

**Abb. 16.15** Anordnung zum Nachweis der verschiedenen Dichten des Wassers bei 0 °C und 4 °C

**Gase.** Bei der Ausdehnung von Gasen durch Erwärmung ist zu berücksichtigen, dass ihr Volumen auch vom Druck abhängt. Man findet, wenn  $V_0$  ein Gasvolumen bei konstantem Druck  $p_0$  und der Temperatur  $T_0$  ist, für das Volumen  $V$  bei gleichem Druck und der Temperatur  $T$

$$V = V_0(1 + \gamma \Delta T), \quad (16.6)$$

worin  $\gamma$  wieder der Volumenausdehnungskoeffizient ist. Auch hier ist  $\gamma$  gleich der relativen Volumenvergrößerung pro Temperaturerhöhung  $(V - V_0)/(V_0 \Delta T)$ . Gl. (16.6) wird als *Gay-Lussac'sches Gesetz* (J. Gay-Lussac, 1778–1850) bezeichnet, obwohl bereits G. Amontons (1663–1705) es aufgestellt hat. Der Ausdehnungskoeffizient von Gasen ist viel größer als für feste und flüssige Körper, und obwohl man auch hier streng genommen nur die Differenz zwischen Ausdehnung des Gefäßes und des Gases misst, kann man doch von der ersteren im Allgemeinen vollkommen absehen.

Außerdem haben alle Gase die Eigenschaft, nahezu den gleichen Ausdehnungskoeffizient zu besitzen, wie Tab. 16.3 zeigt, die in dem Temperaturintervall von 0 bis 100 °C und für normalen Atmosphärendruck gilt. Als Mittelwert kann man mit guter Näherung

$$\gamma = \frac{1}{273.15} \text{ K}^{-1} = 0.003661 \text{ K}^{-1} \quad (16.7)$$

benutzen. Allerdings gilt Gl. (16.6) nur näherungsweise, wie man schon daraus sieht, dass aus ihr folgen würde, dass bei  $-273.15$  °C das Gas (unter dem gleichen Druck  $p_0$ ) das Volumen null annehmen müsste, was natürlich unmöglich ist. Außerdem gehen alle Gase bei hinreichender Abkühlung in den flüssigen Zustand über. Gl. (16.6) gilt also nur,

**Tab. 16.3** Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Gasen

Gas	$\gamma$ (in $\text{K}^{-1}$ )
Luft	0.003674
Sauerstoff	0.003674
Stickstoff	0.003674
Wasserstoff	0.003662
Helium	0.003660
Neon	0.003662
Argon	0.003671
Kohlendioxid	0.003726

solange Druck- und Temperaturverhältnisse so beschaffen sind, dass das Gas nicht zu nahe an seinen Verflüssigungspunkt herankommt, d. h. für nicht zu hohen Druck und nicht zu niedrige Temperatur.

Der in Tab. 16.3 angegebene Ausdehnungskoeffizient für  $\text{CO}_2$ ,  $\gamma = 1/268.4 \text{ K}^{-1}$ , weicht schon merklich von dem Mittelwert  $1/273.15 \text{ K}^{-1}$  der übrigen Gase ab. Das liegt daran, dass Kohlendioxid in dem Temperaturintervall  $0 - 100^\circ\text{C}$  bei Atmosphärendruck von den oben aufgeführten Gasen den Verflüssigungsbedingungen am nächsten ist.

### 16.3 Absolute Temperatur, Zustandsgleichungen von Gasen

**Absolute Temperatur.** Obwohl eine Extrapolation der Gl. (16.6) zu sehr tiefen Temperaturen unzulässig ist, hat man dennoch aus dem formelmäßigen Verschwinden des Volumens bei  $-273.15^\circ\text{C}$  geschlossen, dass es keine tiefere Temperatur als  $-273.15^\circ\text{C}$  geben könne. Obwohl der Schluss in dieser Form unzulässig ist, stimmt die Folgerung doch mit den Tatsachen überein, wie später noch genauer erörtert wird. Man hat daher den Nullpunkt der Temperaturskala vom Gefrierpunkt des Wassers nach  $-273.15^\circ\text{C}$  verlegt und bezeichnet die von diesem Punkt an gezählte Temperatur als die *absolute Temperatur*  $T$ . Diese Temperaturskala, die sich für wissenschaftliche Zwecke als die nützlichste herausgestellt hat, stimmt praktisch mit einer später zu definierenden überein, der sogenannten *thermodynamischen Temperaturskala*, die von Kelvin vorgeschlagen wurde. Man misst daher die absolute Temperatur in „Kelvin“ (K). Die Temperatur  $T = 0 \text{ K}$  bezeichnet man als *absoluten Nullpunkt*.

Für den Zusammenhang von Celsius- und Kelvin-Skala ergibt sich also

$$\frac{t}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15. \quad (16.8)$$

Für Temperaturdifferenzen haben damit die beiden Einheiten  $^\circ\text{C}$  und K die gleiche Maßzahl. Für die Temperaturen  $t$  und  $T$  selbst gilt das aber nicht! Für Umrechnungen ist immer Gl. (16.8) zu benutzen. Die in manchen Büchern zu findende Gleichsetzung von z. B.  $20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$  ist falsch.

**Zustandsgleichung idealer Gase.** Bekanntlich hängt das Volumen von Gasen bei konstanter Temperatur stark vom Druck ab. Jeder weiß, dass man Luft in einer Fahrradluftpumpe auf etwa ein Fünftel des Volumens oder weniger zusammendrücken kann. Dadurch steigt natürlich die Dichte mit zunehmendem Druck bzw. mit abnehmendem Volumen, da sich die Masse der eingeschlossenen Luft nicht ändert. Der Druck  $p$  ist also zur Dichte  $\varrho$  eines Gases proportional,

$$p = \varrho \cdot \text{const} = \frac{m}{V} \cdot \text{const} \quad (16.9)$$

oder, wenn die Masse  $m$  in die Konstante einbezogen wird,

$$p V = \text{const} = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \dots \quad (T = \text{const}). \quad (16.10)$$

(Der Leser möge sich durch eine Einheitenbetrachtung davon überzeugen, dass das Produkt  $p V$  eine Energie darstellt.)

Gl. (16.10) ist das schon in der Mechanik der Gase behandelte Boyle-Mariotte'sche Gesetz. Es ist in weitem Temperaturbereich gültig, sofern die Temperatur des Gases weit oberhalb der Kondensationstemperatur, also des Verflüssigungspunktes des Gases, liegt. Denn in der Nähe der Verflüssigungstemperatur machen sich Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen und ihr Eigenvolumen bemerkbar. Man spricht von idealen Gasen, wenn dies noch nicht der Fall ist, so dass das Boyle-Mariotte'sche Gesetz gilt (z. B. Luft bei Zimmertemperatur).

Betrachtet man nun das Boyle-Mariotte'sche Gesetz  $pV = \text{const} = p_0 V_0$  bei verschiedenen Temperaturen, so tritt nach Gl. (16.6) anstelle von  $V$  das Volumen  $V = V_0(1 + \gamma \Delta T)$ :

$$p_0 V = p_0 V_0(1 + \gamma \Delta T) = p_0 V_0 + p_0 V_0 \gamma T - p_0 V_0 \gamma T_0. \quad (16.11)$$

$T_0$  sei der Gefrierpunkt des Wassers. Dann erhält man mit  $\gamma = 1/T_0$

$$p_0 V = p_0 V_0 \gamma T$$

oder mit  $V_m = V/n$  ( $n$  = Stoffmenge)

$$p_0 V_m = p_0 V_{m,0} \gamma T. \quad (16.12)$$

Das molare Volumen  $V_{m,0}$  hat bei Atmosphärendruck ( $p_0 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) den Wert  $22.4 \text{ l/mol} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Damit stehen rechts vor  $T$  nur konstante Größen, die man zu einer Konstante  $R$  zusammenfassen kann. Man erhält

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}},$$

die *allgemeine Gaskonstante*. Die linke Seite von Gl. (16.12) ist aber nicht auf  $p_0$  beschränkt. Bei anderen Drücken stellt sich das zugehörige molare Volumen ein. Damit ergibt sich als endgültige Form der Gl. (16.12)

$$p V_m = R T \quad \text{oder} \quad p V = n R T. \quad (16.13)$$

Dies ist die *Zustandsgleichung idealer Gase*.

Die hier verwendete Größe *Stoffmenge* (Abschn. 1.6) gehört zu den Grundgrößen mit der Basiseinheit Mol (mol) und repräsentiert die Anzahl der in einem Stoff vorhandenen Teilchen (Atome oder Moleküle). Vereinbart wurde:

- 1 mol eines Stoffes enthält ebenso viele Teilchen, wie Atome in 12 Gramm  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.

Damit ist die Anzahl der Teilchen

$$N = n \cdot N_A,$$

wobei  $N_A$  die *Avogadro-Konstante* (A. Avogadro, 1776–1856) ist:

$$N_A = 6.022\,141\,99 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Damit kann man die Zustandsgleichung idealer Gase (16.13) auch direkt mit der Anzahl der Teilchen formulieren:

$$p \cdot V = N \cdot \frac{R}{N_A} T = N k T. \quad (16.14)$$

Die neue Konstante  $k = R/N_A$  (oft auch mit  $k_B$  bezeichnet) heißt *Boltzmann-Konstante* (Ludwig Boltzmann, 1844–1906):

$$k = 1.380\,650\,3 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Sie ist in der Thermodynamik und in der Molekülphysik besonders wichtig und wird später bei der molekularkinetischen Theorie der Wärme eingehend behandelt.

Ein Vorteil der Verwendung der Stoffmenge oder der Teilchenzahl liegt darin, dass sich alle Gase gleich verhalten, wenn man z. B. das Produkt von Druck und molarem Volumen über der Temperatur aufträgt. Man erhält dann eine Gerade, deren Steigung die Gaskonstante  $R$  ist. Die Werte aller Gase liegen auf dieser Geraden, deren Verlängerung die Abszisse im absoluten Nullpunkt, also bei  $T = 0 \text{ K}$  bzw. bei  $t = -273.15^\circ \text{C}$ , schneidet.

Wenn man ein in einem Gefäß mit konstantem Volumen  $V$  eingeschlossenes Gas erwärmt, ändert sich der Druck entsprechend den Überlegungen zu Gl. (16.11):

$$p = p_0(1 + \gamma \Delta T), \quad (16.15)$$

d. h., die relative Druckzunahme eines Gases von konstantem Volumen pro Temperaturdifferenz, der sogenannte *Spannungskoeffizient*  $(p - p_0)/(p_0 \Delta T)$ , ist gleich dem Volumenausdehnungskoeffizient der Gase. Es ist eine Folgerung, die sich innerhalb des Gültigkeitsbereichs durchaus bestätigt hat.

Auf der Grundlage der genannten Gleichungen kann man nun auch die Ausdehnung der Gase zur Temperaturbestimmung nutzen. Alle Flüssigkeitsthermometer werden mit Gasthermometern, insbesondere solchen mit Wasserstoff- oder Heliumfüllung, verglichen. Bei Verwendung von Platin bzw. Iridium als Gefäßmaterial und Helium als Füllgas erstreckt sich der Anwendungsbereich eines Gasthermometers von Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur von Helium (etwa 5 K) bis hinauf zu 1600 bzw. 2000 °C.

Gl. (16.13) verbindet Druck  $p$ , Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  eines Gases miteinander. Eine solche Gleichung muss für jede Substanz existieren, auch im festen und flüssigen Aggregatzustand. Sie hat die allgemeine Gestalt

$$p = f(V, T) \quad (16.16)$$

und wird als Zustandsgleichung der betreffenden Substanz bezeichnet. Es ist eine wichtige experimentelle bzw. theoretische Aufgabe, sie zu bestimmen. Streng genommen ist dies bisher für keinen Körper gelungen, denn auch Gl. (16.13) gilt nur unter Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen die Gase weit vom Verflüssigungspunkt entfernt sind. Man hat aber – ähnlich wie man in der Mechanik die idealisierende Vorstellung von Massenpunkten, starren Körpern, reibungslosen Flüssigkeiten usw. gebildet hat – auch hier eine Abstraktion vorgenommen, indem man die Existenz von Gasen annimmt, die der Gl. (16.13) streng gehorchen. Ebenso, wie es feste Körper gibt, die dem Ideal des Kristallaufbaus nahe kommen, gibt es auch unter den wirklichen (*realen*) Gasen solche, namentlich Helium und Wasserstoff, die sich bei Zimmertemperatur dem idealen Verhalten sehr weit nähern, da ihre Verflüssigung bei viel tieferer Temperatur stattfindet. Und ebenso wie die Begriffe des Massenpunktes, des starren Körpers oder der reibungslosen Flüssigkeit sich in der Mechanik bewährt haben, spielt auch in der Wärmelehre das ideale Gas insofern eine wichtige Rolle, als sich an diesem Beispiel die grundlegenden thermodynamischen Begriffe entwickelt haben.

Die Zustandsgleichung eines idealen Gases lässt sich graphisch durch eine Schar von Hyperbeln darstellen, indem man für eine Reihe bestimmter Temperaturen die Kurven

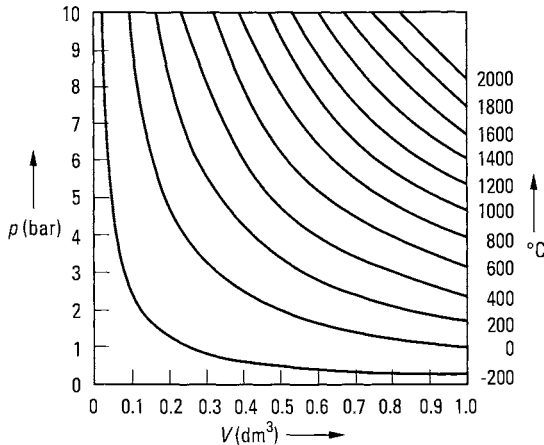


Abb. 16.16 Isothermen eines idealen Gases

$pV = \text{const}$  in einem rechtwinkligen Koordinatensystem einzeichnet. Man erhält dann eine Schar von gleichseitigen Hyperbeln. In Abb. 16.16 ist angenommen, dass das Gas bei der Temperatur  $T = 273 \text{ K}$ , d. h. bei  $0^\circ\text{C}$ , und einem Druck von  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  gerade das Volumen 1 Liter besitzt. Da die einzelnen Kurven jeweils nur für eine konstante Temperatur gelten, bezeichnet man die Kurven auch als die *Isothermen* des idealen Gases. Abb. 16.17 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Zusammenhangs der drei Größen.

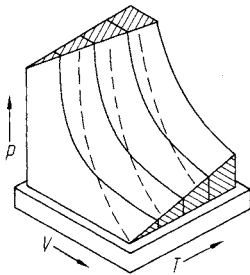


Abb. 16.17 Zustandsfläche ( $p - V - T$ ) eines idealen Gases  
(durchgezogen: Isothermen,  
gestrichelt: Adiabaten)

**Zustandsgleichung realer Gase.** Bei realen Gasen treten Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz auf. Bei Dämpfen haben sich als Folge der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen schon winzige Tröpfchen gebildet. Hier gilt das Boyle-Mariotte'sche Gesetz nicht (z. B. bei Wasserdampf). Bei hinreichend hoher Temperatur verhalten sich allerdings reale Gase, wie z. B. Luft, auch wie ideale Gase. Die Zustandsgleichung des idealen Gases,  $pV = nRT$  (Gl. (16.13)), kann also nicht streng gültig sein. Sie würde z. B. bei festgehaltenem Druck zu der Folgerung führen, dass  $V$  beim absoluten Nullpunkt verschwindet. Diese Folgerung ist unmöglich. Um ihr zu entgehen, hat J. D. van der Waals (1837 – 1923) das „Eigenvolumen“ der Moleküle berücksichtigt und schreibt zunächst

$$p(V_m - b) = RT,$$

wobei  $b$  eine von der Natur des Gases abhängige Konstante ist. Dadurch reduziert sich das molare Volumen  $V_m = V/n$  um den Wert  $b$ . Es ist aber weiter zu beachten, dass

**Tab. 16.4** Konstanten der van der Waals'schen Zustandsgleichung

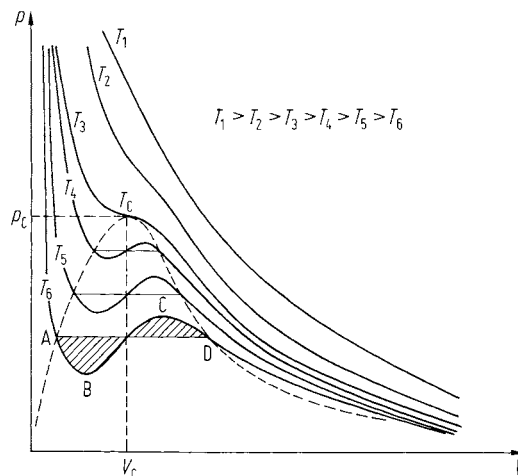
Substanz	$a$ (N m <sup>4</sup> /mol <sup>2</sup> )	$b$ (m <sup>3</sup> /mol)
Wasserstoff	0.025	$2.66 \cdot 10^{-5}$
Stickstoff	0.141	$3.91 \cdot 10^{-5}$
Sauerstoff	0.138	$3.18 \cdot 10^{-5}$
Kohlendioxid	0.360	$4.27 \cdot 10^{-5}$
Wasserdampf	0.554	$3.05 \cdot 10^{-5}$

die Moleküle der realen Gase molekulare Anziehungskräfte aufeinander ausüben. Diesen trägt van der Waals dadurch Rechnung, dass er zum Druck  $p$  ein Glied  $a/V_m^2$  hinzufügt, dessen spezielle Form durch theoretische Betrachtungen gewonnen wurde. So erhält man insgesamt die *van der Waals'sche Zustandsgleichung*

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (16.17)$$

Eine ausführlichere Diskussion erfolgt später bei der Verflüssigung von Gasen. Tab. 16.4 enthält Werte von  $a$  und  $b$  für einige Gase.

Auch die van der Waals'sche Zustandsgleichung wird zweckmäßig graphisch in der Weise dargestellt, dass man Isothermen zeichnet (Abb. 16.18). Die Isothermen der höheren Temperaturen sind denen eines idealen Gases sehr ähnlich. Je mehr man sich allerdings der *kritischen* Isotherme mit der Temperatur  $T_c$  nähert, desto stärker entwickelt sich eine Verformung, die bei  $T = T_c$  in einen horizontalen Wendepunkt übergeht. Für  $T < T_c$  haben die Kurven einen Verlauf, der im Abschnitt BC unphysikalisch wird. Das liegt daran, dass von einem System mit homogener Phase ausgegangen wurde, was hier jedoch nicht mehr zutrifft. Das System zerfällt vielmehr in zwei räumlich getrennte Phasen mit



**Abb. 16.18** Isothermen eines realen Gases. Unterhalb der gestrichelten Kurve sind die flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht. Die Isothermen verlaufen hier horizontal, wobei die beiden schraffierten Flächen gleich sind.

unterschiedlichen molaren Volumen  $V_m$ . Zwischen den Punkten A und D sind die Gleichgewichtsbedingungen nur durch die Phasentrennung zu erfüllen. Der gemeinsame Druck der beiden koexistierenden Phasen ist der *Dampfdruck* des Systems bei der Temperatur der jeweiligen Isotherme. Weiteres im Abschn. 20.2.

Zum Schluss dieses Abschnitts sei noch Folgendes angemerkt: Da in der van der Waals-schen Zustandsgleichung die realen Gase dadurch charakterisiert sind, dass das Eigenvolumen der Moleküle und ihre gegenseitigen Anziehungskräfte berücksichtigt werden, kann man anschaulich sagen:

- Ein ideales Gas ist dadurch gekennzeichnet, dass seine Moleküle ein verschwindend kleines Volumen besitzen und keine Kräfte aufeinander ausüben.

## 16.4 Wärme

**Temperaturänderungen.** Dem unbefangenen Beobachter drängt sich die Auffassung geradezu auf, dass ein wärmerer Körper während seiner Abkühlung „etwas“ abgibt, was der kühleren Körper während der Erwärmung aufnimmt. Dieses „Etwas“ bezeichnen wir, um einen prägnanten Namen dafür zu haben, als *Wärme*. In dieser Ausdrucksweise gibt der Körper mit der höheren Temperatur an den mit der tieferen Temperatur Wärme ab. Der Verlust der Wärme wird als die Ursache der Abkühlung des einen Körpers, ihre Aufnahme durch den anderen Körper als die Ursache seiner Erwärmung betrachtet. Dieser neu eingeführte „Quantitätsbegriff“ der Wärme, der dem „Intensitätsbegriff“ Temperatur zur Seite treten soll, gewinnt erst dadurch eine Bedeutung, dass wir die Wärme messen und zahlenmäßig angeben können.

Eine Messung der Wärme kann durch Messung ihrer Wirkungen geschehen, und von solchen Wirkungen kennen wir vorläufig nur die Temperaturänderungen. Wir werden also die von einem Körper aufgenommene (oder abgegebene) Wärme  $\Delta Q$  zu dessen Temperaturänderung  $\Delta T$  vor und nach der Aufnahme (oder Abgabe) proportional setzen:

$$\Delta Q = a \Delta T.$$

Dass der Proportionalitätsfaktor  $a$  proportional zur Masse  $m$  des Körpers ist, kann man auf folgende Weise zeigen: Wenn man den auf die Temperatur  $T_1$  erhitzten Körper der Masse  $m_1$  in ein Wasserbad der Masse  $m_2$  und der Temperatur  $T_2$  eintaucht, tritt das thermische Gleichgewicht bei einer mittleren Temperatur  $\bar{T}$  ein. Der Körper der Masse  $m_1$  hat also nach der obigen Gleichung die Wärme  $a(T_1 - \bar{T})$  abgegeben. Mit der doppelten Masse  $2m_1$  auf  $T_1$  erhitzt, kann man zwei Wasserbäder der Masse  $m_2$  und der Anfangstemperatur  $T_2$  auf  $\bar{T}$  erwärmen. Folglich hat die Masse  $2m_1$  bei ihrer Abkühlung von  $T_1$  auf  $\bar{T}$  die doppelte Wärme abgegeben wie vorher die Masse  $m_1$  bei der gleichen Abkühlung. Wir können daher schreiben:

$$\Delta Q = c m \Delta T. \quad (16.18)$$

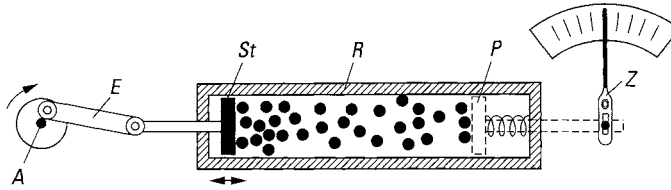
In dieser Gleichung erweist sich  $c$  als ein vom Material abhängender Faktor, wie man folgendermaßen zeigen kann: Zwei Körper gleicher Masse  $m_1$  aus verschiedenem Material, z. B. Blei und Aluminium, werden auf die gleiche Temperatur  $T_1$  erwärmt und beide

## 17.3 Kinetische Gastheorie

**Ideale und reale Gase.** Gase bestehen aus frei im Raum beweglichen Atomen oder Molekülen. Wir betrachten sie zunächst als *Massenpunkte*, die keine Kräfte aufeinander ausüben. Ein solches Ensemble von Massenpunkten heißt *ideales Gas*. Ein Atom eines idealen Gases bewegt sich gleichförmig geradlinig, bis es mit anderen Atomen oder der Wand des einschließenden Gefäßes zusammenstößt, wo es nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert wird.

Die erste Aufgabe ist, die Zustandsgleichung idealer Gase aus dieser Anschauung herzuleiten. Ein Gas übt auf die Gefäßwand einen Druck aus, weil die Moleküle mit der Wand zusammenstoßen und von ihr zurückgeworfen werden. Jedes Molekül überträgt also einen Impuls auf die Wand. Die zeitliche Änderung des Impulses pro Fläche ist nach der Newton'schen Bewegungsgleichung der Druck.





**Abb. 17.6** Anordnung zur Erläuterung der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie an einem Modellgas aus Stahlkugeln

Im Einklang mit der Zufallshypothese machen wir die Annahme, dass die Geschwindigkeiten sich auf alle Richtungen gleichmäßig verteilen. Das bedeutet, dass je  $\frac{1}{3}$  der Moleküle von links nach rechts, von oben nach unten, von vorn nach hinten oder umgekehrt fliegt. Je die Hälfte von diesem Drittel, d. h. je  $\frac{1}{6}$ , fliegt also von links nach rechts, von rechts nach links usw. Ferner ist anzunehmen, dass die Moleküle sich gleichmäßig über das ganze Volumen verteilen. Ist also  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle im Volumen  $V$ , so besitzt jedes Teilvolumen im Mittel die Teilchenzahldichte  $n = N/V$ . Auch die Geschwindigkeiten, mit denen die Atome sich im Raum bewegen, haben eine Zufallsverteilung. Wir werden sie weiter unten besprechen.

Die Vorstellungen der kinetischen Theorie sollen an einem *Modellgas* erläutert werden, dessen „Atome“ Stahlkugeln sind. Den Gasbehälter bildet ein horizontal liegender Metallrahmen  $R$  (Abb. 17.6), der auf der Ober- und Unterseite durch zwei Glasplatten abgedeckt ist, so dass man hindurchprojizieren kann. Um den Stahlkugeln eine gleichmäßige, lebhaft „Wärmebewegung“ zu erteilen, ist durch die linke Stirnseite des Rahmens ein verschiebbarer Stempel  $St$  eingeführt, der durch einen an der Achse  $A$  eines Motors angebrachten Exzenter in eine schwingende Bewegung versetzt werden kann. Die Frequenz der Schwingung lässt sich durch die Drehfrequenz des Motors regulieren. Dadurch werden die Kugeln angestoßen und schwirren in dem Rahmen in ganz unregelmäßigen Zickzackbahnen hin und her, wobei sie miteinander und mit den Wänden zusammenstoßen und nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert werden. Fast augenblicklich stellt sich eine ganz ungeordnete Bewegung ein, bei der die Kugeln über das ganze Volumen verteilt sind.

Im Sinn dieses Versuchs betrachten wir nun in Abb. 17.7 ein Flächenstück  $A$  der Wand eines Gasbehälters und fragen nach der Anzahl der Atome, die in der Zeit  $t$  senkrecht auf das Flächenstück auftreffen. Ein Teil dieser Atome hat die Geschwindigkeit  $v_1$ . In der Zeit  $t$  können nur diejenigen Moleküle das Flächenstück  $A$  erreichen, die sich innerhalb des gezeichneten Zylinders der Grundfläche  $A$  und der Höhe  $v_1 t$  befinden. Ist  $n_1$  die Anzahldicke der Atome mit der Geschwindigkeit  $v_1$ , kommt nach früheren Überlegungen für die Flugrichtung links-rechts (Abb. 17.7) nur  $\frac{1}{6}$  in Frage, da von den sechs möglichen Hauptrichtungen nur eine betrachtet wird. In dem Zylinder mit dem Volumen  $Av_1 t$  befinden sich also  $\frac{1}{6}(n_1 Av_1 t)$  Atome der Geschwindigkeit  $v_1$ . Jedes dieser Moleküle hat die Masse  $m$  und damit den Impuls  $mv_1$ . Beim Stoß auf die Wand ändert sich das Vorzeichen von  $v_1$ . Deshalb beträgt die Differenz der Impulse vor und nach dem Stoß  $2mv_1$ . Damit erfährt auch die Wand bei jedem Stoß einen Impuls der Größe  $2mv_1$ . Sämtliche in dem betrachteten Zylinder befindlichen Moleküle übertragen auf die Wand den Impuls

$$\frac{1}{6}(n_1 Av_1 t \cdot 2mv_1) = \frac{1}{3}(n_1 mv_1^2 \cdot At).$$

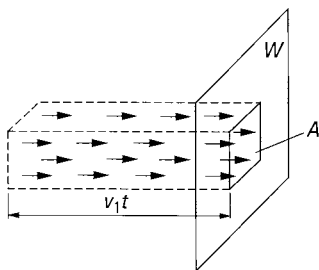


Abb. 17.7 Zur Berechnung des Gasdrucks

Das entspricht einem Kraftstoß der Größe

$$F_1 \cdot t = \frac{1}{3} n_1 m v_1^2 \cdot A \cdot t \quad \text{oder} \quad \frac{F_1}{A} = p_1 = \frac{1}{3} n_1 m v_1^2.$$

Es zeigt sich also, dass Moleküle der Anzahldichte  $n_1$ , der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v_1$  auf eine Wand den Druck  $p_1$  ausüben.

Die gleiche Rechnung lässt sich auch für Moleküle der Anzahldichten  $n_2, n_3, n_4, \dots$  mit den Geschwindigkeiten  $v_2, v_3, v_4, \dots$  durchführen. Sämtliche erhaltenen Drücke  $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$  addieren sich zum Gesamtdruck

$$p = \frac{1}{3} m \sum_i n_i v_i^2.$$

Berücksichtigt man nun noch, dass die Gesamtanzahldichte  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$  ist und dass der Ausdruck

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_i n_i v_i^2}{n}$$

als Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate definiert ist, erhält man schließlich

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}. \quad (17.7)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung lässt sich qualitativ mit dem in Abb. 17.6 dargestellten Apparat zeigen. Zu diesem Zweck ist gegenüber dem beweglichen Stempel  $St$  in dem Rahmen  $R$  eine verschiebbare Platte  $P$  angebracht, die durch eine Schubstange mit einem Zeiger  $Z$  in Verbindung steht. Die Ruhelage der Platte ist durch eine zwischen ihr und der Rahmenwand angebrachte Schraubenfeder festgelegt. Sobald der Exzenter  $E$  in Bewegung gesetzt wird, üben die auf die Platte  $P$  treffenden Kugeln auf diese eine Kraft aus, dessen Größe sich an der Zeigerstellung ablesen lässt. Erhöht man die Drehfrequenz des Motors und damit die Geschwindigkeit der Kugeln, steigt entsprechend die auf die Platte  $P$  ausgeübte Kraft. Das Instrument zeigt einen konstanten zeitlichen Mittelwert an.

In Gl. (17.7) ist  $nm$  die Dichte  $\varrho$  des Gases, so dass man schreiben kann:

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (17.8)$$

Diese Gleichung ist mit der Zustandsgleichung (Abschn. 16.3)  $pV = NkT$  oder  $p/\varrho = kT/m$  zu vergleichen. Durch Gleichsetzen erhält man

$$\frac{kT}{m} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

oder

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (17.9)$$

( $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K, Boltzmann-Konstante). Wir erhalten also folgendes Ergebnis:

- Die mittlere kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$  der Gasmoleküle ist proportional zur Temperatur  $T$ .

Aus dieser Ableitung der Zustandsgleichung idealer Gase ergibt sich zugleich eine *kinetische Deutung der Temperatur*. Mit der Zustandsgleichung sind auch alle Folgerungen aus ihr wiedergewonnen: Die Avogadro'sche Hypothese, das Boyle-Mariotte'sche Gesetz, das Dalton'sche Gesetz der Partialdrücke usw.

Da nach Gl. (17.9) die Temperatur  $T$  zur positiven Größe  $\frac{1}{2}mv^2$  proportional ist, ist der kleinste Wert, den  $T$  annehmen kann, gleich null. Es gibt also eine tiefste Temperatur, den absoluten Nullpunkt, der kinetisch dadurch charakterisiert ist, dass die Moleküle die Geschwindigkeit null besitzen.

Die oben wiedergegebene Ableitung der Zustandsgleichung *idealer Gase* ist ein erster Erfolg der kinetischen Gastheorie. Für *reale Gase* ist diese Herleitung zu ergänzen. Einmal muss das endliche Volumen der Gasatome berücksichtigt werden und zum anderen die anziehenden Kräfte zwischen ihnen. Dies geschieht bekanntlich in der van der Waals'schen Zustandsgleichung (Abschn. 16.3), die für den gasförmigen und flüssigen Zustand (wenigstens annähernd) gültig ist,

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT,$$

in der  $V_m$  das molare Volumen und  $a$  und  $b$  Konstanten sind (Tab. 16.4 auf S. 626).  $a/V_m^2$  ist die Korrektur, die von der Anziehungskraft der Moleküle herrührt und den Druck vermehrt (sogenannter Binnendruck) und  $b$  die Volumenkorrektur. Nach der genauen Rechnung ist  $b$  das Vierfache des molaren Eigenvolumens der Atome. Der Wert von  $b$  liefert zusammen mit der Avogadro-Konstante  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  einen Wert für die Atomgröße. Betrachten wir nämlich die Atome als kugelförmig vom Radius  $r$ , so nehmen die Moleküle das molare Volumen  $\frac{4\pi}{3}r^3N_A$  ein, und dieser Ausdruck ist gleich dem vierten Teil von  $b$ . Setzt man für die Gase  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  den Mittelwert von  $b$ , nämlich  $b = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  ein, so ergibt sich

$$r \approx 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.15 \text{ nm}$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit allen sonstigen Methoden.

**Der Gleichverteilungssatz.** Wir knüpfen jetzt an Gl. (17.9) an, die noch verallgemeinert werden kann. Es ist offenbar:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2},$$

worin  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  die Komponenten von  $\mathbf{v}$  sind. Wegen der völligen Gleichwertigkeit aller Geschwindigkeitsrichtungen ist im Mittel

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2},$$

und daraus folgt weiter

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Man kann also statt Gl. (17.9) die drei Gleichungen schreiben:

$$\frac{m}{2} \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{m}{2} \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{m}{2} \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (17.10)$$

Diese Gleichungen bringen zum Ausdruck, dass die kinetische Energie jedes der drei translatorischen Freiheitsgrade eines Massenpunkts den gleichen mittleren Wert  $\frac{1}{2}kT$  besitzt.

Diese Aussage kann verallgemeinert werden. Ideale Gase sind Ensemble von Massenpunkten, die tatsächlich nur drei Freiheitsgrade haben. Reale Gase bestehen aber aus Atomen oder Molekülen, die räumlich ausgedehnt sind. Trotzdem gilt hier: Atome verhalten sich wie Massenpunkte mit nur drei Freiheitsgraden. Die Rotationsfreiheitsgrade der Atome spielen bei der thermischen Bewegung keine Rolle.

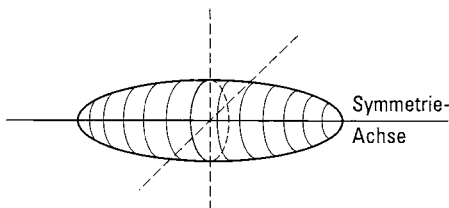
Komplizierter sind die Verhältnisse bei zweiatomigen Molekülen. Diese betrachten wir angenähert als starre Rotationsellipsoide (Abb. 17.8). Auch für ein solches Molekül gilt zunächst nach Gl. (17.9)

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

und ebenso nach den Gln. (17.10):

$$\frac{m}{2} \overline{v_x^2} = \frac{m}{2} \overline{v_y^2} = \frac{m}{2} \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT.$$

In diesem Fall müssen aber auch die Rotationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden. Nur noch einer ist nicht am Energieaustausch beteiligt, nämlich derjenige mit dem kleinsten Trägheitsmoment (Rotation um die große Achse des Ellipsoids). Dagegen liefern die beiden anderen Freiheitsgrade, die der Rotation um die beiden in Abb. 17.8 gestrichelten Achsen entsprechen, wegen des größeren Trägheitsmomentes einen Beitrag zum Energieaustausch. Es ergibt sich, dass auch die kinetische Energie für jeden dieser beiden Freiheitsgrade der Rotation den mittleren Betrag  $\frac{1}{2}kT$  hat. Ein zweiatomiges Molekül besitzt also insgesamt fünf Freiheitsgrade, drei der Translation und zwei der Rotation.



**Abb. 17.8** Rotationsellipsoid eines zweiatomigen Moleküls

Für dreiatomige Moleküle dagegen kommen alle drei Rotations- und die drei Translationsfreiheitsgrade, also insgesamt sechs Freiheitsgrade in Betracht, wenn nicht die drei Atome in einer geraden Linie angeordnet sind und das Molekül auf diese Weise wieder die Symmetrie eines Rotationsellipsoids besitzt.

Diese Energieverteilung auf die in Frage kommenden Freiheitsgrade ist, wie schon bemerkt, eine Folge der dauernden Zusammenstöße. Man nennt diese Gesetzmäßigkeit den *Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie*. Sie kann folgendermaßen ausgesprochen werden:

- Im thermischen Gleichgewicht hat jeder am Energieaustausch teilnehmende Freiheitsgrad der Bewegung eines Moleküls im Mittel die gleiche kinetische Energie  $\frac{1}{2}kT$ .

Das ist eine sehr weitgehende Aussage, umso mehr, als sie nicht auf Gase beschränkt ist, vielmehr ebenso für flüssige und feste Körper gilt. Die endliche Anzahl der Freiheitsgrade von Atomen und Molekülen bleibt im Rahmen der klassischen Mechanik letztlich unverständlich. Sie kann erst im Rahmen der Quantenphysik begründet werden. Dabei zeigt sich, dass bei hinreichend tiefen Temperaturen auch die Rotationsfreiheitsgrade von Molekülen (insbesondere des Wasserstoffs) *einfrieren* können.

**Spezifische und molare Wärmekapazitäten.** Der Gleichverteilungssatz liefert die in Abschn. 16.5 (Tab. 16.5 und 16.6) angegebenen Werte der spezifischen bzw. molaren Wärmekapazitäten. Betrachten wir zunächst ein einatomiges ideales Gas. Die innere Energie  $U$  des Gases ist gleich der kinetischen Energie aller Atome. Man erhält sie, indem man Gl. (17.9) mit der Anzahl  $N$  der Atome erweitert:

$$U = N \cdot \frac{m}{2} \overline{v^2} = N \cdot \frac{3}{2} kT. \quad (17.11)$$

Da bei konstant gehaltenem Volumen nach dem ersten Hauptsatz (Gl. (17.5))  $\Delta U = \Delta Q$  gilt, ist nach Gl. (16.18)

$$U = c_V mT + \text{const},$$

womit das Ergebnis in Gl. (17.11) zu vergleichen ist. Daraus folgt, dass bei idealen Gasen die Integrationskonstante, die sich bei der Berechnung der inneren Energie ergibt, gleich null ist. Ferner erhält man für die spezifische Wärmekapazität eines idealen einatomigen Gases

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{Nk}{m}. \quad (17.12)$$

Mit  $k = R/N_A$  kann man für die innere Energie in Gl. (17.11)

$$U = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{3}{2} RT$$

schreiben ( $N/N_A = \text{Stoffmenge}$ ) und erhält für die molare Wärmekapazität eines idealen einatomigen Gases

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (17.13)$$

Mit dem Wert für die allgemeine Gaskonstante (Abschn. 16.3)  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  folgt (in Übereinstimmung mit Messungen, Tab. 16.6)  $C_V = 12.6 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Da ferner für

ideale Gase  $C_p - C_v = R$  ist (Abschn. 17.4), folgt weiter

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa = \frac{5}{3} = 1.666,$$

gleichfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Entsprechend lässt sich die Rechnung für zwei- und dreiatomige ideale Gase durchführen. Bei einem zweiatomigen Gas ist als mittlere kinetische Energie eines Moleküls nicht das Dreifache, sondern das Fünffache des Wertes  $\frac{1}{2}kT$  anzusetzen:

$$U = N \cdot \frac{5}{2}kT = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{5}{2}RT. \quad (17.14)$$

Für zweiatomige Gase ist folglich

$$C_v = \frac{5}{2}R = 21 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (17.15)$$

und mit  $C_p - C_v = R$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1.40,$$

beides in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Ebenso ist für die dreiatomigen Gase (6 Freiheitsgrade):

$$U = N \cdot \frac{6}{2}kT = \frac{N}{N_A} \cdot 3RT, \quad (17.16)$$

$$C_v = 3R = 25 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{8}{6} = 1.333. \quad (17.17)$$

Die kinetische Gastheorie liefert also die spezifischen bzw. molaren Wärmekapazitäten der Gase in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Bei der Berechnung der Wärmekapazitäten wurde vorausgesetzt, dass die Moleküle starre Gebilde sind. Ferner wurde bei den dreiatomigen Molekülen die Voraussetzung gemacht, dass die Atome nicht geradlinig angeordnet sind, da sie sonst genau die Symmetrie der zweiatomigen Moleküle hätten. Dann kämen für den Energieaustausch nur 5 Freiheitsgrade in Betracht. Ein dreiatomiges Molekül, das dieser letzten Forderung entspricht, ist das des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes, das dreieckförmig ist, also mit 6 Freiheitsgraden am Energieaustausch teilnimmt. Dagegen ist das  $\text{CO}_2$ -Molekül geradlinig, also kämen für den Energieaustausch nur 5 Freiheitsgrade in Frage, – und dennoch finden wir für  $\kappa$  den Wert 1.30, der dem theoretischen Wert 1.33 nahe kommt. Der scheinbare Widerspruch löst sich dadurch, dass das  $\text{CO}_2$ -Molekül nicht mehr als starr zu betrachten ist, sondern dass die beiden O-Atome gegen das C-Atom schwingen können. Da diese Schwingung durch die Molekularstöße angeregt wird, nimmt sie am Energieaustausch teil. Es kommt dadurch ein sechster Freiheitsgrad der kinetischen Energie hinzu. Außerdem muss die potentielle Energie der Schwingung, die im Mittel gleich der kinetischen Energie der Schwingung ist, berücksichtigt werden. Demnach müssen wir theoretisch für das  $\text{CO}_2$ -Molekül folgende Werte erwarten:

$$C_p = 37.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, \quad C_v = 29.1 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, \quad \kappa = 1.28.$$

Sie liegen den in Tab. 16.6 in Abschn. 16.5 aufgeführten Werten wesentlich näher als die unter der Annahme der Starrheit mit 6 Freiheitsgraden berechneten ( $C_p = 33.26 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $C_v = 25.11 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $\kappa = 1.333$ ).

Der gleiche Gedankengang führt auch auf die Wärmekapazitäten einatomiger fester Körper. Ein solcher unterscheidet sich dadurch von einem Gas, dass die einzelnen Atome an eine bestimmte Ruhelage gebunden sind, um die sie – infolge der thermischen Bewegung – Schwingungen ausführen. Jedes Atom hat wieder 3 Freiheitsgrade, die kinetische Energie pro Atom ist also gleich  $\frac{3}{2}kT$ . Aber hier tritt wegen der Bindung an eine feste Ruhelage noch potentielle Energie auf, die bei einer harmonischen Schwingung im Mittel gleich der kinetischen Energie ist. Die Gesamtenergie pro Atom ist also  $2 \cdot \frac{3}{2}kT = 3kT$ . Betrachten wir also eine aus  $N$  Atomen bestehende Stoffmenge unter der Annahme, dass die innere Energie  $U = 3NkT = 3\frac{N}{N_A}RT$  ist, so gilt für die molare Wärmekapazität

$$C_v = 3N_A \cdot kT = 3R = 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad (17.18)$$

und dies ist das *Dulong-Petit'sche Gesetz*.

**Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.** Bislang war nur von der *mittleren* kinetischen Energie der Atome und Moleküle die Rede, aus der sich die *mittlere quadratische Geschwindigkeit*  $\bar{v}^2$  der Teilchen ergibt. Wir interessieren uns jetzt dafür, wie sich die Geschwindigkeiten auf die Moleküle eines Gases verteilen. Wir können nicht fragen, wie groß die Zahl von Molekülen ist, die exakt die Geschwindigkeit  $v$  besitzen. Wir können aber fragen, welcher Anteil  $\Delta N$  der Gesamtzahl  $N$  der Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen  $v$  und  $v + \Delta v$  besitzt. Die Lösung von James Clerk Maxwell (1831–1879) lautet:

$$\Delta N = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} N e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \Delta v. \quad (17.19)$$

Der rechts stehende Ausdruck hat für ein bestimmtes  $v$ , das man die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_w$  nennt, ein Maximum. Man findet dafür den Wert

$$v_w = \sqrt{2kT/m}.$$

Damit kann man Gl. (17.19) etwas anders schreiben:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{v}{v_w} \right)^2 e^{-\left(\frac{v}{v_w}\right)^2} \Delta \left( \frac{v}{v_w} \right), \quad (17.20)$$

indem man die Geschwindigkeit  $v$  in Vielfachen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_w$  ausdrückt. Trägt man

$$\frac{\frac{\Delta N}{N}}{\Delta \left( \frac{v}{v_w} \right)} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{v}{v_w} \right)^2 e^{-\left(\frac{v}{v_w}\right)^2}$$

auf der Ordinate gegen  $v/v_w$  auf der Abszisse auf, erhält man die Kurve in Abb. 17.9, aus der hervorgeht, dass die Mehrzahl der Moleküle Geschwindigkeiten besitzt, die sich um das Maximum der Kurve herumgruppieren. Das rechtfertigt die vereinfachte Rechnung, die wir hier gegeben haben. Zum Beispiel beträgt der prozentuale Anteil der Moleküle, deren Geschwindigkeiten um 20 % nach oben und unten von der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_w$  abweichen, rund 32 %. Die Größe  $v_w$  ist mit der mittleren Geschwin-

## 17.4 Zustandsänderungen idealer Gase

**Zustandsgrößen.** Der erste Hauptsatz soll nun auf einige wichtige Prozesse mit idealen Gasen angewendet werden. Um die Prozesse zu beschreiben, müssen insbesondere Anfangs- und Endzustände durch Zustandsgrößen gekennzeichnet werden. Eine Stoffmenge wird u. a. durch ihre Temperatur  $T$  beschrieben, ferner durch ihr Volumen  $V$  oder auch durch ihren Druck  $p$ . Der Zustand einer Stoffmenge kann aber auch durch die aus dem ersten Hauptsatz abgeleitete Zustandsgröße *innere Energie* charakterisiert werden.

Die Zustandsgrößen sind nicht unabhängig voneinander. Zwischen den Zustandsgrößen bestehen Beziehungen, die *thermodynamische Zustandsgleichungen* genannt werden. Bei idealen Gasen sind von allen Zustandsgrößen (z. B.  $p, V, T, U, \dots$ ) nur jeweils zwei voneinander unabhängig, d. h., durch zwei Zustandsgrößen ist der Zustand eindeutig bestimmt. Alle weiteren Zustandsgrößen lassen sich aus den Zustandsgleichungen berechnen.

**Zustandsänderungen.** Im Folgenden seien quasistatische Zustandsänderungen eines Gases der Masse  $m$  betrachtet. Der erste Hauptsatz kann dann auch in differentieller Form genutzt werden:

$$dU = \delta Q - p dV. \quad (17.28)$$

Das Differential einer Größe, die – wie  $Q$  – keine Zustandsgröße ist, wird hier zur Unterscheidung von den Differentialen der Zustandsgrößen mit dem Symbol  $\delta$  bezeichnet. Die Größe  $\delta Q$  hängt insbesondere davon ab, auf welchem Weg im Zustandsdiagramm die Zustandsänderungen stattfinden. Im Allgemeinen ändert sich mit der Wärmezufuhr die Temperatur der Stoffmenge von  $T$  auf  $T + dT$ . Wir betrachten verschiedene Zustandsänderungen und ihre experimentelle Realisierung. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen durchweg die aus den atomistischen Modellbildern abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten.

*Isochore Zustandsänderung* (konstantes Volumen). In diesem Fall ist  $dV = 0$  und  $\delta Q = mc_V dT$ , wobei  $m$  die Gesamtmasse des Gases ist. Gl. (17.28) liefert

$$dU = mc_V dT.$$



Daraus ergibt sich allgemein für die innere Energie des Gases:

$$U = m \int c_V dT + U_0. \quad (17.29)$$

Dabei ist aber zu beachten, dass die Integrationskonstante  $U_0$  zwar in Bezug auf  $T$  eine Konstante ist, dass sie aber noch von anderen Zustandsgrößen abhängen kann. Nur bei idealen Gasen ist die innere Energie – außer von der Masse – allein von der Temperatur abhängig, wie aus den später behandelten Versuchen von Gay-Lussac sowie Joule und Thomson hervorgeht. Hier ist also  $U_0$  eine wirkliche Konstante. Ferner folgt aus sorgfältigen Versuchen von H. V. Regnault (1810 – 1878), dass bei Gasen  $c_V$  selbst innerhalb sehr weiter Grenzen eine Konstante ist. Für ideale Gase also kann Gl. (17.29) sofort integriert werden und liefert

$$U = mc_V T + \text{const}, \quad (17.30)$$

in Worten:

- Die innere Energie eines idealen Gases bestimmter Masse hängt nur von der Temperatur ab.

Für eine beliebige Gasmenge ist die innere Energie proportional zur Masse, d. h., die innere Energie verhält sich additiv, indem die Energiebeträge der einzelnen Massenelemente sich einfach addieren. Das gilt übrigens nicht nur für ideale Gase, sondern allgemein, wie aus Gl. (17.28) hervorgeht, in der sowohl  $\delta Q$  als auch  $dV$  proportional zur Masse der betrachteten Substanz ist. Das Gleiche muss daher auch für  $U$  gelten.

Es ergibt sich übrigens aus den Gln. (17.29) und (17.30), dass die innere Energie nur bis auf eine Konstante bestimmt ist entsprechend der Tatsache, dass man nur Energiedifferenzen messen kann. In Abschn. 17.3 hatten wir allerdings schon gesehen, dass diese Konstante bei idealen Gasen gleich null ist.

*Isobare Zustandsänderung* (konstanter Druck). Bei Erwärmung bei konstantem Druck  $p$  setzt man in Gl. (17.28) für  $dU$  nach Gl. (17.30) den für ideale Gase gültigen Wert  $mc_V dT$  ein. Folglich lautet die Aussage des ersten Hauptsatzes hier

$$mc_V dT = mc_p dT - p dV$$

oder nach Division durch  $dT$

$$m(c_p - c_V) = p \cdot \left( \frac{dV}{dT} \right)_{p=\text{const}}. \quad (17.31)$$

Dabei ist  $dV/dT$ , wie der Index andeutet, so aus der Zustandsgleichung  $pV = NkT$  zu bilden, dass  $p$  konstant bleibt. Das liefert  $p dV = Nk dT$ , also

$$\left( \frac{dV}{dT} \right)_{p=\text{const}} = \frac{Nk}{p} = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{R}{p}$$

( $N/N_A$  = Stoffmenge). Setzt man diesen Wert in Gl. (17.31) ein, folgt das bekannte Ergebnis Robert Mayers:

$$\frac{mN_A}{N} (c_p - c_V) = C_p - C_V = R. \quad (17.32)$$

*Isotherme Zustandsänderung* (konstante Temperatur). Bei isothermen Prozessen ( $T = \text{const}$ ) folgt wegen Gl. (17.29) zunächst, dass dann auch  $U$  konstant, d. h.  $dU = 0$  ist. Der erste Hauptsatz liefert also hier die Aussage

$$0 = \delta Q - p dV = \delta Q + \delta W. \quad (17.33)$$

Das bedeutet aber, dass die gesamte zugeführte Wärme in Arbeit umgewandelt wird. Man kann dies z. B. so ausführen, dass man das Gas – wie in Abb. 17.3 – in ein Gefäß mit verschiebbarem Stempel  $St$  einschließt und nun von außen quasistatisch Wärme zuführt. Würde man den Stempel festhalten, würde die Temperatur des Gases steigen und der Druck sich entsprechend der Zustandsgleichung erhöhen. Dadurch aber, dass der Stempel sich nach außen bewegt, d. h. Arbeit gegen den äußeren Druck verrichtet wird, den wir immer so regulieren, dass er nur verschwindend wenig kleiner ist als der innere Druck, kann man die Temperatur und damit die Energie  $U$  des Gases konstant halten. Am Ende des Prozesses ist die aufgenommene Wärme völlig in Arbeit umgewandelt.

**Adiabatische Zustandsänderung.** Weiter wollen wir einen Prozess mit dem idealen Gas vornehmen, bei dem Wärme weder zu- noch abgeführt wird. Einen solchen Prozess nennt man *adiabatisch*. Dafür liefert der erste Hauptsatz nach den Gln. (17.28) und (17.30)

$$mc_V dT = -p dV.$$

Führt man den Prozess quasistatisch durch, kann man für  $p$  den inneren Druck einsetzen, der der Zustandsgleichung  $p = NkT/V$  gehorcht. Setzt man diesen Wert ein, ergibt sich

$$mc_V dT + \frac{NkT}{V} dV = 0.$$

Dividiert man diese Gleichung durch  $T$  und die Stoffmenge  $N/N_A$ , erhält man

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

In dieser Form lässt sich die Gleichung integrieren:

$$C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = 0. \quad (17.34)$$

Hierbei sind  $T_0$  und  $V_0$  die unteren Integrationsgrenzen. Nach Division durch  $C_V$  und Umformung ergibt sich

$$\ln \frac{T}{T_0} + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^{R/C_V} = \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \left( \frac{V}{V_0} \right)^{R/C_V} = 0,$$

also ist

$$\frac{T}{T_0} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{R/C_V} = 1.$$

Ersetzt man  $R$  durch  $C_p - C_V$ , erhält man

$$TV^{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = TV^{\kappa - 1} = \text{const.} \quad (17.35)$$

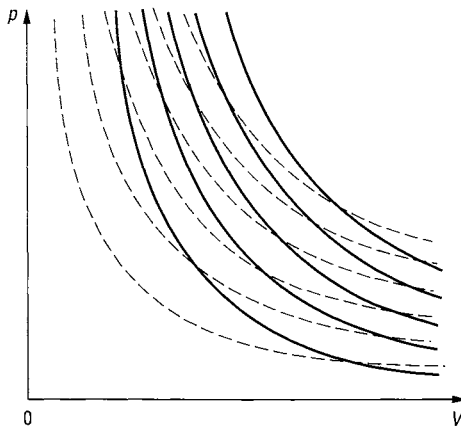


Abb. 17.16 Adiabaten (—) und Isothermen (----) eines idealen Gases

Dabei ist  $C_p/C_v = \kappa$  gesetzt, und es tritt hier das schon bekannte Verhältnis der Wärmekapazitäten auf. Schließlich kann man noch mit Hilfe der Zustandsgleichung  $T$  fortschaffen, indem man setzt:  $T = pV/Nk$ , und damit liefert Gl. (17.35)

$$pV^\kappa = \text{const}, \quad (17.36)$$

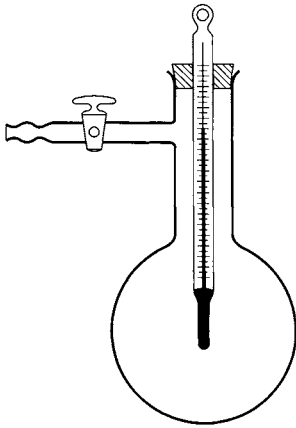
die bekannte *Poisson'sche Gleichung* für die adiabatische Zustandsänderung, die an die Stelle des isothermen Boyle-Mariotte'schen Gesetzes  $pV = \text{const}$  tritt. In der obigen Gleichung sind die Faktoren  $N$  und  $k$  in die rechts stehende Konstante mit einbezogen.

Wie schon früher bemerkt, sind Schallschwingungen adiabatische Prozesse. Das Auftreten der Größe  $\kappa$  in der Formel  $c_1 = \sqrt{\kappa \cdot p/\varrho}$  für die Schallgeschwindigkeit  $c_1$  ist daher verständlich.

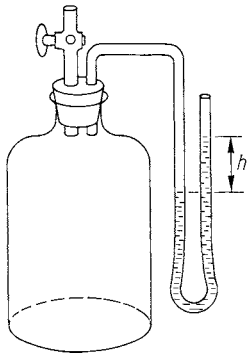
Ebenso wie die Isothermen  $pV = \text{const}$  (Abb. 16.16, Kap. 16) können auch die Kurven  $pV^\kappa = \text{const}$ , die als *Adiabaten* bezeichnet werden, in der  $p$ - $V$ -Ebene graphisch dargestellt werden (Abb. 17.16). Sie verlaufen steiler als die Isothermen. Alle Adiabaten schneiden daher jede Isotherme und umgekehrt. Je zwei Isothermen und Adiabaten bilden also ein krummliniges Viereck miteinander, wie Abb. 17.16 erkennen lässt, in der die Isothermen gestrichelt eingetragen sind.

Aus den Gln. (17.34) und (17.35) folgt, dass bei einer adiabatischen Volumenverkleinerung oder -vergrößerung die Temperatur  $T$  steigt bzw. sinkt. Das kann man mit folgender Anordnung zeigen: In einen oben verschlossenen, mit Luft gefüllten Glaskolben ist ein sehr empfindliches Thermometer (am besten ein elektrisches) eingeführt. Ein seitliches Ansatzrohr mit Hahn kann mit einer Luftpumpe verbunden werden (Abb. 17.17). Lässt man die Pumpe wirken und öffnet den Hahn zum Glaskolben, sinkt der Druck und gleichzeitig zeigt das Thermometer eine Abkühlung an. Lässt man die äußere Luft wieder einströmen, tritt eine Kompression ein, die mit einer Temperaturerhöhung verbunden ist.

Eine ähnliche Anordnung benutzte N. Clément-Désormes (1779–1841), um das Verhältnis  $\kappa$  der spezifischen Wärmekapazitäten zu bestimmen. Eine Glasflasche von mehreren Litern Inhalt ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen (Abb. 17.18). Durch die eine Bohrung führt ein Rohr mit einem Hahn mit möglichst weiter Öffnung, während durch die andere Bohrung das eine Ende eines Quecksilbermanometers eingesetzt ist. Man bläst zunächst in die Flasche mit einer Pumpe etwas Luft hinein, so dass nach Schließen



**Abb. 17.17** Nachweis der Temperaturänderung bei adiabatischer Druckänderung



**Abb. 17.18** Versuch von Clément-Désormes zur Bestimmung von  $c_p/c_V$

des Hahns das Manometer einen gewissen Überdruck in der Flasche anzeigt. Öffnet man dann kurzzeitig den Hahn, so dass sich der Druck der Luft in der Flasche mit dem Druck im Außenraum ausgleichen kann, beobachtet man nach Schließen des Hahns ein erneutes Ansteigen des Drucks in der Flasche. Der Grund hierfür liegt in der Abkühlung der Luft während ihrer Ausdehnung beim Öffnen des Hahns. Nach dem Schließen tritt dann allmählich ein Temperatúrausgleich ein, d. h., die Luft erwärmt sich auf die Temperatur des Außenraums, wodurch eine Druckerhöhung stattfindet. Bezeichnet man mit  $h_1$  bzw.  $h_2$  die am Manometer zu Beginn und am Schluss des Versuchs abgelesenen Druckhöhen und mit  $b$  den äußeren Atmosphärendruck, so befindet sich zu Beginn des Versuchs in der Flasche eine Luftmenge mit dem Druck  $p_1 = b + \rho g h_1$  und der Temperatur  $T_1$  (Zustand 1). Im Augenblick des Öffnens des Hahns erhält man dagegen den Druck  $p_2 = b$  und die Temperatur  $T_2$  (Zustand 2), und nach Schließen des Hahns stellt sich nach einiger Zeit der Druck  $p_3 = b + \rho g h_2$  und die Temperatur  $T_1$  (Zustand 3) ein. Beim Übergang vom Zustand 1 nach 2 liegt ein adiabatischer Prozess vor, da während der kurzen Zeit des Hahnöffnens keinerlei Wärme dem Gas zu- oder abgeführt wird. Daher ergibt sich unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung  $pV = NkT$  nach Gl. (17.35) oder Gl. (17.36)

$$T_1^\kappa \cdot p_1^{1-\kappa} = T_2^\kappa \cdot p_2^{1-\kappa}.$$

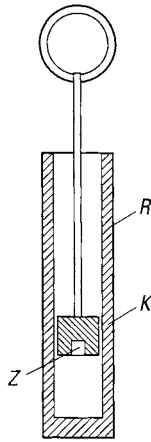


Abb. 17.19 Pneumatisches Feuerzeug

Andererseits hält man beim Übergang vom Zustand 2 nach 3 das Volumen konstant. Daher liefert die Zustandsgleichung des idealen Gases die Beziehung

$$\frac{V}{Nk} = \frac{T_1}{p_3} = \frac{T_2}{p_2} = \text{const.}$$

Erhebt man diese Gleichung in die  $\kappa$ -te Potenz und dividiert sie durch die erste, so ergibt sich

$$\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^\kappa = \frac{p_1}{p_2}.$$

Hieraus folgt durch Logarithmieren

$$\kappa(\ln p_1 - \ln p_3) = \ln p_1 - \ln p_2$$

und durch Einsetzen der Werte für  $p_1$ ,  $p_2$  und  $p_3$

$$\kappa = \frac{\ln(b + \varrho gh_1) - \ln b}{\ln(b + \varrho gh_1) - \ln(b + \varrho gh_2)}.$$

Da  $\varrho gh_1$  und  $\varrho gh_2$  klein gegen  $b$  sind, kann man die Näherungsgleichung  $\ln(b + \varrho gh) = \ln b + \varrho gh/b$  benutzen und erhält in erster Näherung

$$\kappa = \frac{h_1}{h_1 - h_2}.$$

Auch das pneumatische Feuerzeug (Abb. 17.19) beruht auf adiabatischer Kompression. In einer einseitig geschlossenen, meist aus Glas bestehenden, dickwandigen Röhre  $R$  lässt sich ein luftdicht schließender Kolben  $K$  verschieben, der in einer Vertiefung seines Bodens ein Stück Feuerschwamm  $Z$  trägt. Stößt man den Kolben rasch in den Zylinder hinein, tritt durch die plötzliche Verdichtung der Luft eine so starke Temperaturerhöhung ein, dass sich der Feuerschwamm entzündet. Da dies ein adiabatischer Prozess ist, gilt nach Gl. (17.35) die Beziehung

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

oder

$$T_2 = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} T_1.$$

Nehmen wir beispielsweise an, dass das Luftvolumen auf den zehnten Teil verkleinert wird, und setzen wir  $T_1 = 293 \text{ K}$ , d. h. etwa  $20^\circ\text{C}$ , so wird  $T_2 = 10^{0.4} \cdot 293 \text{ K} = 2.51 \cdot 293 \text{ K} = 735.4 \text{ K}$ , d. h. etwa  $462^\circ\text{C}$ .

Adiabatische Zustandsänderungen kann man im täglichen Leben oft beobachten: Eine Fahrradluftpumpe erwärmt sich stark nach längerem Pumpen durch die fortgesetzten adiabatischen Kompressionen. – Beim Öffnen einer Mineralwasser-Flasche bildet sich oft kurzzeitig ein leichter Nebel. Der plötzliche Ausgleich des Überdrucks in der Flasche stellt eine adiabatische Expansion dar. Dadurch sinkt die Temperatur so stark, dass die in der Flaschen-„Atmosphäre“ enthaltene Feuchtigkeit zu Nebel kondensiert. Sobald genügend Wärme aus der Umgebung nachgeliefert ist, verschwindet der Nebel wieder.

**Polytrope Zustandsänderung.** Die oben besprochenen isothermen und adiabatischen Zustandsänderungen kann man auch unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Denn offenbar kann man sagen: Da beim isothermen Vorgang trotz Wärmezufuhr die Temperatur sich nicht ändert, verhält sich hier das Gas so, als ob seine spezifische Wärmekapazität unendlich groß wäre. Umgekehrt ist es bei den adiabatischen Vorgängen: Hier ändert sich die Temperatur, ohne dass Wärme zugeführt wird, was einer spezifischen Wärmekapazität null entspricht. Man erkennt hieraus, dass man – je nach dem vorgenommenen Prozess – beliebig viele spezifische Wärmekapazitäten zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  definieren kann, nicht nur die beiden speziellen Werte  $c_p$  und  $c_v$ . Die spezifischen Wärmekapazitäten sind weniger für den Stoff als für den Prozess charakteristisch; diese Bemerkung gilt nicht nur für Gase, sondern für alle Stoffe.

Wir untersuchen nun einen Vorgang, bei dem das Gas sich so verhält, dass ihm eine beliebige konstante spezifische Wärmekapazität  $c$  bzw. hier eine beliebige molare Wärmekapazität  $C$  zukommt. Solche Prozesse nennt man *polytrop*. Ihre Bedeutung besteht darin, dass in Wirklichkeit die meisten Zustandsänderungen polytrop sind, da strenge Temperaturkonstanz und strenge adiabatische Bedingungen nur Grenzfälle sind. Die einem Gas mit der Masse  $m$  bei einer polytropen Zustandsänderung zugeführte Wärme  $\delta Q$  ist also definitionsgemäß  $mc dT$ , während der Ausdruck für die Arbeit der gleiche ist wie bei der adiabatischen Zustandsänderung. Daher liefert der erste Hauptsatz nach Gl. (17.28) und (17.30)

$$mc_v dT = mc dT - \frac{NkT}{V} dV$$

oder

$$(C_v - C) \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} = 0.$$

Führt man die entsprechenden Rechenschritte wie bei der adiabatischen Zustandsänderung durch, erhält man

$$TV^{(C_p - C_v)/(C_v - C)} = \text{const.}$$

Den Exponenten formt man um:

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = \frac{(C_p - C) - (C_V - C)}{C_V - C} = \frac{C_p - C}{C_V - C} - 1$$

und setzt zur Abkürzung

$$\frac{C_p - C}{C_V - C} = \alpha, \quad (17.37)$$

so dass sich schließlich in Analogie zu Gl. (17.35) ergibt:

$$T \cdot V^{\alpha-1} = \text{const.} \quad (17.38)$$

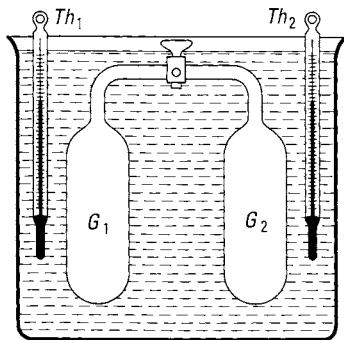
Darin ist  $\alpha$  der *Polytropenexponent*. Ersetzt man noch  $T$  nach der Zustandsgleichung, so folgt entsprechend Gl. (17.36):

$$p \cdot V^{\alpha} = \text{const.} \quad (17.39)$$

Diese Gleichung stellt in der  $p$ - $V$ -Ebene eine Kurve dar, die man sinngemäß als *Polytrope* bezeichnet. Ihre Neigung weicht sowohl von der der Isothermen als auch von der der Adiabaten ab.

**Gay-Lussac-Versuch** (nach J. Gay-Lussac, 1778–1850). Zwei gleich große und gleich beschaffene Metallgefäße  $G_1$  und  $G_2$  sind durch ein Rohr mit Hahn verbunden (Abb. 17.20). Zu Beginn des Versuchs (geschlossener Hahn) ist  $G_2$  leer gepumpt,  $G_1$  z. B. mit Luft von hohem Druck gefüllt. Die ganze Anordnung steht in einem mit Wasser gefüllten Kalorimetergefäß, in das zwei empfindliche Thermometer  $Th_1$  und  $Th_2$  eintauchen. Die Temperatur der gesamten Anordnung ist  $T$ . Wird der Hahn aufgedreht, strömt das Gas von  $G_1$  nach  $G_2$  bis sich schließlich in beiden Gefäßen gleicher Druck eingestellt hat. Nach Eintritt des Gleichgewichtszustands werden die Thermometer wieder abgelesen. Es zeigt sich, dass keine Temperaturveränderung des im Kalorimeter enthaltenen Wassers eingetreten ist. Auf die Einzelheiten des komplizierten Strömungsvorgangs braucht nicht eingegangen zu werden. Es kommt nur auf den Anfangs- und Endzustand an, zwischen denen der einzige Unterschied der ist, dass das Gas ein größeres Volumen eingenommen hat, während die Temperatur  $T$  unverändert geblieben ist.

Man könnte folgenden Einwand machen: Das in  $G_1$  enthaltene Gas muss sich abkühlen, das sich in  $G_2$  ansammelnde erwärmen; denn das erste dehnt sich adiabatisch aus, das



**Abb. 17.20** Ausdehnung eines Gases ins Vakuum (Versuch von Gay-Lussac)