des Partialdruckes der Komponente A. b) Selbige Auftragung als Funktion des Partialdruckes von B. c) Linearisierte Darstellung der Auftragung b).

Wenn wir, wie in Abb. 1.10a, beispielsweise experimentelle Daten der Reaktionsgeschwindigkeit einer Gasphasenreaktion als Funktion des Partialdruckes

der Komponente **A** vorliegen haben so können wir anhand einer graphischen Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit über dem Partialdruck von **A** leicht erkennen, dass die Geschwindigkeit hier linear mit dem Druck skaliert.

Wenn wir andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdruckes der Komponente B darstellen beobachten wir in Abb. 1.10b keinen linearen Verlauf. Wenn wir die Daten hier als Funktion des Partialdruckes von B zum Quadrat auftragen ergibt sich in Abb. 1.10c wieder ein linearer Zusammenhang. Aus diesen Beobachtungen könnten wir ableiten, dass die Reaktion sogenannter erster Ordnung in **A** und zweiter Ordnung in **B** ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit v lässt sich demnach schreiben als $v = k p_A p_B^2$. k wird hier als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet.

Beispiel 1 - Linearisierte Auftragung von p über V für das ideale Gas

Wir stellen uns vor wir hätten wie Robert Boyle bei konstanter Temperatur (isotherm) einen Datensatz mit der Abhängigkeit des Gasdruckes vom Gasvolumen gewonnen. Ein solcher fiktiver Datensatz ist in Abb. 1.11a dargestellt. Der Druck ist auf der Ordinaten aufgetragen und das Volumen auf der Abszisse. Die hinterlegte graue Kurve stellt den für ein ideales Gas zu erwartenden Verlauf dar

$$p \propto \frac{1}{V}. \quad (\text{Gl. 1.35})$$

In Abb. 1.11b ist nochmals derselbe Datensatz zu sehen, allerdings sind hier die Druckwerte nicht über dem linearen Volumenverlauf sondern über dem reziproken Volumen $1/V$ aufgetragen. Bei dieser **Linearisierung** können wir der Steigung m der Geraden in Abb. 1.11b direkt die Proportionalitätskonstante m für Gl. 1.35 entnehmen.

$$p = m \times \frac{1}{V} = m \times V^{-1} \quad (\text{Gl. 1.36})$$

Wir haben uns dabei zunutze gemacht, dass wir bereits wissen, dass der Exponent, mit dem die Druckabhängigkeit vom Volumen beschrieben wird, genau den Wert -1 hat.

Aber was würden wir machen, wenn wir eine Druckabhängigkeit der Form

$$p = m \times V^\alpha \quad (\text{Gl. 1.37})$$

erwarten, ohne den genauen Wert des Exponenten α zu kennen? In Abb. 1.11c haben wir für diesen Fall eine doppelt logarithmische Darstellung des Datensatzes gewählt, in der $\ln p$ Werte über $\ln V$ Werten aufgetragen sind. Interessanterweise hätte die Steigung der Geraden hier genau den Wert -1. Warum ist das so? Um das zu verstehen logarithmieren wir Gl. 1.37 und erhalten

$$\ln p = \ln(m \times V^\alpha) = \ln m + \alpha \ln V \quad (\text{Gl. 1.38})$$

Da wir den Datensatz hier über $\ln V$ aufgetragen haben, nimmt der rechte Ausdruck hier die Form einer Geradengleichung mit dem Ordinatenabschnitt $\ln m$ und der Steigung α an. Die Gerade in Abb. 1.11c sollte daher für ein ideales Gas tatsächlich eine Steigung von -1 aufweisen.

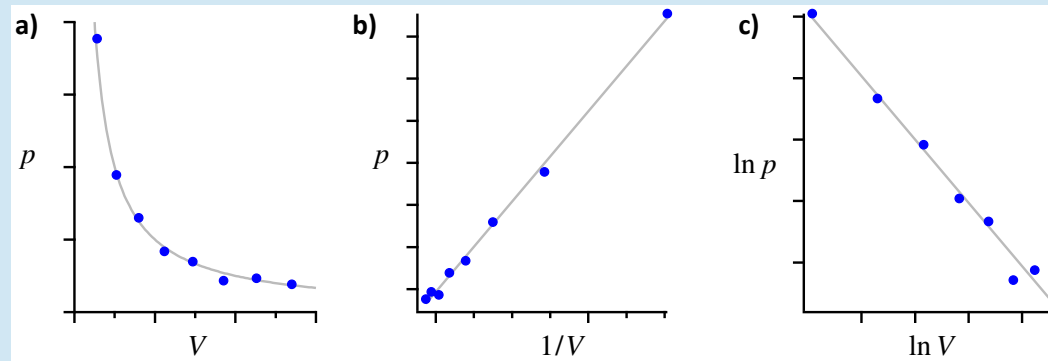


Abbildung 1.11 a) Fiktiver Datensatz für eine Isotherme mit dem Druck eines Gases als Funktion des Gasvolumens. b) Linearisierte Auftragung von p über dem reziproken Volumen $1/V$. c) Doppelt logarithmische Auftragung von $\ln p$ über $\ln V$.

Beispiel 2 - Linearisierte Auftragung von p über T für das reale Gas

Als nächstes stellen wir uns vor wir hätten einen Datensatz für die Temperaturabhängigkeit des Druckes von N_2 vorliegen. Hier soll eine lineare Auftragung von p über T aus der **Zustandsgleichung des realen Gases**

aufgestellt werden. Diese auch als **van-der-Waals-Gleichung** bezeichnete Zustandsgleichung lautet

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT \quad . \quad (\text{Gl. 1.40})$$

Wir teilen beide Seiten der Gleichung zunächst durch den zweiten Klammerterm und erhalten

$$p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 = \frac{nRT}{(V - nb)} \quad . \quad (\text{Gl. 1.41})$$

Als nächstes subtrahieren wir den zweiten Summanden der linken Seite von beiden Seiten der Gleichung.

$$\begin{aligned} p &= \frac{nR}{V - nb} \cdot T - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \\ &= \frac{R}{v_m - b} \cdot T - a v_m^{-2} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1.42})$$

wobei $v_m = V/n$ das **molare Volumen** der Moleküle ist. Hiermit haben wir eine Geradengleichung der Form $p = m \cdot T + \tilde{b}$ erhalten (m - Steigung, \tilde{b} - Ordinatenabschnitt). Trägt man nun den Druck eines realen Gases wie beispielsweise von N_2 über der Temperatur auf, so entspricht die Steigung dieser Kurve $(R)/(v_m - b)$ und der Ordinatenabschnitt entspricht

$-a(n/V)^2$. Damit haben wir einen linearen Zusammenhang von Druck und Temperatur hergestellt, der eine graphische Bestimmung der Terme $a v_m^{-2}$ (**Binnendruck** oder **innerer Druck**) und b (**Ausschlussvolumen**) aus experimentellen Daten erlauben würde.

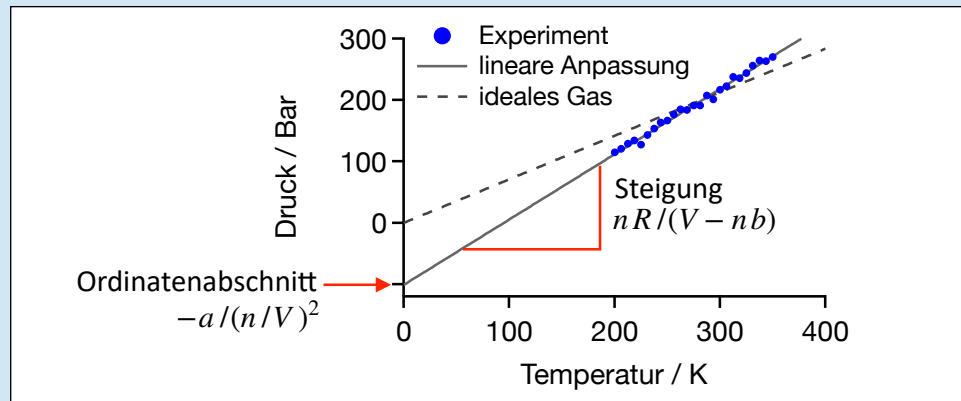


Abbildung 1.12 Linearisierte Auftragung einer Isochore für ein reales Gas im p - T Diagramm und Vergleich mit dem idealen Gas.

Wie man der Abb. 1.12 auch entnehmen kann gehen Isochore bei einem realen Gas im p - T -Diagramm offenbar nicht durch den Nullpunkt.

1.4. Die kinetische Gastheorie

In der physikalischen Chemie zielen wir darauf ab, mikroskopische Modelle zu entwickeln, die ein tieferes Verständnis makroskopisch beobachtbarer Phänomene ermöglichen. Wenn die Vorhersagen eines Modells gut mit den Be-

obachtungen übereinstimmen, können meist weitere, weitreichende Vorhersagen getroffen werden, die dann experimentell überprüft werden. Entdecken wir Abweichungen zwischen Experiment und Vorhersagen, deutet dies darauf hin, dass ein Modell möglicherweise überarbeitet oder sogar verworfen werden muss. Auf diese Weise differenzieren wir zwischen guten und weniger guten Theorien und entwickeln unser Verständnis sowie unsere Vorhersagefähigkeiten kontinuierlich weiter.

In diesem Abschnitt wollen wir die makroskopischen Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen in Beziehung zur mikroskopischen Bewegung von Gasteilchen setzen. Ziel ist es, aus unserem Verständnis der mikroskopischen Struktur von Gasen – nämlich zufällig umherfliegenden Teilchen – ein tieferes Verständnis für die Ursachen, die Stärke und die Abhängigkeiten des Druckes p von Volumen und Temperatur zu entwickeln.

1.4.1. Annahmen der kinetischen Gastheorie

Die sogenannte **kinetische Gastheorie** basiert auf drei einfachen Annahmen:

- 1) Moleküle werden als **ausdehnungslose Massenzentren** angesehen. Sie bewegen sich fortwährend und zufällig.
- 2) Es gibt **keine Wechselwirkungen** zwischen Molekülen.
- 3) Moleküle begegnen einander ausschließlich durch **elastische Stöße**.

Als **elastisch** bezeichnen wir mikroskopische Wechselwirkungsprozesse bei welchen die kinetische Energie der beteiligten Teilchen erhalten bleibt. D.h. es findet keine Umwandlung kinetischer Energie in Schwingungsenergie oder andere Formen der Wärme statt.

Die Aufgabe der kinetischen Gastheorie ist einfach formuliert: Mit Hilfe des durch die oben genannten drei Punkte definierten Modells wollen wir den Druck bestimmen, den ein Gas, beispielsweise auf eine Gefäßwand, ausübt.

1.4.2. Bestimmung des Druckes den Gasteilchen auf eine Wand ausüben

Im Folgenden gehen wir in 3 Schritten vor:

- 1) Bestimmung des Impulses der beim Stoß eines einzelnen Teilchens auf eine Wand übertragen wird.
- 2) Bestimmung der Frequenz mit der die Teilchen eines Gases auf eine Wand auftreffen.
- 3) Bestimmung der daraus im zeitlichen Mittel pro Flächeneinheit entstehenden Kraft und damit des Druckes.

Erster Schritt: Impulsübertrag beim Stoß mit einer Wand

Wenn ein Teilchen eines Gases auf eine Gefäßwand stößt wird Impuls vom Teilchen auf die Wand übertragen. Dies folgt aus dem Prinzip der Impulserhal-

tung. Im Rahmen des obigen Modells betrachten wir auch die Wechselwirkung mit der Wand als elastischen Prozess. Das bedeutet, aufgrund der großen Masse der Wand, dass die kinetische Energie des Teilchens nach dem Stoß identisch zur kinetischen Energie vor dem Stoß sein muss.

$$E_k(\text{nach}) = E_k(\text{vor}) \quad (\text{Gl. 1.43})$$

Wenn wir den Impuls vor dem Stoß mit p_i (i für *initial*) bezeichnen und den Impuls nach dem Stoß mit p_f (f für *final*) dann ist Gl 1.43 gleichbedeutend mit

$$\frac{p_f^2}{2m} = \frac{p_i^2}{2m} . \quad (\text{Gl. 1.44})$$

Hier ist m die Masse des Teilchens. Dies bedeutet, dass auch die einzelnen Impulsbeträge vor und nach dem Stoß identisch sein müssen⁵ und ein entgegengesetztes Vorzeichen tragen

$$p_f = - p_i . \quad (\text{Gl. 1.45})$$

In Abb. 1.14 ist schematisch dargestellt, wie sich ein Teilchen zunächst mit der Geschwindigkeit v_x der Wand nähert und sich nach dem Stoß mit der gleichen Geschwindigkeit von der Wand entfernt. Kehrt sich die Bewegungsrichtung

⁵ Der Einfachheit halber verzichten wir hier auf die sonst übliche vektorielle Schreibweise von Impulsen und betrachten nur deren x-Komponenten $p \equiv p_x$.

des Partikels beim Stoß um, so beträgt die Änderung des Teilchenimpulses genau das Doppelte der ursprünglichen x-Komponente.

$$\begin{aligned}\Delta p_{\text{Teilchen}} &= p_f - p_i , \\ &= -2p_i .\end{aligned}\tag{Gl. 1.46}$$

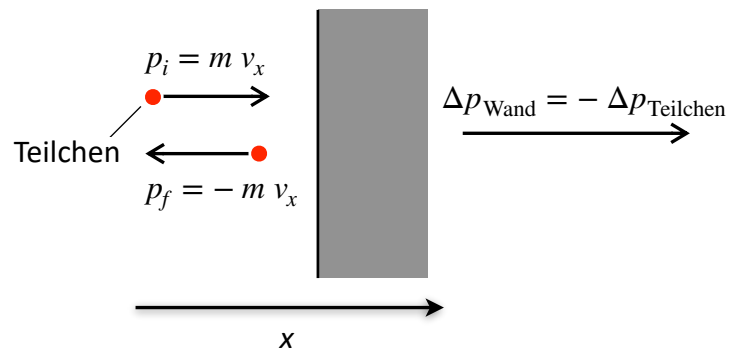


Abbildung 1.14 Impulsübertrag beim Stoß eines Teilchens mit einer Wand.

Dem Impulserhaltungssatz zufolge gilt

$$\Delta p_{\text{gesamt}} = 0 ,\tag{Gl. 1.47}$$

d. h. der Gesamtimpuls des Systems darf sich bei einem elastischen Stoß nicht ändern. Folglich muss die Wand einen Impuls vom Betrag der Impulsänderung des reflektierten Teilchens aufnehmen.

Mit $\Delta p_{\text{gesamt}} = \Delta p_{\text{Teilchen}} + \Delta p_{\text{Wand}}$ ergibt sich daraus der Impuls den die Wand aufgenommen haben muss

$$\begin{aligned}\Delta p_{\text{Wand}} &= -\Delta p_{\text{Teilchen}} \quad , & (\text{Gl. 1.48}) \\ &= 2p_i \quad .\end{aligned}$$

Damit haben wir die Berechnung des beim Stoß eines Teilchens auf eine Wand übertragenen Impulses abgeschlossen.

Zweiter Schritt: Frequenz der Stöße mit der Wand

Hier wollen wir herausfinden, wie oft die Teilchen eines Gases mit der Wand kollidieren. Dies hängt natürlich von der Dichte der Teilchen im Gas, ihrer Geschwindigkeit und der Größe der betrachteten Fläche A auf der Wand ab.

Dabei gehen wir gedanklich wie folgt vor: Zuerst überlegen wir uns, welchen Abstand l ein Teilchen maximal von der Wand haben darf, damit es innerhalb einer Sekunde mit dieser kollidiert. Alle Teilchen, die näher an der Wand sind, werden in dieser Zeit ebenfalls darauf stoßen. Genau genommen gilt dies aber nur für die Hälfte aller Teilchen, denn im statistischen Mittel bewegt sich nur jedes zweite Teilchen auf die Wand zu, während die anderen von der Wand wegfliegen.

Als nächstes berechnen wir die Anzahl der Partikel, die in einer Sekunde mit der Wand kollidieren. Diese ergibt sich aus dem Produkt der Teilchendichte $\rho = n/V$ und dem Volumen V_{Zylinder} eines Zylinders, der über die Kreisfläche A auf der Wand mit der Länge l aufgespannt ist. Den Abstand l zur Wand erhalten wir mit Hilfe der Teilchengeschwindigkeit aus

$$l = v_x \cdot t = v_x \cdot 1\text{ s} . \quad (\text{Gl. 1.49})$$

Da Stoßfrequenzen in Hertz, also in Einheiten von s^{-1} angegeben werden, haben wir hier für die Berechnung von l eine Zeitdauer von genau einer Sekunde verwendet.

Im letzten Schritt betrachten wir eine kreisförmige Fläche A an der Wand, die zusammen mit der Länge l , wie in Abbildung 1.15 schematisch dargestellt, einen Zylinder mit dem Volumen V_{Zylinder} aufspannt

$$V_{\text{Zylinder}} = A \cdot l = A \cdot v_x \cdot 1\text{ s} . \quad (\text{Gl. 1.50})$$

Da Stoßfrequenzen in Herz, also Einheiten von s^{-1} angegeben werden haben wir hier bei der Berechnung als Zeitspanne genau eine Sekunde verwendet. Die Anzahl der Teilchen in diesem Zylindervolumen erhalten wir, indem wir die Teilchendichte ρ des Gases mit V_{Zylinder} multiplizieren. Die Anzahl der Teilchen, die mit der Fläche A der Wand in einer Sekunde kollidieren, ergibt sich dann aus

$$N_{\text{Stoss}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{nN_A}{V} \cdot Av_x \cdot 1s \quad (\text{Gl. 1.51})$$

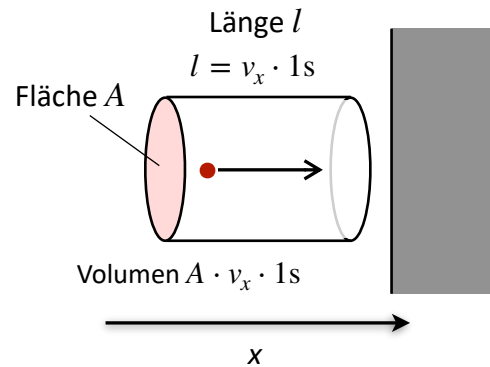


Abbildung 1.15 Berechnung des Zylindervolumens mit Teilchen, die pro Sekunde auf eine Wand stoßen.

Der erste Bruch $\frac{1}{2}$ in dieser Gleichung berücksichtigt die Tatsache, dass wie bereits erwähnt nur jedes zweite Teilchen auf die Wand zufliegt, während der zweite Bruch $\frac{1}{3}$ die Tatsache berücksichtigt, dass sich Teilchen in drei Raumrichtungen bewegen. Die Multiplikation mit der Avogadro-Konstante N_A nehmen wir hier vor, weil wir unsere anfänglichen Überlegungen zum Impulsübertrag nicht auf die Stoffmenge, sondern auf das Einzelteilchen bezogen haben.

Dritter Schritt: Berechnung des Druckes

Hierzu betrachten wir zunächst den beim Stoß der Teilchen mit der Wand übertragenen Gesamtimpuls Δp_G . Er ergibt sich aus Multiplikation der Teilchenzahl N_{Stoss} aus Gl. 1.51 mit dem Einzelstoß-Impulsübertrag aus Gl. 1.48

$$\Delta p_G = \Delta p_{\text{Wand}} \times N_{\text{Stoss}} . \quad (\text{Gl. 1.52})$$

Die Kraft die dabei auf die Wand wirkt können wir dem zweiten Newtonschen Gesetz entnehmen $\vec{F} = d\vec{p}/dt$. Sie entspricht somit der Änderung des Impulses mit der Zeit. Wenn wir hier wieder nur die x-Komponenten von Kraft und Impuls betrachten können wir schreiben

$$F = \frac{\Delta p_G}{\Delta t} . \quad (\text{Gl. 1.53})$$

Zuletzt benötigen wir noch die physikalische Definition des Druckes p als Quotient aus Kraft und der Fläche auf welche diese wirkt

$$p = \frac{F}{A} . \quad (\text{Gl. 1.54})$$

Achtung, die Symbole in Gl. 1.54 für Druck p und weiter oben für Impuls sollten wir nicht miteinander verwechseln.

Wir kombinieren jetzt die Gleichungen 1.51 bis 1.54 und erhalten einen Term für den Druck den das ideale Gas auf eine Wand ausübt

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{\Delta p_G / \Delta t}{A}, & (\text{Gl. 1.55}) \\
 &= \frac{\Delta p_{\text{Wand}} \cdot N_{\text{Stoss}} / 1\text{s}}{A}.
 \end{aligned}$$

Hierbei haben wir als Zeitintervall durch welches es die Impulsänderung laut Gl 1.53 zu berechnen ist wieder eine Sekunde gewählt. Dies war schließlich auch die Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Teilchenzahl N_{Stoss} .

Wenn wir jetzt alle bekannten Ausdrücke in Gl. 1.55 einsetzen und uns an die Diskussion des Impulsübertrages mit $\Delta p = 2p_i = 2mv$ erinnern, dann erhalten wir nach Multiplikation beider Seiten mit dem Volumen V

$$pV = \frac{1}{3}nMv_x^2. \quad (\text{Gl. 1.56})$$

Dabei haben wir das Produkt mN_A durch die **Molmasse** M ersetzt. Zuletzt können wir den Ausdruck Mv_x^2 noch durch die Kinetische Energie $E_k = \frac{1}{2}Mv^2$ eines Mols Gasteilchen mit der Molmasse M und der Geschwindigkeit v ersetzen und erhalten das zentrale Ergebnis der kinetischen Gastheorie

$$pV = \frac{2}{3}nE_k. \quad (\text{Gl. 1.57})$$

Damit haben wir den von einem idealen Gas ausgeübten Druck aus den Annahmen der kinetischen Gastheorie erfolgreich hergeleitet. Diese Gleichung

besagt, dass das Produkt aus Druck und Volumen proportional zur Stoffmenge und zur kinetischen Energie der Teilchen ist.

Interpretation der Druckformel

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2. erwähnt entspricht das Produkt von Druck und Volumen auf der linken Seite von Gl. 1.57 einer Größe mit der Dimension einer Energie. Wenn wir Gl. 1.57 nun mit der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT. \quad (\text{Gl. 1.58})$$

vergleichen, dann sehen wir, dass die beiden Ausdrücke genau dann miteinander übereinstimmen wenn die kinetische Energie der Teilchen in folgender Weise mit der Temperatur des Systems zusammen hängt

$$E_k = \frac{3}{2}RT. \quad (\text{Gl. 1.59})$$

Merke - thermische Energie von Teilchen im Gas

Aus der Beziehung $E_k = \frac{3}{2}RT$ kann eine wichtige Schlussfolgerung gezogen werden: Da die mittlere kinetische Energie der Teilchen nur von der Temperatur T abhängt, ist die thermische Energie der Teilchen in einem idealen Gas unabhängig von ihrer Masse und damit von der Art der Teilchen. Dies unterstreicht den universellen Charakter der Zustandsglei-

chung des idealen Gases, da die kinetische Gastheorie keine spezifischen Aussagen über Masse oder Art der Teilchen macht.

In der Tat werden wir eine Verallgemeinerung der Aussage von Gl. 1.59 später noch als sog. **Gleichverteilungssatz** kennenlernen. Der Gleichverteilungssatz der statistischen Thermodynamik besagt, dass jeder (quadratische) **Freiheitsgrad** eines Systems im thermischen Gleichgewicht genau dieselbe Energiemenge ϵ vom Betrag $\frac{1}{2}RT$ trägt

$$\epsilon = \frac{1}{2}RT. \quad (\text{Gl. 1.60})$$

Da sich unsere Gasteilchen in drei Raumrichtungen bewegen können, liegen im idealen Gas genau drei quadratische Freiheitsgrade vor und wir haben $E_k = 3 \times \frac{1}{2}RT$. Auf die Bedeutung von "quadratisch" in diesem Zusammenhang kommen wir im nächsten Abschnitt nochmals zurück.

Zusammenfassend bietet die kinetische Gastheorie einen einzigartigen mikroskopischen Zugang zu makroskopischen Phänomenen der Thermodynamik. Ihr Erfolg liegt vor allem in der Beschreibung der Zustandsgleichung des idealen Gases und dem Verständnis von Transportphänomenen auf der Grundlage einiger sehr einfacher Annahmen. Trotz ihrer eingeschränkten Vorhersagekraft, insbesondere bei der Behandlung von Wechselwirkungen bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken, dient sie als grundlegendes Einstiegsmodell in Lehre und angewandter Forschung.

1.5. Der Nullte Hauptsatz und die Temperaturmessung

In der Thermodynamik ist das thermodynamische Gleichgewicht von zentraler Bedeutung, da es einen Zustand beschreibt, in dem alle makroskopischen Veränderungen eines Systems zur Ruhe kommen. Als Bezugspunkt ist es daher für das Verständnis und die Vorhersage chemischer Reaktionen von unschätzbarem Wert. Es ermöglicht die Analyse und Bestimmung von Systemeigenschaften sowie die Definition von Arbeit, Energie und Spontaneität von Prozessen und kann somit als Fundament der thermodynamischen Hauptsätze bezeichnet werden. Die Frage, was das thermodynamische Gleichgewicht ist und wie es bestimmt werden kann, ist daher zentral für alles Weitere.

Im Folgenden diskutieren wir wieso die **Temperatur** eines Systems für die Definition von Gleichgewichten eine besondere Rolle spielt.

Durch unsere tägliche Erfahrung haben wir bereits ein intuitives Verständnis von Temperatur. Wie sich Temperatur jedoch für wissenschaftliche Zwecke definieren und objektiv messen lässt, ist bei weitem nicht so trivial wie die subjektive Feststellung, ein Objekt sei heiß oder kalt. Um die Messung von Temperatur zu diskutieren, sollten wir uns zunächst überlegen, was passiert, wenn zwei Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen in thermischen Kontakt kommen.

1.5.1. Was verstehen wir unter thermodynamischem Gleichgewicht?

In Abb. 1.16 sind zwei durch eine Wand getrennte Systeme **A** und **B** mit unterschiedlichen Temperaturen schematisch dargestellt. Grundsätzlich unterscheiden wir zwei Typen von Wänden. Eine **diathermische** Wand ist **wärmedurchlässig** während eine **adiabatische** Wand **wärmeundurchlässig** ist.

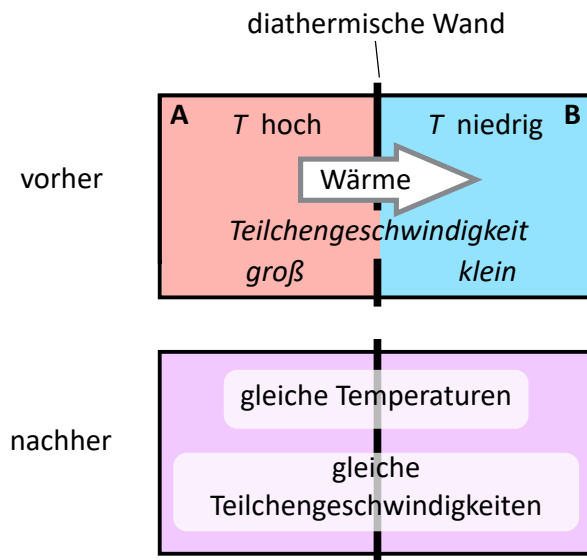


Abbildung 1.16 Wärmeaustausch zwischen Systemen unterschiedlicher Temperatur.

Temperaturunterschiede zwischen System **A** und System **B** können im Rahmen der oben besprochenen kinetischen Gastheorie auf die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Gasteilchen zurückgeführt werden. Wenn die beiden Systeme in Abb. 1.16 über eine diathermische Wand in Kontakt gebracht werden, gleichen sich ihre Temperaturen mit der Zeit an. Wie in Abb. 1.16 schematisch dargestellt, nimmt die kinetische Energie der Teilchen im kälteren System zu (Temperatur steigt) und die kinetische Energie der Teilchen im wärmeren System ab (Temperatur sinkt). Diese Änderungen der Systemeigenschaften sind mit einem Energiefluss vom warmen zum kalten System verbunden. Da es sich bei diesem Energiefluss um die ungerichtete Bewegung vieler einzelner Teilchen handelt, spricht man von **Wärmefluss**.

Nach einer gewissen Zeit kommt der Wärmefluss zum Erliegen. Wir sprechen dann davon, dass sich die beiden Systeme im **thermischen Gleichgewicht** befinden.

Merke - Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Systeme die sich mit einem **Referenzsystem** im **thermischen Gleichgewicht** (GG) befinden sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.⁶

⁶ Nicht zu Verwechseln mit "thermodynamischem Gleichgewicht" welches ausserdem noch mechanisches und chemisches Gleichgewicht bzw. die Entropie mit einschließt. Letztere erlaubt im Zusammenhang mit der Freien Enthalpie (Gibbssche Enthalpie) eine umfassende Definition des thermodynamischen Gleichgewichtes.

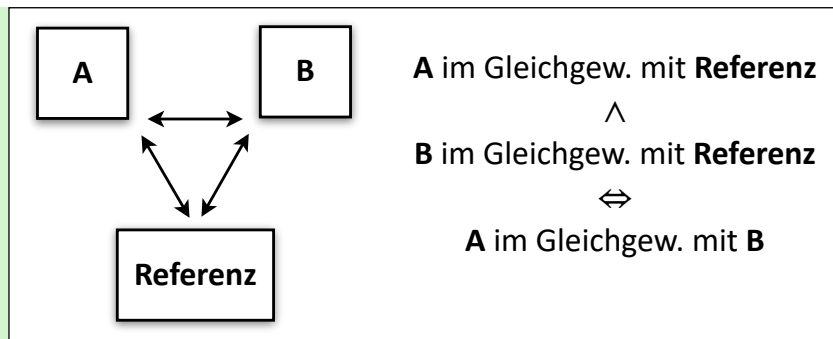


Abbildung 1.17 Drei Systeme im thermischen Gleichgewicht.

Die Zustandsgröße welche das thermische Gleichgewicht zwischen Systemen charakterisiert nennen wir **Temperatur**.

Das Referenzsystem könnte hier beispielsweise ein Thermometer sein welches erlaubt die thermische Energie der Teilchen aus welchen es besteht zu messen. Wenn das Thermometer im Kontakt und im thermischen Gleichgewicht mit **A** die Temperatur T_{ref} anzeigt und wenn es im Kontakt mit **B** dieselbe Temperatur T_{ref} anzeigt, so erlaubt der nullte Hauptsatz die Schlussfolgerung, dass auch **A** mit **B** im Gleichgewicht sein sollten und, dass zwischen **A** und **B** bei thermischem Kontakt keine Wärme fließen sollte. **Temperaturgleichheit ist somit gleichbedeutend mit der Abwesenheit von Energiefluss/Wärmefluss zwischen Systemen.**

Erst durch diesen scheinbar trivialen Satz wird eine Definition und sinnvolle Messung von Temperaturen ermöglicht. Dies fiel den Pionieren der Thermo-

dynamik offenbar erst spät auf, so dass die formale Definition des thermischen Gleichgewichtes für Temperaturmessungen erst nach der Entwicklung des ersten, zweiten und dritten Hauptsatzes aufgestellt wurde. Da die Temperatur allerdings eine zentrale Rolle in der Thermodynamik spielt wurde die Gleichgewichts- und Temperaturdefinition allen anderen Hauptsätzen im Nachhinein als **nullter Hauptsatz** vorangestellt.

1.5.2. Temperaturmessung und Temperaturskalen

Temperatur ist also eine Eigenschaft von Systemen, die in bestimmter Art und Weise mit deren Energie zusammen hängt. Hohe und niedrige Temperaturen sollten daher mit Hilfe der Richtung von Energiefluss zwischen Systemen im thermischen Kontakt unterschieden werden können.

Jede Temperaturangabe bedarf allerdings der Definition einer Temperaturskala. Temperaturskalen wurden in der Vergangenheit z. B. unter Bezug auf die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten festgelegt.

Historische Entwicklung

Kaum bekannt ist, dass die Vorgänger der heutigen Celsiusskala den Siedepunkt von Wasser auf 0 Grad und den Gefrierpunkt von Eis auf 100 Grad festlegten. Diese von dem schwedischen Astronomen Anders Celsius 1741 entwickelte Skala war jedoch nicht die einzige. Die nach ihm benannte und noch

heute gebräuchliche Celsiusskala wurde erst 1743 von dem französischen Naturforscher Jean Pierre Christin durch Umkehrung der ursprünglichen Skala von Celsius eingeführt.

Die Celsiusskala

Die Temperatur θ auf der **Celsiuskala** wird in Einheiten von °C (Grad Celsius) angegeben und kann mittels thermischer Ausdehnung von Quecksilber, Alkohol oder anderer Flüssigkeiten ermittelt werden.

Bis 1954 galt:

- 0 °C entspricht dem Schmelzpunkt von Eis bei Atmosphärendruck
- 100 °C entspricht Siedepunkt von Wasser bei Atmosphärendruck

Seit 1954 wird die Celsiusskala über das Kelvin definiert

- 0.01 °C entspricht dem Tripelpunkt von Wasser bei 273.16 K,
- -273.15 °C entspricht absolutem Temperaturnullpunkt von 0 K.

Grundsätzlich war allerdings nicht immer klar, ob die Temperaturskala nach oben und unten offen ist. Gibt es beliebig hohe und beliebig tiefe Temperaturen?

Die absolute Temperaturskala

Wie wir bereits im Zusammenhang mit dem Gesetz von Amontons gesehen haben und später noch genauer erörtern werden, kann ein ideales Gas zur Definition der **absoluten Temperaturskala** (der Kelvinskala) mit **absolutem Temperaturnullpunkt** verwendet werden. In der thermodynamischen Temperaturskala wird die Basisgröße Temperatur bekanntlich mit T bezeichnet und in der Basiseinheit K (Kelvin) ausgedrückt.

Merke - Umrechnung von Grad Celsius in Kelvin

$$\frac{T}{\text{K}} = \frac{\theta}{^{\circ}\text{C}} + 273.15, T > 0$$

(Gl. 1.61)

1.6. Die Geschwindigkeitsverteilung von Gasteilchen

Bei der Herleitung der Zustandsgleichung des idealen Gases aus der kinetischen Gastheorie haben wir der Einfachheit halber angenommen, dass alle Teilchen die gleiche kinetische Energie besitzen. Außerdem haben wir die Einzelheiten der Bewegung in drei Raumrichtungen vernachlässigt. Das Ergebnis unserer Überlegungen stimmt aber glücklicherweise mit dem Ergebnis einer exakten Berechnung überein. Die tatsächliche Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem Gas soll daher hier nur kurz skizziert werden.

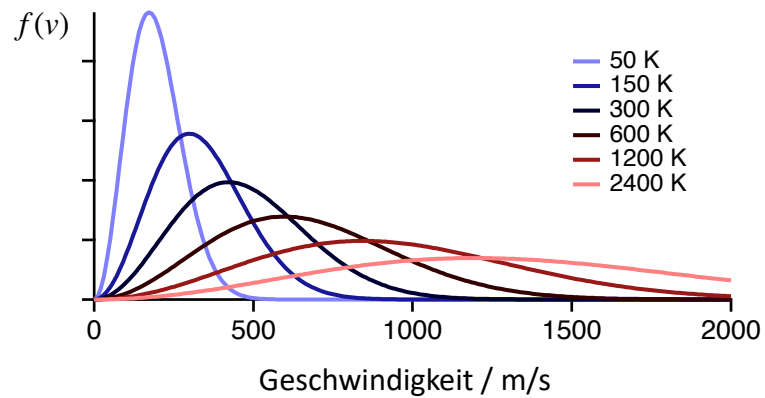


Abbildung 1.18 Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung von Distickstoff für verschiedene Gastemperaturen.

Die Verteilung von Teilchengeschwindigkeiten in einem Gas ist durch die sogenannte **Maxwell-Boltzmann Verteilung** gegeben

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} . \quad (\text{Gl. 1.62})$$

Die Funktion $f(v)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an mit welcher Teilchen mit Geschwindigkeit v in einem Gas vorkommen. Die nach Mittelung daraus erhaltene durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen ist

$$\bar{v} = \int_0^\infty v^2 \cdot f(v) dv , \quad (\text{Gl. 1.63})$$

$$= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} ,$$

$$\approx 1.59 \dots \sqrt{\frac{RT}{M}} ,$$

Eine detailliertere aber auch deutlich kompliziertere Herleitung der kinetischen Gastheorie mit Hilfe der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$ findet man in vielen Lehrbüchern der Thermodynamik.

Anwendungsbeispiel - Barometrische Höhenformel

Die Barometrische Höhenformel soll die Abhängigkeit des Luftdruckes in der Atmosphäre als Funktion der Höhe über dem Erdboden beschreiben.

Ausgehend von der Zustandsgleichung des idealen Gases können wir die Moleküldichte (oder Stoffmengendichte) eines Gases schreiben als

$$\frac{n}{V} = \frac{1}{v_m} , \quad (\text{Gl. 1.64})$$

$$= \frac{p}{RT} .$$

Die Massendichte ρ (Masse pro Volumen) ergibt sich dann aus dem Produkt der Moleküldichte n/V mit der Molmasse M

$$\rho = M \cdot \frac{n}{V} , \quad (\text{Gl. 1.65})$$

$$= \frac{Mp}{RT}.$$

Die Gesamtmasse m_{LS} einer Luftschicht (LS) mit der Dicke h und der zur Erdoberfläche parallelen Grundfläche A ist gegeben durch

$$\begin{aligned} m_{\text{LS}} &= \rho V, & (\text{Gl. 1.66}) \\ &= \rho h A. \end{aligned}$$

Der Druck, den diese Luftschicht aufgrund ihrer Gewichtskraft auf die Grundfläche A ausübt wird durch die Gewichtskraft der Erde bestimmt

$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{A}, & (\text{Gl. 1.67}) \\ &= \frac{m_{\text{LS}} g}{A}, \\ &= \frac{\rho h g A}{A}, \\ &= \rho h g. \end{aligned}$$

$g = 9.82 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ist dabei die Erdbeschleunigung. Der Atmosphärendruck sollte demnach innerhalb einer Luftschicht der Dicke h um genau diesen Betrag ab- bzw. zunehmen. Wir können dies so formulieren

$$\Delta p = -\rho g \Delta h \quad (\text{Gl. 1.68})$$

oder als Differenzialgleichung hinschreiben

$$\begin{aligned} dp &= -\rho g dh, \\ &= -\frac{Mpg}{RT} dh. \end{aligned} \quad (\text{Gl. 1.69})$$

Nach Division durch p erhalten wir

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (\text{Gl. 1.70})$$

Nun integrieren wir beide Seiten und benutzen als Integrationsgrenzen die jeweiligen Integrale auf Nullniveau (vereinbarungsgemäß dem Meeresspiegel) und der Höhe h , für welche wir den Druck berechnen möchten

$$\int_{p^\ominus}^p \frac{dp'}{p'} = -\int_0^h \frac{Mg}{RT} dh'. \quad (\text{Gl. 1.71})$$

Mit p^\ominus bezeichnen wir hier den Standarddruck. Mit

$$\int_a^b \frac{dx}{x} = [\ln x]_a^b = \ln b - \ln a \text{ wird daraus}$$

$$[\ln p']_{p^\ominus}^p = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh', \quad (\text{Gl. 1.72})$$

$$= -\frac{Mg}{RT} [h']_0^h .$$

Auflösen der Integrationsgrenzen ergibt dann

$$\ln p - \ln p^\ominus = -\frac{Mg}{RT} h . \quad (\text{Gl. 1.73})$$

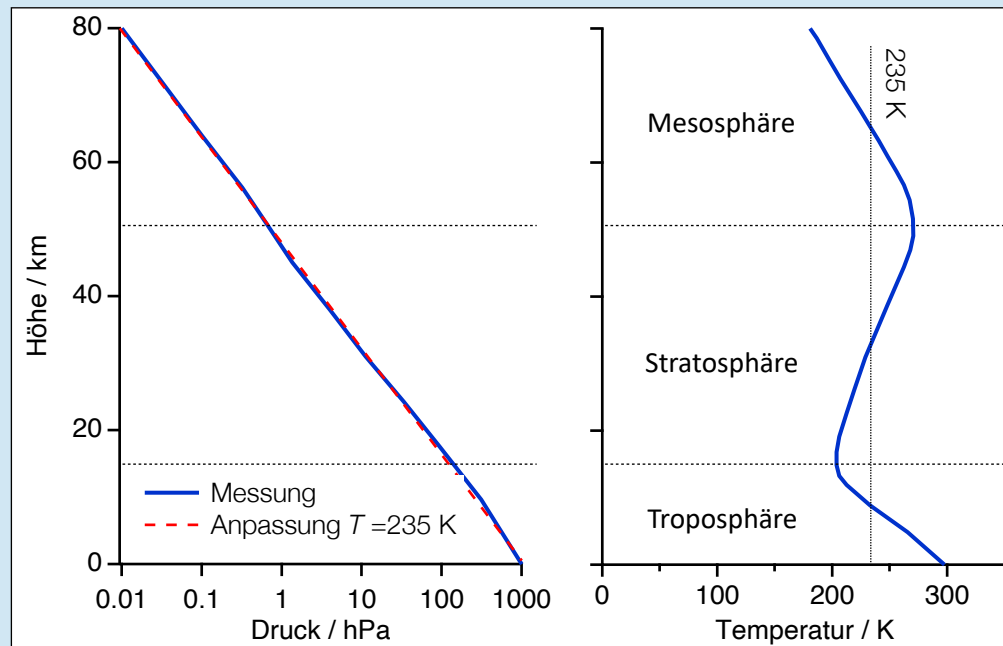


Abbildung 1.18 Tatsächlicher Druck- und Temperaturverlauf in der Erdatmosphäre sowie Anpassung mit der barometrischen Höhenformel.

Diese Gleichung lösen wir nach $\ln(p)$ auf und erhalten

$$\ln p = -\frac{Mg}{RT}h + \ln p^{\ominus}. \quad (\text{Gl. 1.74})$$

Als nächstes bilden wir von beiden Seiten den natürlichen Exponenten

$$e^{\ln p} = e^{\left(-\frac{Mg}{RT}h + \ln p^{\ominus}\right)} \quad (\text{Gl. 1.75})$$

Und erhalten endlich die sog. barometrische Höhenformel

$$p = p^{\ominus} e^{-h/H}. \quad (\text{Gl. 1.76})$$

mit der für die Molmasse M charakteristischen Höhe $H = RT/Mg$. In Abb. 1.18 ist eine Anpassung des gemessenen Druckabfalls in der Atmosphäre über 5 Größenordnungen mit Hilfe von Gl. 1.76 wiedergegeben. Die Experimentellen Daten können mit einer effektiven Atmosphärentemperatur von 235 K und einer mittleren Molmasse von 28.97 g mol^{-1} ausgezeichnet angepasst werden.

Die Abweichung dieser effektiven Atmosphärentemperatur von der Oberflächentemperatur lässt sich durch den ebenfalls in Abb. 1.18 wiedergegebenen Temperaturverlauf in der Atmosphäre erklären. Die Temperatur der Troposphäre nimmt vom Meeresspiegel bis auf 11 km Höhe immerhin kontinuierlich von 288 K auf 216 K ab. Die barometrische Höhenformel erklärt somit warum sich der Atmosphärendruck auf einer Höhe von 6 km somit um etwa $1/e$, also auf ca. 40 % des Drucks auf Meereshöhe redu-

ziert. In 18 km, nahe dem oberen Ende der Troposphäre, herrscht demnach nur noch ca. 5% des Drucks auf Meereshöhe.