

Kapitel 5

Wärmelehre

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir gesehen, daß die Eigenschaften mechanischer Systeme mit den Grundgrößen Länge (Einheit: Meter), Zeit (Einheit: Sekunde) und Masse (Einheit: Kilogramm) beschrieben werden können. Aus unserer Alltagserfahrung kennen wir aber noch eine weitere Zustandsgröße, die einen festen Körper, eine Flüssigkeit oder ein Gas auszeichnet. In unserer Haut befinden sich besonders ausgebildete Nervenzellen, die uns bei Kontakt mit mit Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen die Empfindung "kalt", "warm" oder "heiß" vermitteln. Diese Empfindung können wir nicht mit den bisher eingeführten mechanischen Grundgrößen beschreiben. Die Tatsache, daß wir mit unserer Sinneserfahrung verschiedene Grade der "Warmheit" unterscheiden können und deshalb Körper nach dieser Eigenschaft klassifizieren können, führt uns zu dem Begriff "*Temperatur*". Wir werden in diesem Kapitel die Temperatur als weitere Grundgröße einführen und zeigen, wie diese Grundgröße mit Hilfe von Thermometern gemessen werden kann. Bei der Messung der Temperatur kommt es insbesondere darauf an, objektive Meßverfahren für die Temperatur zu finden, da unsere Sinneserfahrung subjektiv ist (unser Temperaturempfinden hängt mehr oder weniger stark von der Vorgeschichte ab).

Mit dem Begriff der Temperatur werden wir dann einige Eigenschaften von festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen diskutieren, die wir ebenfalls aus unserer Alltagserfahrung gut kennen, wie z.B. die Volumenänderung bei Temperaturänderung oder die Einstellung eines Wärmegleichgewichts, wenn man zwei Festkörper, Flüssigkeiten oder Gase mit unterschiedlicher Temperatur in Kontakt bringt.

+++++

5.1 Temperatur und Gasgesetze

5.1.1 Temperaturmessung

Wenn wir von Temperatur sprechen, unterscheiden wir entsprechend unserer Temperaturempfindung rein qualitativ zwischen warm und kalt. Zur quantitativen Bestimmung der Temperatur benötigen wir allerdings eine Meßvorschrift (Realdefinition einer physikalischen Größe), mit der eine objektive Bestimmung der Temperatur ermöglicht wird. Dazu nutzen wir aus, daß Festkörper, Flüssigkeiten und Gase ihrer Eigenschaften in gesetzmäßiger Weise mit der Temperatur ändern.

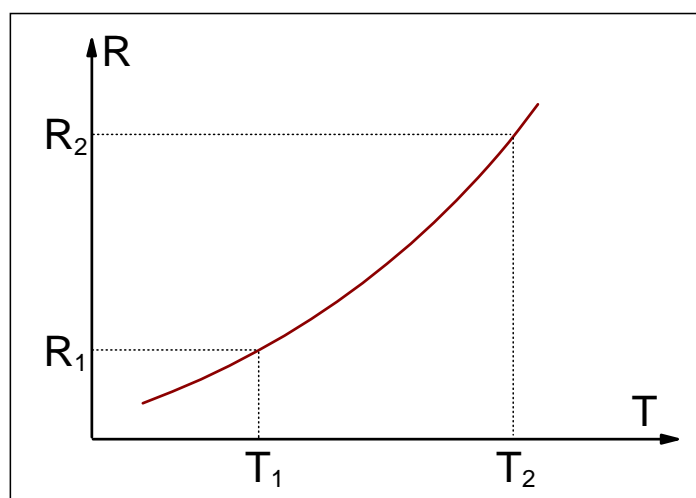


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands als Eichkurve für die Temperaturmessung.

Durch die genaue Messung einer bestimmten Körpereigenschaft als Funktion der Temperatur ist eine Temperaturmessung möglich. In Abb. 5.1 ist als Beispiel der elektrische Widerstand eines Metalls als Funktion der Temperatur gezeigt. Diese Abhängigkeit kann zur Temperaturmessung benutzt werden, sobald eine Eichung der Kurve vorgenommen wurde. Dazu legt man üblicherweise leicht reproduzierbare Fixpunkte T_1, T_2, \dots fest, um eine reproduzierbare Temperaturmessung zu ermöglichen.

Für die quantitative Temperaturmessung haben sich in der Vergangenheit mehrere Temperaturskalen durchgesetzt, die sich durch eine unterschiedliche Wahl der gewählten *Fixpunkte*. So dienten für die *Celsiuskala*¹ und die *Rèaumurkala*² die Temperaturen des schmelzenden Eises (0°C , 0°R) und des bei Normaldruck siedenden Wassers (100°C , 80°R) als Fixpunkte (siehe hierzu das in Abb. 5.2 gezeigte $(p - T)$ -Phasendiagramm von Wasser). Für die hauptsächlich in den USA verwendete *Fahrenheitkala*³ diente die tiefste Temperatur, die er mit einer Eis-Wasser-Salmiak-Mischung erreichen konnte (0°F) und die Temperatur des menschlichen Blutes (100°F) als Fixpunkte. Nach diesen Festlegungen unterteilt man unterteilt man die Differenzen zwischen unteren und oberen Fixpunkten in äquidistante Teile und setzt diese Einteilungen über die Fixpunkte hinaus fort.

Zwischen den verschiedenen Temperaturskalen bestehen folgende Umrechnungen:

¹A. Celsius: 1701 - 1744.

²R.-A. Rèaumur: 1683 - 1757.

³G. D. Fahrenheit: 1686 - 1736.

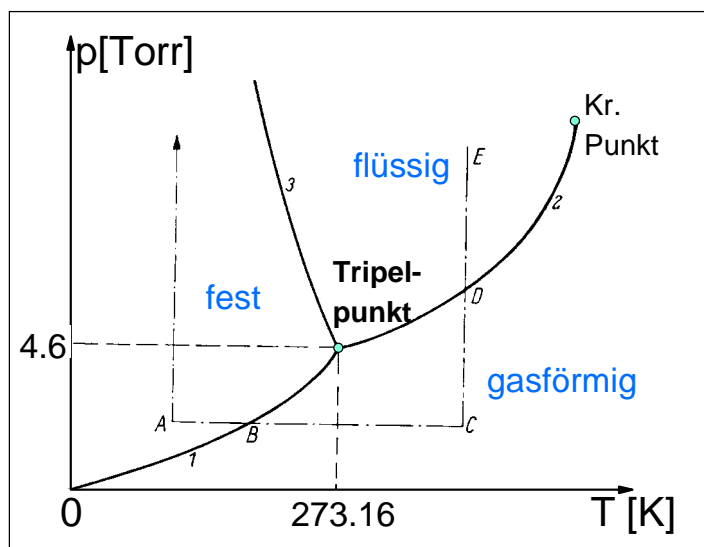


Abbildung 5.2: Zustandsdiagramm (Phasendiagramm) des Wassers. Der Schmelzpunkt des Wassers bei Normaldruck (760 Torr) liegt bei $T = 273.15$ K auf Linie 3 oberhalb des Tripelpunktes ($p = 4.6$ Torr, $T = 273.16$ K).

$$\begin{aligned}
 T [^{\circ}\text{R}] &= \frac{5}{4} T [^{\circ}\text{C}] \\
 T [^{\circ}\text{C}] &= \frac{4}{5} T [^{\circ}\text{R}] \\
 T [^{\circ}\text{F}] &= \frac{5}{9} (T - 32) [^{\circ}\text{C}] \\
 T [^{\circ}\text{C}] &= \frac{9}{5} (T + 17.8) [^{\circ}\text{F}] \\
 T [^{\circ}\text{C}] &= (T + 273.15) [\text{K}] \\
 T [\text{K}] &= (T - 273.15) [^{\circ}\text{C}] \quad .
 \end{aligned}
 \tag{5.1.1}$$

Mit dieser Umrechnungsvorschrift erhält man folgende Werte für den Schmelz- und Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck ($p = 1.013 \times 10^5$ Pa):

Skala	Kelvin	Celsius	Fahrenheit	Rèaumur
Schmelzpunkt	273.15 K	0°C	32°F	0°R
Siedepunkt	373.15 K	100°C	212°F	80°R

In die Umrechnungstabelle wurde auch die so genannte *thermodynamische Temperaturskala* aufgenommen. Diese beginnt bei der tiefsten Temperatur, die theoretisch erreichbar ist (0 K).⁴ Das Kelvin wird auch zur Angabe von Temperaturintervallen benutzt, wobei der Temperaturunterschied von 1 K demjenigen von 1°C entspricht. Die Kelvin-Skala beruht auf der thermodynamischen Temperaturskala, die in Abschnitt 5.1.3 eingehend behandelt wird.

⁴Name und Symbol dieser SI-Basiseinheit wurde von Grad Kelvin (°K) in Kelvin (K) geändert.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist in unterschiedlichen Temperaturbereichen keineswegs gleich. Der Schmelzpunkt des Eises hat eine Unsicherheit von etwa 0.002 K. Wesentlich genauer (bis 0.00005 K) läßt sich der Tripelpunkt des Wassers bestimmen, der um 0.0098 K über dem Eispunkt liegt (siehe Abb. 5.2). Der Tripelpunkt des Wassers zeichnet sich dadurch aus, daß bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck alle drei Aggregatzustände nebeneinander existieren können. Der Siedepunkt des Wassers läßt sich mit einer Genauigkeit bis zu 0.001 K reproduzieren.⁵ Folgende weiteren Fixpunkte sind für die Eichung der Temperaturskala wichtig:

Fixpunkt bei $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	Temperatur [K]
Siedepunkt von He	4.215
Tripelpunkt von H ₂	13.81
Siedepunkt H ₂	20.28
Siedepunkt von Ne	27.10
Siedepunkt von O ₂	90.19
Siedepunkt von H ₂ O	373.15
Schmelzpunkt von H ₂ O	273.15
Schmelzpunkt von Zn	692.73
Schmelzpunkt von Ag	1235.08
Schmelzpunkt von Au	1337.58

Thermometer

Zur Realisierung eines Thermometers können verschiedene physikalische Größen G herangezogen werden, die eine wohldefinierte Temperaturabhängigkeit besitzen. Um eine große Empfindlichkeit zu erreichen, sollte dabei die Änderung der Größe mit der Temperatur, dG/dT , groß sein. Folgende physikalischen Effekte werden am häufigsten zur Realisierung von Thermometern verwendet:

1. Thermische Ausdehnung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen:

Das Volumen von Flüssigkeiten und Gasen wird bei Erhöhung der Temperatur größer. Füllt man z.B. drei Kolben mit oben angesetztem Rohr gleich hoch mit Petroleum, Wasser und Quecksilber und taucht sie in ein Bad mit warmem Wasser ein, so sieht man am Steigen der Flüssigkeiten in den Röhrchen, daß sich Petroleum am stärksten, Quecksilber am wenigsten ausdehnt (siehe Abb. 5.3). Zur Füllung von Thermometern die auf der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten verwendet, nimmt man meistens Quecksilber, Alkohol oder Toluol. Bei diesen Flüssigkeiten ist die Volumenänderung weitgehend proportional zur Temperaturänderung. Quecksilberthermometer können vom Gefrierpunkt von Hg bei -38.86°C und etwa 150°C eingesetzt werden,⁶ wo eine merkliche Verdampfung von Hg einsetzt. Alkoholthermometer werden von etwa -70°C bis 0°C eingesetzt.

⁵Wegen der großen Genauigkeit der Messung des Tripelpunktes von Wasser wurde auf der 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht (1954) beschlossen, die Temperatureinheit durch einen Fixpunkt, und zwar den Tripelpunkt des Wassers, festzulegen. Dieser Punkt hat durch den Beschluß die Temperatur 273.16 K erhalten. Die Gradeinteilung nach oben und unten erhält man durch Gasthermometer (eine Beschreibung der Gasthermometer erfolgt in Abschnitt 5.1.3).

⁶Durch die Verwendung von sehr engen Kapillaren und hinreichend großer Quecksilbergefäße erreicht man bei Flüssigkeitsthermometern Ablesegenauigkeiten von 0.01 Grad. Derartig empfindliche Thermometer werden aber nur für einen engen Temperaturbereich hergestellt, da sonst ihre Länge zu groß würde.

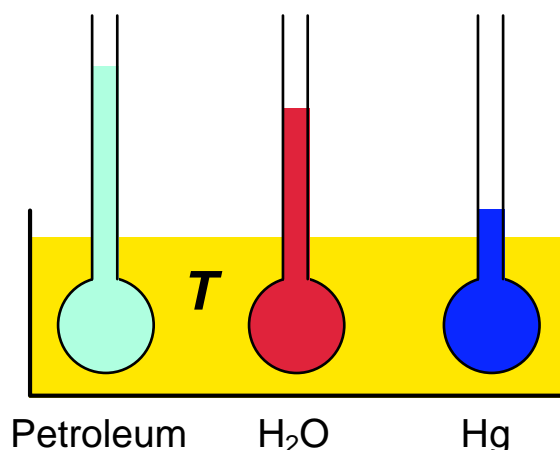


Abbildung 5.3: Zur Ausnutzung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten in Thermometern.

In Bimetallstreifen wird die unterschiedliche thermische Ausdehnung von zwei verschiedenen Metallen ausgenutzt. Bei Temperaturänderung verbiegt sich der Bimetallstreifen, was zum Beispiel zum Schalten von Kontakten verwendet werden kann (Schutzschaltung in Kaffeemaschine, Bügeleisen, etc.).

Gasthermometer beruhen auf der Änderung des Gasvolumens mit der Temperatur. Allerdings hängt das Volumen bei Gasen auch noch stark vom Druck ab. Dieser Zusammenhang wird später im Zusammenhang mit der thermischen Ausdehnung von Gasen (siehe Abschnitt 5.1.3) diskutiert, weshalb Gasthermometer erst weiter unten ausführlich beschrieben werden.

2. Widerstandsthermometer:

Eine weitverbreitete Methode der Temperaturmessung basiert auf der Änderung des elektrischen Widerstands mit der Temperatur. Solche Widerstandsthermometer bestehen häufig aus dünnen, ausgeglühten Platindrähten. Ihre Genauigkeit ist hoch und oft besser als 0.001°C im Bereich zwischen 0 und 400°C .⁷

Bei sehr tiefen Temperaturen ($\lesssim 100\text{ K}$) können Pt-Thermometer nicht mehr verwendet werden, da sich ihr Widerstand nur noch wenig mit der Temperatur ändert. In diesem Bereich werden häufig Widerstandsthermometer aus halbleitenden (Ge, C) Materialien verwendet, da diese einen sehr steilen Anstieg des Widerstands mit sinkender Temperatur zeigen (siehe Abb. 5.4).

3. Thermoelemente:

Thermoelemente bestehen aus einem Paar verschiedener Metalle A und B , das eine von der Temperatur abhängige Kontaktspannung U_{AB} liefert. Diese Kontaktspannung beruht auf der unterschiedlichen Austrittsarbeit für Elektronen aus den beiden Metallen. Verbindet man, wie in Abb. 5.5 gezeigt, zwei verschiedene Metalle an zwei Lötstellen, so kann man eine Thermospannung $U_{th} = U_{AB}(T_1) - U_{AB}(T_2)$ messen. Man findet $U_{th} = S\Delta T$, wobei S die Thermokraft ist, die selbst wiederum temperaturabhängig ist und typischerweise im Bereich von $1\ \mu\text{V/K}$ liegt. Der Vorteil von Thermoelemente ist, daß sie in sehr kleiner Bauform hergestellt werden können und von tiefen Temperaturen (einige K) bis zu sehr hohen Temperaturen (etwa 3000 K für W/Mo-Thermoelemente) eingesetzt werden können.

4. Dampfdruckthermometer:

⁷Zu Pt-Thermometern existiert sogar eine DIN-Vorschrift für die Toleranzen und die $R(T)$ -Abhängigkeit von Widerständen mit einem Wert von $100\ \Omega$ (Pt-100) und $1000\ \Omega$ (Pt-1000) bei 0°C .

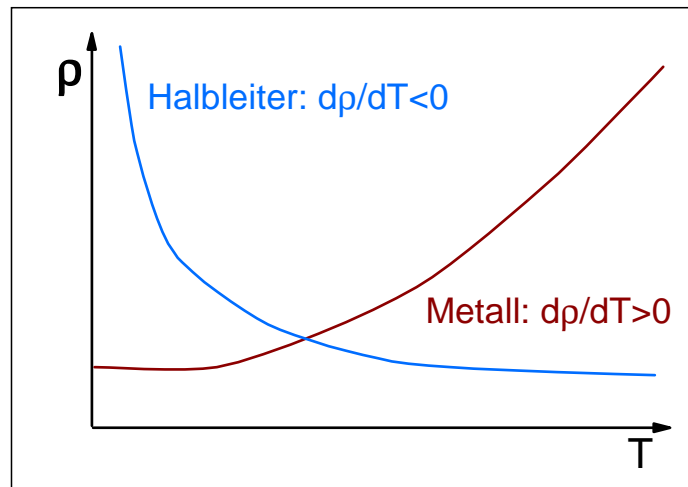


Abbildung 5.4: Typische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metallen und Halbleitern.

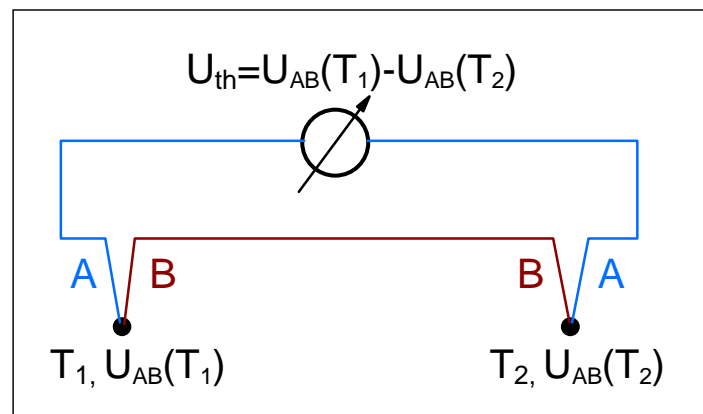


Abbildung 5.5: Thermoelement bestehend aus zwei Kontaktstellen verschiedener Metalle. Eine Kontaktstelle wird auf eine Referenztemperatur gebracht (z.B. Eiswasser: 0°C).

Dampfdruckthermometer beruhen auf der Änderung des Dampfdrucks von Flüssigkeiten mit der Temperatur. Zum Beispiel kann bei sehr tiefen Temperaturen die Temperatur von flüssigem Helium durch Messung des Dampfdrucks über der Heliumflüssigkeit genau bestimmt werden. Dadurch ist eine Temperaturmessung im Bereich von etwa 1 bis 5 K möglich. Eine genaue Diskussion des Zusammenhangs zwischen dem Dampfdruck über einer Flüssigkeit und der Temperatur einer Flüssigkeit erfolgt später.

5. Strahlungspyrometer:

Oberhalb von 1000 K wird häufig die ausgesandte Lichtstrahlung zur Temperaturbestimmung benutzt. Die Lichtausstrahlung ändert sich von dunkelrot über rot, gelblich und weiß bis hin zu bläulich, wenn man die Temperatur erhöht. Die spektrale Zusammensetzung des ausgestrahlten Lichts läßt eine genaue Temperaturbestimmung.

In Strahlungspyrometern macht man eine vergleichende Helligkeitsmessung zwischen einem Körper mit unbekannter Temperatur und einem Glühfaden, dessen Temperatur man mit Hilfe eines elektrischen Stromes über den Faden ändern kann. Man ändert die Stromstärke so lange,

bis die Helligkeit des Fadens mit der des Körpers übereinstimmt. Man liest dann die elektrische Stromstärke ab und aus einer Eich-tabelle die zugehörige Temperatur.

5.1.2 Thermische Ausdehnung fester und flüssiger Körper

Die thermische Ausdehnung fester und flüssiger Körper wurde oben bei der Diskussion von Thermometern bereits erwähnt. Sie soll in diesem Abschnitt genauer diskutiert werden.

Thermische Ausdehnung fester Körper

Zunächst soll die Ausdehnung fester Körper und zwar die Ausdehnung in nur einer Dimension behandelt werden (siehe Abb. 5.6). Man spricht hier von Längenausdehnung, die mit Hilfe von Rohren oder Stäben leicht gemessen werden kann. Erhöht man die Temperatur eines Stabes von T_0 um ΔT auf T , so zeigt sich, daß bei nicht allzu großen ΔT in erster Näherung eine Proportionalität zwischen Ausdehnung $\Delta l = l(T_1) - l(T_0)$ und Temperaturänderung $\Delta T = T - T_0$ besteht. Außerdem ist die gemessene Längenänderung Δl proportional zur Länge l_0 des Stabes bei der Temperatur T_0 . Man kann also die Längenänderung Δl wie folgt ausdrücken:

$$\Delta l = \beta l_0 \Delta T \quad . \quad (5.1.2)$$

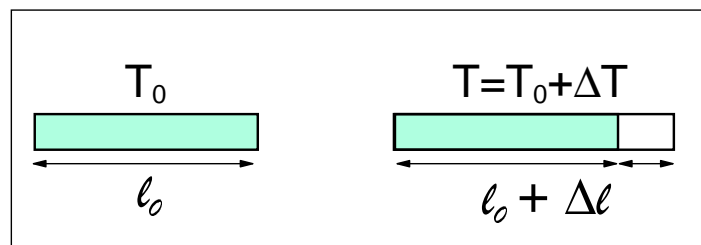


Abbildung 5.6: Zur linearen thermischen Ausdehnung eines festen Körpers.

Die Proportionalitätskonstante β nennt man den *linearen Ausdehnungskoeffizienten*. Die Dimension von β ist

$$[\beta] = \frac{1}{\text{K}} \quad . \quad (5.1.3)$$

Addiert man auf beiden Seiten von Gl.(5.1.2) die Länge l_0 , so erhält man die Länge bei der Temperatur T zu

$$l_0 + \Delta l = l(T) = l_0 (1 + \beta \Delta T) \quad . \quad (5.1.4)$$

Typische Längenausdehnungskoeffizienten einiger Materialien sind:

Material	linearer Ausdehnungskoeffizient β [1/K] (bei Raumtemperatur)
Quarzglas	0.5×10^{-6}
Jenaer Glas	9.0×10^{-6}
Kupfer	16.7×10^{-6}
Aluminium	23.8×10^{-6}
Eisen	12.3×10^{-6}
Invarstahl	2.0×10^{-6}
Nickel	13×10^{-6}

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß β selbst von der Temperatur abhängt. Für genaue Messungen kann man für die Beschreibung der temperaturabhängigen Länge häufig Ausdrücke der Art

$$l(T) = l_0 (1 + \beta \Delta T + \beta' (\Delta T)^2 + \dots) \quad (5.1.5)$$

Natürlich dehnt sich ein Stab bei einer Temperaturänderung nicht nur in seiner Längs-, sondern auch in seiner Querrichtung aus, d.h. der Stab ändert sein Volumen. Man nennt entsprechend zum linearen Ausdehnungskoeffizienten den Ausdruck $[V(T) - V(T_0)]/[V(T_0)\Delta T]$ den *Raum- oder Volumenausdehnungskoeffizienten* α . Für die Volumenänderung eines Quader mit Seitenlänge a_0 , b_0 und c_0 bei der Temperatur T_0 , der aus einem Material mit linearem Ausdehnungskoeffizienten β besteht, erhält man

$$\begin{aligned} V(T_0) &= a_0 b_0 c_0 \\ V(T) &= a_0(1 + \beta\Delta T) \cdot b_0(1 + \beta\Delta T) \cdot c_0(1 + \beta\Delta T) \\ \text{und damit} \quad V(T) &= V(T_0) (1 + 3\beta\Delta T) = V(T_0) (1 + \alpha\Delta T) \quad (5.1.6) \end{aligned}$$

Da β sehr klein ist, können Terme in β^2 und β^3 gegenüber dem linearen Glied vernachlässigt werden. Man erhält also den Raumausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = 3\beta, \quad (5.1.7)$$

d.h. der Raumausdehnungskoeffizient beträgt das Dreifache des linearen Ausdehnungskoeffizienten.

Bimetallstreifen:

In Bimetallstreifen (z.B. Zink/Eisen oder Nickel/Eisen) nutzt man den unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten von verschiedenen Metallen aus (siehe Abb. 5.7). Wenn man zwei gleich lange und breite Metallstreifen bei der Temperatur T_0 aufeinanderwalzt oder lötet, so muß sich der dadurch erhaltene Bimetallstreifen bei einer Temperaturänderung biegen und zwar bei einer Temperaturerniedrigung und -erhöhung in unterschiedliche Richtung. Man benutzt solche Bimetallstreifen häufig dazu, bei einer bestimmten Temperatur einen elektrischen Kontakt bei einer bestimmten Temperatur zu schließen oder zu öffnen. Damit lassen sich Temperaturregelungen konstruieren oder Schutzschalter gegen Überhitzung gewinnen (z.B. Bügeleisen, Kaffeemaschine, Heißwasserspeicher, etc.).

Biegt man einen Bimetallstreifen zu einer Spirale, befestigt diese mit ihrem äußeren Ende an einem festen Zapfen und versieht ihr inneres Ende mit einer Achse, an der ein Zeiger befestigt ist, so wird die Achse und damit der Zeiger bei einer Temperaturänderung gedreht. Auf diesem Prinzip beruhen verschiedene Metallthermometer.

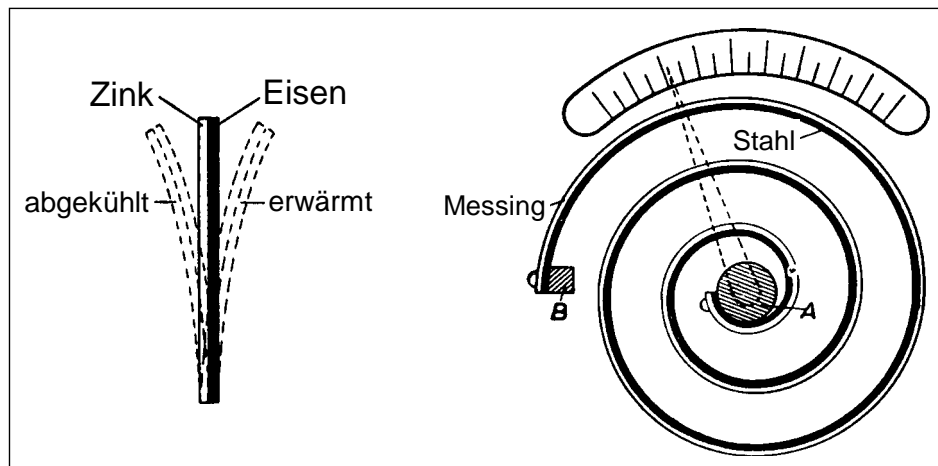


Abbildung 5.7: Anwendung des Bimetallstreifens beim Metallthermometer.

Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten

Bei der Ausdehnung von Flüssigkeiten interessiert nur der Volumenausdehnungskoeffizient. Flüssigkeiten dehnen sich im allgemeinen mit zunehmender Temperatur stärker aus als Festkörper, außerdem hängen die Ausdehnungskoeffizienten stärker von der Temperatur ab. Bei der Messung des Volumenausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten tritt das Problem aus, daß man Flüssigkeiten in ein Gefäß füllen muß. Erwärmt man die Flüssigkeit, so erwärmt man auch das Gefäß, wodurch sich dieses ebenfalls ausdehnt. Man beobachtet dann nur die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeit und Behälter. Kennt man allerdings die Ausdehnung einer einzigen Flüssigkeit absolut, so kann man mit deren Hilfe die Ausdehnung des Behälters bestimmen und damit dann die Ausdehnung beliebiger Flüssigkeiten.

Zur absoluten Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten benutzt man nach der Methode von **Dulong** und **Petit** ein kommunizierendes Rohr, dessen einer Schenkel durch den Kontakt mit schmelzendem Eis auf 0°C gehalten wird, während der andere Schenkel vom Dampf siedenden Wassers umströmt wird und dadurch auf einer Temperatur von 100°C gehalten wird. Die Dichte ρ einer Flüssigkeit ändert sich umgekehrt wie das Volumen, da das Produkt $\rho V = m$ konstant sein muß. Es gilt also für die zwei Temperaturen die Gleichung

$$\rho(T_0) V(T_0) = \rho(T) V(T) \quad (5.1.8)$$

und damit, wenn wir den Volumenausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten mit γ bezeichnen, auch

$$\rho(T_0) V(T_0) = \rho(T) V(T_0) (1 + \gamma \Delta T) \quad (5.1.9)$$

Das heißt, es gilt

$$\rho(T) = \frac{\rho(T_0)}{1 + \gamma \Delta T} \quad (5.1.10)$$

Aufgrund der höheren Dichte bei 0°C muß die Flüssigkeit im erhitzten Schenkel des kommunizierenden Rohres höher stehen als im kalten. Nach dem Gesetz der kommunizierenden Röhren verhalten sich die Höhen umgekehrt wie die Dichten selbst ($\rho_1/\rho_2 = h_2/h_1$, vergleiche Gl.(3.3.13)). Das heißt, man kann aus der Messung der Höhen das Verhältnis $\rho(T_0)/\rho(T) = 1 + \gamma\Delta T$ bestimmen. Man bekommt daraus den Absolutwert des Volumenausdehnungskoeffizienten für eine Flüssigkeit.

Typische Volumenausdehnungskoeffizienten einiger Flüssigkeiten sind:

Flüssigkeit	Volumenausdehnungskoeffizient α [1/K] (bei 18°C)
Wasser	0.18×10^{-3}
Quecksilber	0.18×10^{-3}
Benzol	1.06×10^{-3}
Äthylalkohol	1.1×10^{-3}
Glyzerin	0.49×10^{-3}

Man erkennt, daß die Ausdehnungskoeffizienten für Flüssigkeiten etwa 100-mal so groß sind wie diejenigen von Festkörpern.

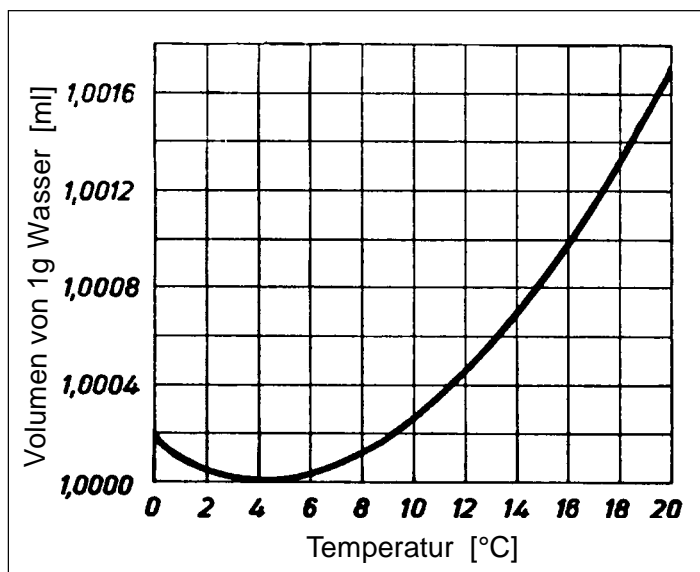


Abbildung 5.8: Volumenänderung von Wasser bei Erwärmung.

Eine für die Natur sehr wichtige Anomalie zeigt das Wasser. Es hat seine größte Dichte bei 4°C (siehe Abb. 5.8). Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt aufgrund der Volumenausdehnung die Dichte ab. Deshalb frieren stehende Gewässer bei Unterschreitung des Gefrierpunktes an der Oberfläche zu, während sie am Grund noch eine Temperatur von 4°C besitzen. Aufgrund der geringeren Dichte schwimmt die an der Oberflächen von Wasser gebildete Eisschicht auf dem Wasser.

Allgemeinere Formulierung der thermischen Ausdehnung

Der Volumenausdehnungskoeffizient kann nach Gl.(5.1.6) wie folgt ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{V(T) - V(T_0)}{V(T_0)} \frac{1}{\Delta T} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \frac{1}{V(T_0)} . \quad (5.1.11)$$

Man kann für infinitesimale Temperaturänderungen den Volumenausdehnungskoeffizienten dann durch

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.1.12)$$

ausdrücken. Hierbei bedeutet der Index p , daß die partielle Differentiation bei konstantem Druck erfolgen soll, d.h. die Temperaturänderung soll bei konstantem Druck erfolgen. Im allgemeinen ändert sich das Volumen nicht nur bei einer Temperaturänderung, sondern auch für konstante Temperatur bei einer Druckänderung. Deshalb kann man allgemein formulieren:

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ \text{oder} \quad \frac{dV}{V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp . \end{aligned} \quad (5.1.13)$$

Hierbei ist

$$\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.1.14)$$

die *isotherme Kompressibilität*. Damit erhält man die allgemeine Zustandsgleichung für Festkörper zu

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa dp . \quad (5.1.15)$$

Verbiegen von Eisenbahnschienen:

Es sollen kurz die bei der thermischen Ausdehnung auftretenden Kräfte diskutiert werden. Wir nehmen an, daß ein Eisenstab eine Temperaturänderung von 500°C erfährt. Mit $\beta = 12 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ ergibt sich eine relative Längenänderung von $\Delta l/l = 6 \times 10^{-3}$. Dadurch entsteht eine Druckspannung $\sigma = E(\Delta l/l)$ im Stab. Mit dem Elastizitätsmodul von Eisen, $E_{\text{Fe}} = 2 \times 10^7 \text{ N/cm}^2$, erhält man eine Zugspannung von $\sigma = 1.2 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$. Diese Zugspannung entspricht einem Gewicht von mehr als 10 Tonnen auf eine Fläche von 1 cm^2 . Solche Kräfte können zum Verbiegen sehr stabiler Metallkonstruktionen führen (wie z.B. Eisenbahnschiene). Deshalb ist bei solchen Konstruktionen auf Dehnungsfugen zu achten.

5.1.3 Thermische Ausdehnung von Gasen

Wir betrachten im folgenden ein ideales Gas, bei dem die Wechselwirkung der Atome oder Moleküle völlig vernachlässigbar ist. Diese Annahme gilt immer gut, wenn die Temperatur des Gases weit oberhalb der Siedetemperatur liegt. Eine genaue Definition des idealen Gases wird erst am Ende dieses Abschnittes gegeben.

Gesetz von Gay-Lussac

Bei der Ausdehnung von Gasen durch Erwärmung muß man berücksichtigen, daß ihr Volumen auch sehr stark vom Druck abhängt. Hält man den Druck konstant (*isobare Zustandsänderung*), so erhält man beim Erwärmen eines Gases folgenden Zusammenhang:

$$V(T) = V(T_0) (1 + \gamma \Delta T) \quad (p = \text{const.}) \quad (5.1.16)$$

Diesen Zusammenhang nennt man das **Gay-Lussacsche Gesetz**.⁸ Für die experimentelle Prüfung diesen Zusammenhangs eignet sich die in Abb. 5.9 gezeigte Anordnung, bei der ein mit einem Stempel auf ein Gas ein konstanter Druck ausgeübt wird und für verschiedene Temperaturen das Volumen bestimmt wird.

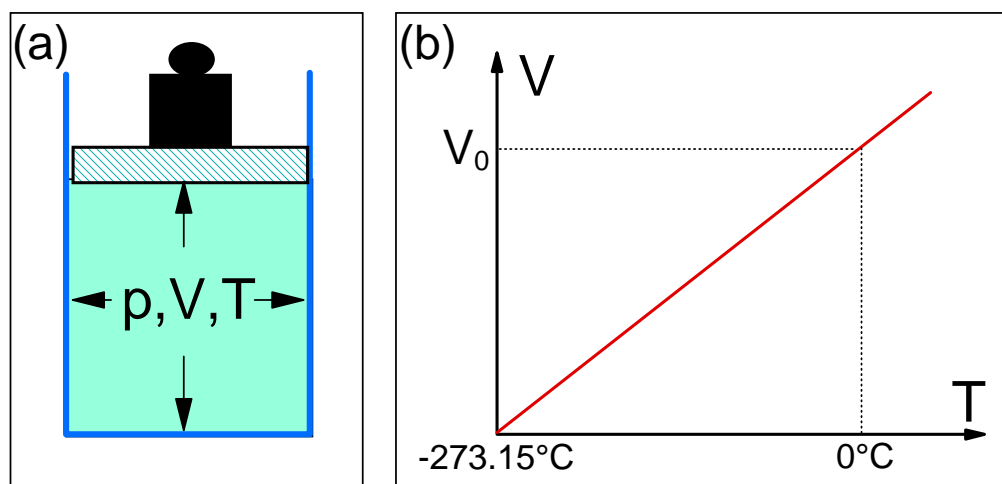


Abbildung 5.9: (a) Zylinder mit verschiebbarem Stempel. (b) $V(T)$ -Abhängigkeit eines idealen Gases.

Der Volumenausdehnungskoeffizient von Gasen ist wesentlich größer als derjenige von Festkörpern oder Flüssigkeiten. Außerdem haben alle Gase die Eigenschaft, nahezu den gleichen Volumenausdehnungskoeffizienten zu besitzen. Als Mittelwert kann man mit guter Näherung

$$\gamma = \frac{1}{273.15} \text{ K}^{-1} \quad (5.1.17)$$

angeben. Natürlich gilt Gl.(5.1.16) für reale Gase nur näherungsweise, was man schon daraus ersieht, daß bei $T = -273.15^\circ\text{C}$ das Gas das Volumen 0 annehmen müßte. Außerdem gehen alle Gase in den flüssigen Zustand über, wenn man sie nur genügend weit abkühlt. Gl.(5.1.16) gilt also nur so lange, wie die Druck und Temperaturverhältnisse so sind, daß das Gas nicht zu nahe an seinem Verflüssigungspunkt herankommt (man hat dann ein ideales Gas vorliegen).

Gesetz von Boyle-Mariotte

Bekanntlich hängt das Volumen von Gasen bei konstanter Temperatur stark vom Druck ab. Wir diskutieren jetzt die Änderung des Gasvolumens bei Änderung des Druckes für konstante Temperatur (*isotherme*

⁸Dieser Zusammenhang wird nach Gay-Lussac (1778 - 1850, das Gesetz stammt aus dem Jahr 1802) benannt, obwohl er von Amontons bereits 1703 aufgestellt wurde.

Zustandsänderung). Da sich die Menge des Gases bei Verringerung des Volumens mit steigendem Druck nicht ändert, muß die Dichte des Gases ansteigen. Der Druck ist also der Dichte ρ eines Gases proportional:

$$p = \text{const.} \cdot \rho = \text{const.} \cdot \frac{m}{V} . \quad (5.1.18)$$

Wenn man die konstante Masse mit in die Konstante einbezieht, erhält man

$$p V = \text{const.} = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \dots \quad (T = \text{const.}) . \quad (5.1.19)$$

Gleichung (5.1.18) ist das schon in Kapitel 3 behandelte **Boyle-Mariottesche Gesetz**⁹. Es ist in einem weiten Temperaturbereich gültig, sofern die Temperatur des Gases weit oberhalb der Kondensationstemperatur liegt (das Gas verhält sich dann wie ein ideales Gas). In der Nähe der Kondensationstemperatur spielen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gasmolekülen und ihr Eigenvolumen eine nicht zu vernachlässigende Rolle (reales Gas). Man spricht von einem idealen Gas, wenn dies gerade nicht der Fall ist. Das Gesetz von **Boyle-Mariotte** prüft man mit der in Abb. 5.9a gezeigten Vorrichtung, indem man mit verschiedenen Gewichten verschiedene Drucke auf das Gas ausübt und das zugehörige Volumen mißt.

Gesetz von Charles

Wir diskutieren jetzt noch die *isochore Zustandsänderung*, d.h. wir interessieren uns für den Druck in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Volumen. Hierzu zerlegt man die isochore Zustandsänderung in zwei aufeinanderfolgende Teilschritte. Im ersten Schritt wird das Gas bei konstantem Druck $p(T_0)$ von T_0 auf T erwärmt. Dabei ändert sich das Volumen auf $V(T) = V(T_0)(1 + \gamma T)$. Im zweiten Schritt wird bei konstanter Temperatur T das Volumen auf den Ausgangswert komprimiert. Dabei gilt nach dem **Boyle-Mariotteschen** Gesetz $V(T)p(T_0) = V(T_0)p(T)$. Setzt man den Ausdruck für $V(T)$ ein, so erhält man das Gesetz von **Charles**, das oft auch als zweites Gesetz von **Gay-Lussac** bezeichnet wird:

$$p(T) = p(T_0) (1 + \gamma T) \quad (V = \text{const.}) . \quad (5.1.20)$$

Es beschreibt das Verhalten eines idealen Gases bei konstantem Volumen. Der Volumen- und Druckänderungskoeffizient sind gleich.

Thermodynamische Temperaturskala

Obwohl die Extrapolation von Gl.(5.1.16) zu sehr tiefen Temperaturen unzulässig ist, hat man dennoch aus dem formelmäßigen Verschwinden des Volumens bei $T = -273.15^\circ\text{C}$ geschlossen, daß es keine tieferen Temperaturen als -273.15°C geben könne. Obwohl der Schluß in dieser Form unzulässig ist, stimmt die Folgerung doch mit den Tatsachen überein, wie später noch erörtert wird. Man hat deshalb den Nullpunkt der Temperaturskala vom Eispunkt des Wasser nach -273.15°C verlegt und bezeichnet die von diesem Punkt an gemessene Temperatur als die *absolute Temperatur* T . Diese Temperaturskala

⁹Boyle: 1627 - 1691; Mariotte: 1620 - 1684.

ist für wissenschaftliche Zwecke am besten geeignet und als *thermodynamische Temperaturskala* bezeichnet. Sie wurde vom englischen Physiker **Lord Kelvin** vorgeschlagen wurde. Man zählt daher die absoluten Temperaturen in Einheiten von "K" (Kelvin). Die Temperatur $T = 0\text{K}$ bezeichnet den *absoluten Nullpunkt*. Für den Zusammenhang der Temperatur T' auf der Celsius-Skala und der Temperatur T auf der Kelvin-Skala gilt $T = T' + 273.15$. Temperaturdifferenzen sind auf beiden Skalen gleich, weshalb die obigen Gesetze unabhängig von der verwendeten Temperaturskala gelten.

Verwendet man statt Temperaturdifferenzen absolute Temperaturen, so muß man die Gesetze von **Gay-Lussac** und **Charles** umschreiben. Wir wollen dies für die thermodynamischen Temperaturskala tun. Nimmt man für $T'_0 = 0^\circ\text{C}$ an, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{Celsius-Skala } V(T') &= V(0^\circ\text{C}) \left(1 + \frac{1}{273.15^\circ\text{C}} T' \right) \\ &= V(0^\circ\text{C}) \left(\frac{273.15^\circ\text{C} + T'}{273.15^\circ\text{C}} \right), \end{aligned} \quad (5.1.21)$$

Mit $T = T' + 273.15$ erhält man dann

$$\text{Kelvin-Skala } V(T) = V_0 \frac{T}{T_0}, \quad (5.1.22)$$

wobei $V_0 = V(T_0)$ und $T_0 = 273.15\text{ K}$ ist. Ebenso erhält man

$$p(T) = p_0 \frac{T}{T_0}, \quad (5.1.23)$$

wobei $p_0 = p(T_0)$.

Gasthermometer

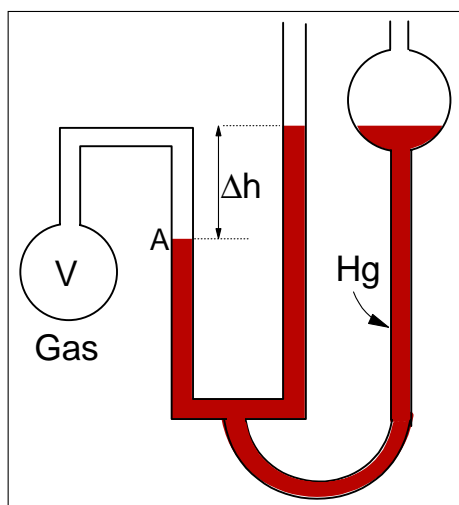


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung eines Gasthermometers.

Da der Wärmeausdehnungskoeffizient für alle idealen Gase gleich und unabhängig von der Temperatur ist, bieten sie sich als Füllsubstanzen für Thermometer an. Man nennt diese Thermometer *Gasthermometer*. Ein Gasthermometer besteht aus einem Gasvolumen V , das durch ein mit Quecksilber abgeschlossenes U -Rohr abgeschlossen ist (siehe Abb. 5.10). Da das Quecksilbervorratsgefäß über einen flexiblen Schlauch mit dem U -Rohr verbunden ist, kann man durch Änderung der Höhe des Vorratsgefäßes die Quecksilbersäule so einstellen, daß das Gas immer das gleiche Volumen einnimmt (bis zur Marke A). Die Höhendifferenz Δh ist ein Maß für den Druckunterschied bei den verschiedenen Temperaturen: $\Delta p = p(T) - p(T_0) = \rho_{\text{Hg}} g \Delta h$. Mit (5.1.22) und (5.1.23) erhält man die Temperatur

$$T = \frac{p(T) T_0}{p_0} = T_0 \frac{\Delta p + p_0}{p_0} = T_0 \left(\frac{\Delta p}{p_0} + 1 \right) = T_0 \left(\frac{\rho_{\text{Hg}} g \Delta h}{p_0} + 1 \right) . \quad (5.1.24)$$

Mit $\rho_{\text{Hg}} = 13.56 \text{ g/cm}^3$, und den bekannten Werten für p_0 , T_0 und der Erdbeschleunigung g kann man durch Messung von Δh die Temperatur T bestimmen.

5.1.4 Stoffmenge – Avogadro-Gesetz

Aufgrund zahlreicher Untersuchungen formulierte im Jahre 1799 der französische Chemiker **Joseph Louis Proust** (1745 - 1826) das *Gesetz der konstanten Proportionen*:

Das Gewichtverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender Elemente ist konstant.

Manche Elemente sind jedoch in der Lage, mehrere Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung einzugehen. Deshalb erweiterte im Jahre 1803 der englische Naturforscher **John Dalton** (1766 - 1844) dieses Gesetz zum *Gesetz der multiplen Proportionen*:

Die Gewichtverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigender Elemente stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander.

Ein Gesetz, das über die beiden vorhergehenden hinausgeht und diese einschließt, wurde prinzipiell schon 1791 von dem deutschen Chemiker **Jeremias Benjamin Richter** (1762 - 1807) als das *Gesetz der äquivalenten Proportionen* erkannt:

Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsgewichte, sogenannter Äquivalentgewichte oder ganzzahliger Vielfacher dieser Gewichte zu chemischen Bindungen.

Eine einleuchtende Deutung finden diese empirisch gefundenen stöchiometrischen Gesetze durch die *Atomhypothese* von **Dalton** (1808):

Alle Stoffe sind nicht unendlich teilbar, sondern aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen (Atomen) aufgebaut.

Die Aussage der obengenannten stöchiometrischen Gesetze läßt sich in der heutigen Sprache so formulieren: Da bei chemischen Reaktionen die kleinsten Teilchen miteinander in Wechselwirkung treten, setzen sich die Atome im Verhältnis ganzer Zahlen zu Molekülen zusammen.

Die in den Gesetzen genannten Gewichtsverhältnisse (besser Massenverhältnisse) geben dann die Verhältnisse der Massen der miteinander reagierenden Atome an. Weil es bei den stöchiometrischen Rechnungen aber nur auf Massenverhältnisse ankommt, kann man den Atomen bzw. Molekülen eine *relative Atommasse* bzw. *Molekülmasse* zuordnen.

Da Wasserstoff das leichteste Element ist, wurde ihm zunächst willkürlich die relative Masse $m_r = 1$ zugeordnet. Später wurde dann $1/16$ der Atommasse des Sauerstoffs und heute $1/12$ der Masse des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$ (Kernladungszahl 6, Massenzahl 12) als relative Atommasse bezeichnet. Für den Wasserstoff ergab sich dadurch nur eine Veränderung in der dritten Dezimale. Mit Hilfe der relativen Atommasse können jedem Atom bzw. Molekül durch Vergleich relative Atommassen bzw. Molekülmassen zugeordnet werden:

$$\text{relative Atommasse } A_\gamma = \frac{m_{\text{Atom}}}{\frac{1}{12}m(^{12}_6\text{C})} \quad (5.1.25)$$

$$\text{relative Molekülmasse } M_\gamma = \frac{m_{\text{Molekül}}}{\frac{1}{12}m(^{12}_6\text{C})} \quad (5.1.26)$$

Nun kann die Menge eines beliebigen Stoffes entweder durch die Angabe der Stoffmasse oder durch die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle, die Teilchenzahl N , charakterisiert werden.¹⁰ Benutzt man die Teilchenzahl, so kann man folgende Aussage über zwei Stoffmengen machen: *Zwei Stoffmengen sind gleich, wenn sie die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten.* Die Einheit der Stoffmenge ist 1 mol. Sie ist wie folgt definiert:

1 mol ist diejenige Stoffmenge, die die gleiche Teilchenzahl N_A enthält, wie in 12.000 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$ enthalten sind. Die Teilchenzahl N_A heißt *Avogadrokonstante^a* oder *Loschmidtsche Zahl^b*.

^aAmedeo Avogadro: 1776 - 1856.

^bJ. Loschmidt: 1821 - 1895.

Aus dem Vorangegangenen folgt, daß zwei Stoffmengen gleich sind, wenn ihre Massen im Verhältnis der relativen Atommassen stehen.¹¹ Es folgt demnach also, daß ein Stoff die Stoffmenge 1 mol besitzt, dessen Masse gleich seiner in Gramm gemessenen relativen Molekülmasse ist.

Darüberhinaus fand **Gay-Lussac** im Jahre 1808 bei chemischen Reaktionen von idealen Gasen das *Volumengesetz*:

¹⁰Im folgenden soll der Begriff Molekül auch für die einatomigen Moleküle verwendet werden.

¹¹Hierbei wird allerdings die Massenänderung aufgrund molekularer Bindungsenergien vernachlässigt.

Das Volumenverhältnis gasförmiger Stoffe, die bei chemischen Reaktionen vollständig miteinander reagieren, läßt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben.

Damit geben die Volumenverhältnisse auch die Verhältnisse der Teilchenzahlen an. Hieraus folgt ein wichtiger Sachverhalt, den als erster der italienische Physiker **Amedeo Avogadro** im Jahre 1811 formulierte:

Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen.

Diese Aussage wird als *Molekularhypothese* oder als *Avogadro-Gesetz* bezeichnet. Jedes ideale Gas der Stoffmenge 1 mol erfüllt demnach unter Normalbedingungen das gleiche Volumen, das so genannte *Molvolumen* \mathbb{V}_0 .

Zusammenfassend lassen sich alle Aussagen folgendermaßen zusammenfassen: Gleiche Stoffmengen enthalten die gleiche Anzahl von Teilchen, ihre Massen verhalten sich wie die relativen Molekülmassen und sie nehmen – als ideales Gas – bei gleichem Druck und gleicher Temperatur das gleiche Volumen ein. Für die Stoffmengeneinheit beträgt die Teilchenzahl N_A und das Molvolumen \mathbb{V}_0 .

Experimentell ergeben sich für N_A und \mathbb{V}_0 folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Avogadrokonstante } N_A &= 6.002 \times 10^{23} \text{ 1/mol} & (5.1.27) \\ \text{Molvolumen } \mathbb{V}_0 &= 22.4 \text{ Liter/mol} & (5.1.28) \end{aligned}$$

Hierbei wurden für das Molvolumen Normalbedingungen ($p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = 273 \text{ K}$) vorausgesetzt.

Beispiele:

1. Die Stoffmenge 1 mol Wasser besitzt die Masse 18 g und besteht aus 6.022×10^{23} H_2O -Molekülen.
2. Aus der Dichte von Gasen läßt sich das Molvolumen durch Umsetzung auf die Stoffmenge von 1 mol leicht ausrechnen. Mit der Dichte von Wasserstoff $\rho_{\text{H}_2} = 0.0899 \text{ g/l}$ und der Molmasse $M_{\text{H}_2} = 2.016 \text{ g}$ erhält man

$$\mathbb{V}_{0,\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}} = \frac{2.016 \text{ g/mol}}{0.0899 \text{ g/mol}} = 22.4 \text{ l/mol} \quad (5.1.29)$$

3. Mit Hilfe der Avogadrokonstanten lassen sich die tatsächlichen Atom- bzw. Molekülmassen berechnen. Für die Masse des Wasserstoffmoleküls erhält man

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{N_A} = 3.34 \times 10^{-24} \text{ g} \quad (5.1.30)$$

Da ein Wasserstoffmolekül aus zwei Wasserstoffatomen besteht, beträgt die Masse des Wasserstoffatoms $m_{\text{H}} = 1.67 \times 10^{-24} \text{ g}$.

5.1.5 Allgemeine Zustandsgleichung von Gasen

Ein Mol eines idealen Gases sei in das Volumen \mathbb{V}_0 beim Druck p_0 und der Temperatur T_0 eingeschlossen. Wir betrachten nun eine Zustandsänderung $p_0, \mathbb{V}_0, T_0 \Rightarrow p, \mathbb{V}, T$ und zerlegen diese Änderung in zwei Schritte (siehe Abb. 5.11):

- Im ersten Schritt erfolgt eine Erwärmung von T_0 auf T , wobei der Druck p_0 konstant gehalten wird. Nach **Gay-Lussac** gilt

$$\mathbb{V}_T = \mathbb{V}_0 \frac{T}{T_0} . \quad (5.1.31)$$

- Im zweiten Schritt wird bei konstanter Temperatur T von p_0 auf p komprimiert. Nach **Boyle-Mariotte** gilt

$$p_0 \mathbb{V}_T = p \mathbb{V} . \quad (5.1.32)$$

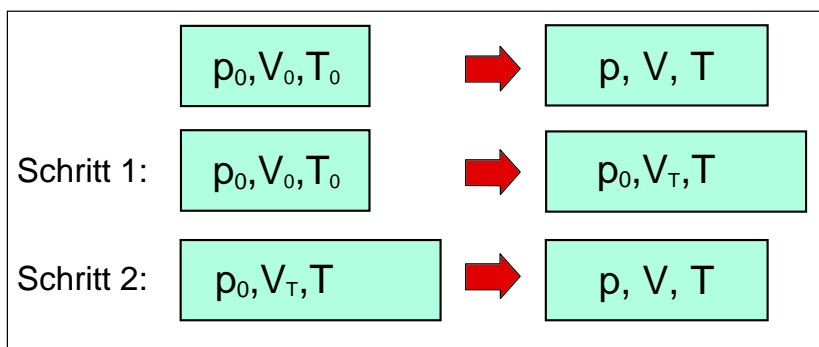


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Schritte zur Erzeugung einer Zustandsänderung $p_0, \mathbb{V}_0, T_0 \Rightarrow p, \mathbb{V}, T$.

Einsetzen von (5.1.32) in (5.1.31) ergibt

$$\frac{p \mathbb{V}}{T} = \frac{p_0 \mathbb{V}_0}{T_0} . \quad (5.1.33)$$

Die Kombination der drei Zustandsgrößen p , V und T liefert also eine Konstante. Ihr Zahlenwert lautet

$$R := \frac{p_0 \mathbb{V}_0}{T_0} = 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} . \quad (5.1.34)$$

Sie wird als *allgemeine Gaskonstante* bezeichnet. Damit erhält man

$$p \mathbb{V} := RT . \quad (5.1.35)$$

Für eine beliebige Stoffmenge mit der Molzahl

$$\nu = \frac{\text{Masse des Gases}}{\text{Molmasse}} = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} , \quad (5.1.36)$$

wobei N die Gesamtzahl der Moleküle ist, führt dies mit

$$\frac{V}{V} = \frac{M}{m} \quad (5.1.37)$$

auf die *allgemeine Gasgleichung*

$$p V = \nu R T . \quad (5.1.38)$$

Eine graphische Darstellung der allgemeinen Gasgleichung ist in Abb. 5.12 gegeben.

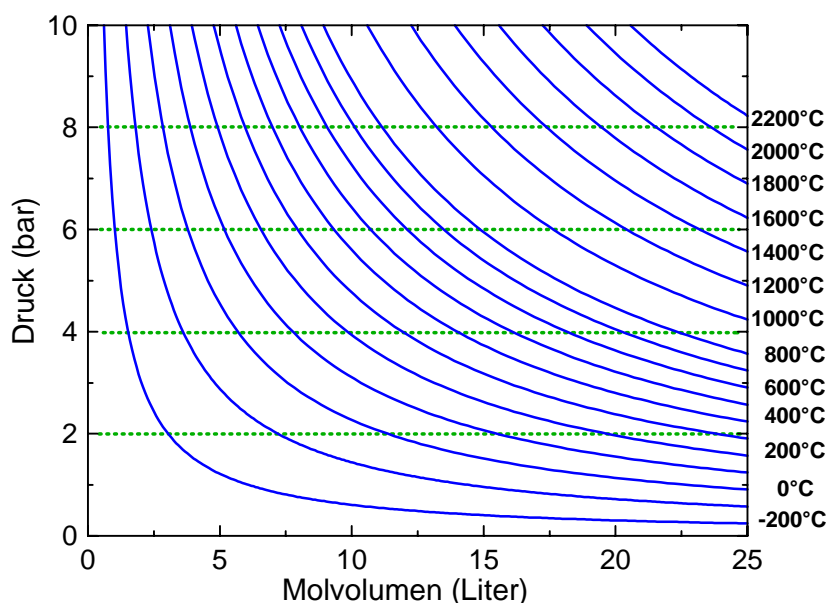


Abbildung 5.12: Graphische Darstellung der allgemeinen Gasgleichung. Die durchgezogenen Kurven zeigen die $p(V)$ -Kurven für konstante Temperaturen (Isothermen), die gestrichelten Linien stellen Isobaren (Linien konstanten Druckes) dar.

Durch Messung von Druck und Temperatur läßt sich mit dieser Gleichung bei bekannter Dichte ρ des Gases dessen molare Masse M bestimmen:

$$M = \frac{m}{V} \frac{R T}{p} = \rho \frac{R T}{p} . \quad (5.1.39)$$

Benutzt man $\nu = N/N_A$ so kann man die allgemeine Gasgleichung in folgende Form bringen

$$p V = \nu R T = N \frac{R}{N_A} T = N k_B T . \quad (5.1.40)$$

Hierbei ist $k_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K die **Boltzmann**konstante. In dieser Form stellt die allgemeine Gasgleichung eine Beziehung zwischen makroskopischen (p, V, T) und mikroskopischen Größen (N) dar. Eine nähere Diskussion dieses Zusammenhangs folgt bei der Behandlung der kinetischen Gastheorie.

Beispiel: Druck in Gasflasche

Es sollen 64 kg Sauerstoff bei 300 K in einer Druckflasche mit $V = 300$ l komprimiert sein. Wie groß ist der Druck in der Gasflasche? Aus der allgemeinen Gasgleichung folgt $p = \nu RT/V$. Zur Berechnung von p muß noch ν bestimmt werden. Es ist $\nu = m/M$ und $M = 32$ g/l, d.h. $\nu = 64/32 \times 10^{-3} = 2000$. Damit ergibt sich der Druck in der Gasflasche zu $p = 2000 \cdot 8.3143 \cdot 300/0.3 = 1.66 \times 10^7$ Pa = 166 bar.

Reale Gase

Die Gleichung $pV = \nu RT$ kann nicht streng gültig sein. Bei festgehaltenem Druck würde sie zu der Folgerung führen, daß V beim absoluten Nullpunkt verschwinden würde. Diese Folgerung ist sicherlich nicht richtig. Um ihr zu entgehen, hat **van der Waals**¹² das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigt und schrieb zunächst

$$p(b - V) = \nu RT \quad , \quad (5.1.41)$$

wobei b eine von der Natur des Gases abhängige Konstante ist. Dadurch reduziert sich das Volumen bei $T = 0$ K auf den Wert b . Es ist aber weiter zu beachten, daß die Moleküle eines realen Gases sich gegenseitig anziehen. Dieser gegenseitigen Anziehung trägt **van der Waals** dadurch Rechnung, indem er zum Druck p ein Glied a/V^2 addiert, dessen spezielle Form durch theoretische Betrachtungen gewonnen werden kann. Damit ergibt sich die **van der Waals**sche Zustandsgleichung realer Gase zu

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = \nu RT \quad . \quad (5.1.42)$$

Man erkennt, daß sich für große Werte von T und nicht allzu hohe Drucke p die **van der Waals**sche Zustandsgleichung realer Gase auf die oben abgeleitete Zustandsgleichung idealer Gase reduziert. In Abb. 5.13 ist die **van der Waals**sche Zustandsgleichung (Isothermenschar) für Kohlendioxid graphisch dargestellt.

Die beiden Konstante a und b lassen sich interpretieren, wenn man den molekularen Aufbau der Materie berücksichtigt. Zwischen den Molekülen eines Gases wirken zwischenmolekulare Kräfte, sogenannte **Van-der-Waals**-Kräfte. Da diese Kräfte kurzreichweitig sind, machen sie sich erst bei großen Gasdichten bemerkbar. Auf ein Molekül im Innenbereich des Gasvolumens wirken diese Kräfte im zeitlichen Mittel nach allen Seiten gleichmäßig. In der Nähe der Wand erfahren die Moleküle eine resultierende Kraft nach innen. Die auf ein einzelnes Molekül wirkende Kraft f ist proportional zur Anzahl der Moleküle in einem Raumelement, dessen Größe durch die Reichweite der Van-der-Waals-Kraft gegeben ist, d.h. $f \propto$ Dichte. Andererseits ist der Druck auf die Wand ebenso proportional zur Teilchenzahl und damit der sogenannte Binnendruck p_i proportional zur ρ^2 :

¹²in seiner Doktorarbeit aus dem Jahre 1869.

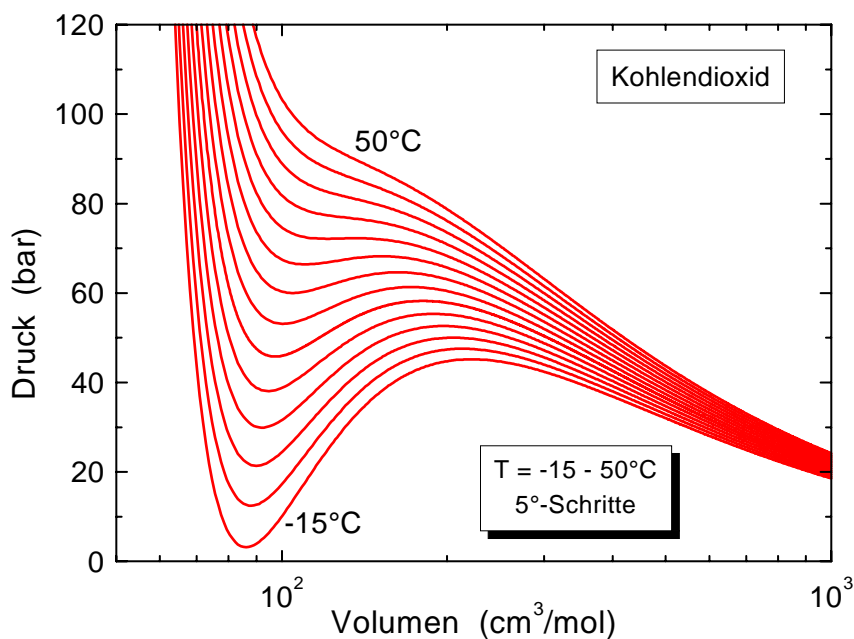


Abbildung 5.13: Isothermen von Kohlendioxid.

$$p_i = \frac{a}{V} \propto \rho^2 \quad (5.1.43)$$

Die Konstante b wird durch das endliche Volumen der Gasmoleküle bestimmt, das dann nicht mehr für die freie Bewegung der Gasmoleküle zur Verfügung steht. Es beträgt etwa das Vierfache des Eigenvolumens der Gasmoleküle beträgt:

$$b \simeq 4 V_{\text{Molekül}} \quad (5.1.44)$$

Die Konstanten a und b hängen von der Stoffmenge ab. Um die Werte verschiedener Gase vergleichen zu können, formt man Gl.(5.1.42) so um, daß die Größen a , b und V auf die Stoffmenge bezogen sind. Es ergibt sich

$$\left(p + \frac{a/\nu^2}{V} \right) (V - b/\nu) = \nu R T \quad (5.1.45)$$

Die folgende Tabelle gibt die Werte für a/ν^2 und b/ν für einige Gase an.

Gas	a/ν^2 [atm cm ⁶ / mol ²]	b/ν [cm ³ / mol]
Wasserstoff	0.19×10^6	23.0
Stickstoff	1.31×10^6	27.3
Sauerstoff	1.36×10^6	31.6
Kohlendioxid	3.61×10^6	42.8
Wasserdampf	5.87×10^6	33.2

Da die **van der Waalssche** Zustandsgleichung die realen Gase dadurch charakterisiert, daß das Eigenvolumen der Moleküle und die gegenseitige anziehende Wechselwirkung endlich ist, kann man folgende Definition für ein ideales Gas geben: *Ein ideales Gas ist dadurch ausgezeichnet, daß seine Moleküle verschwindend klein Volumen besitzen und verschwindend kleine Kräfte aufeinander ausüben.*

Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von realen Gasen erfolgt später.

Anmerkung zur Definition der absoluten Temperatur

Auf den ersten Blick ist es unzweifelhaft auffallend, daß es eine tiefste Temperatur geben soll, während einer Temperatursteigerung keine Grenzen gesetzt sind. Diese scheinbare Besonderheit hängt mit der gewählten Temperaturdefinition zusammen. Man hätte ebenso gut etwa $\ln T$ als Temperatur τ bezeichnen können. Über die spezielle Wahl entscheidet nur die Zweckmäßigkeit oder die historische Entwicklung. Würden wir die Temperaturskala τ benutzen, so hätten wir statt $V = (V_0/T_0)T$ die Gleichung $V = (V_0/T_0) \exp(\tau)$ und es würde dann der absoluten Temperatur $T = 0$ K die Temperatur $\tau = -\infty$ entsprechen. Das scheinbar kleine Temperaturintervall von 0 bis 1 K ist dann auf der τ -Skala unendlich ausgedehnt. Tatsächlich läßt sich die Temperatur $T = 0$ K nur asymptotisch erreichen.

5.2 Die Hauptsätze der Wärmelehre

5.2.1 Wärmemenge und Wärmekapazität

Bei den bisherigen Ausführungen wurden die Auswirkungen einer Temperaturänderung auf Druck und Volumen eines Körpers betrachtet, ohne der Frage nachzugehen, wie eine Temperaturerhöhung zustandekommt. Erfahrungsgemäß gibt es dafür zwei Möglichkeiten:

- Die Temperatur eines Körpers läßt sich dadurch erhöhen, daß man ihm eine Wärmemenge Q zuführt. Dies geschieht durch den Wärmeaustausch in einem Wärmebad (z.B. in einem Kalorimetermeßgerät oder in den heißen Gasen eines Bunsenbrenners).
- Temperaturerhöhungen eines Körpers lassen sich dadurch erreichen, daß man ihm von außen mechanische Arbeit zuführt (z.B. in Form von Reibungsarbeit oder bei der Kompression von Gasen in Form von Volumenarbeit).¹³

Früher nahm man an, daß die Wärme ein "materieller" Stoff ist, der vom wärmeren zum kälteren Körper fließt (niemals umgekehrt). Die Tatsache, daß man die Temperatur eines Körpers durch mechanische Arbeit erhöhen kann, legt aber die Vermutung nahe, daß die beim Wärmeaustausch umgesetzte Wärmemenge eine besondere Form der Energie ist (siehe unten und Abschnitt 1.9.2). Dennoch benutzte man bis vor kurzem für die Wärmemenge Q die Einheit

$$[Q] = 1 \text{ Kalorie} = 1 \text{ cal} \quad . \quad (5.2.1)$$

1 cal ist die Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 g Wasser von 14.5 auf 15.0°C zu erwärmen. Im Internationalen Einheitensystem (SI) wurde aber diese Einheit aufgegeben. Wärmemengen werden heute in Einheiten der Arbeit W angegeben,¹⁴ d.h.

$$[Q] = 1 \text{ Joule} = 1 \text{ J} \quad . \quad (5.2.2)$$

Will man also die Temperatur eines Körpers um ΔT erhöhen, muß man ihm die Wärmemenge ΔQ zuführen. Man stellt im Experiment fest, daß die für eine bestimmte Temperaturerhöhung ΔT notwendige Wärmemenge ΔQ proportional zur Masse des Körpers ist. Hierbei ist die notwendige Wärmemenge für verschiedene Materialien unterschiedlich. Man stellt außerdem fest, daß die erzielte Temperaturänderung ΔT proportional zur zugeführten Wärmemenge ΔQ ist. Das Verhältnis

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = C \quad (5.2.3)$$

bezeichnet man als *Wärmekapazität* eines Körpers. In dieser Definition ist die Wärmekapazität von der Masse oder Stoffmenge des Körpers abhängig. Bezieht man die Wärmekapazität auf ein Mol eines Stoffes, so erhält man die *Molwärme*

¹³Hierbei müssen nichtkonservative Kräfte wirken, siehe Abschnitt 1.9.2.

¹⁴Der genaue Zusammenhang zwischen Wärme und anderen Energieformen wie z.B. mechanischer Energie, wird weiter unten hergestellt.

$$C_{\text{mol}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \frac{M}{m} \quad (5.2.4)$$

mit der Einheit $[C_{\text{mol}}] = 1 \text{ J/K mol}$. Ebenso kann man die Wärmekapazität auf ein Gramm eines Stoffes beziehen und erhält damit die *spezifische Wärmekapazität*

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \quad (5.2.5)$$

Zwischen C_{mol} und c besteht der Zusammenhang

$$C_{\text{mol}} = M c \quad (5.2.6)$$

wobei M die molare Masse ist. Typische Werte für die spezifische Wärme einiger Stoffe bei 298 K sind:

Stoff	Ag	Au	Fe	Al	Cu	H ₂ O	NaCl
spez. Wärme bei 298 K (J/g K)	0.236	0.129	0.447	0.879	0.377	4.184	0.879
molare Wärme bei 298 K (J/mol K)	25.5	25.4	25.1	24.3	24.5	75.2	51.5

Bei der Diskussion der spezifischen Wärmekapazität muß man unterscheiden, ob die Temperaturänderung bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck erfolgt. Man beobachtet, daß bei konstantem Druck die spezifische Wärmekapazität c_p immer größer als die entsprechende Wärmekapazität c_V ist, die unter Konstanthaltung des Volumens gemessen wird:

$$c_p > c_V \quad (5.2.7)$$

Man nennt den Quotienten der beiden spezifischen Wärmekapazitäten

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} \quad (5.2.8)$$

κ ist hierbei eine dimensionslose Zahl.¹⁵ Für Festkörper und Flüssigkeiten ist $c_p \simeq c_V$, da Festkörper und Flüssigkeiten nur eine kleine thermische Ausdehnung zeigen. Für Gase ist allerdings $\kappa \neq c_V$.

¹⁵Der Wert von c_p ist größer, da man bei Konstanthaltung des Druckes eine Volumenänderung bekommt, für die ein Teil der zugeführten Wärmemenge aufgewendet werden muß. Für die Volumenänderung muß Arbeit, also mechanische Energie, aufgewendet werden, die dann zur Temperaturerhöhung fehlt. Man bekommt somit ein kleineres ΔT und damit einen größeren Wert für die spezifische Wärmekapazität. Eine genauere Diskussion erfolgt in Abschnitt 5.2.3.

Vergleicht man die spezifischen Wärmekapazitäten von verschiedenen Metallen, so erkennt man, daß c umso kleiner ist, je größer die relative Atommasse A_r ist. Das Produkt aus der spezifischen Wärme und der Molmasse M , d.h. die Molwärme oder molare Wärmekapazität, ist dagegen nahezu konstant und hat einen Wert von etwa 6 cal/mol K bzw. 25 J/mol K (siehe obige Tabelle). Diese Regel wurde von **Dulong** und **Petit** aufgestellt. Dadurch, daß man die Wärmekapazität nicht auf die gleiche Masse, sondern auf die gleiche Anzahl von Atomen bezieht, erhält man für fast alle Stoffe denselben Wert. Bei chemischen Verbindungen muß man durch die Zahl der Atome dividieren, um auf den **Dulong-Petitschen** Wert zu kommen (**Neumann-Kopp**sche Regel). Zum Beispiel hat NaCl eine molare Wärmekapazität von 51.5 J/mol K , also etwa den zweifachen Wert des **Dulong-Petitschen** Werts (2 Atome).

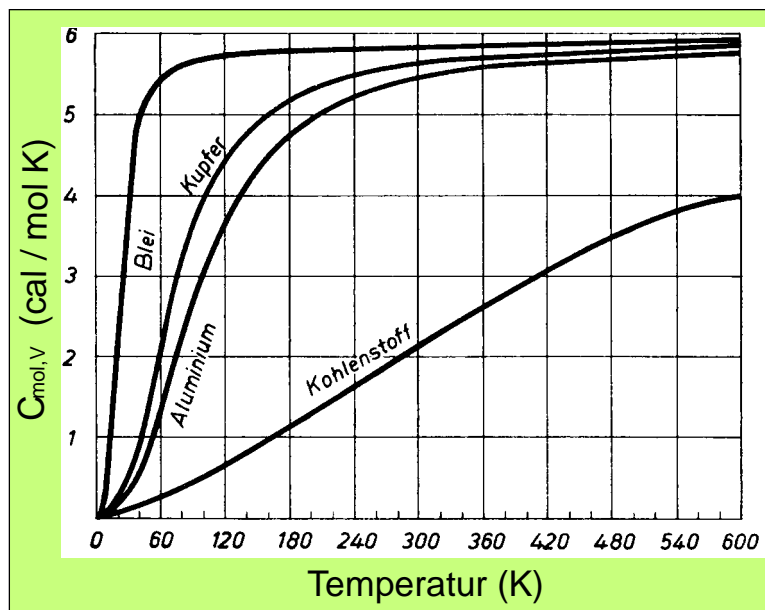


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der molaren spezifischen Wärmekapazität $C_{\text{mol},V}$ für Blei, Kupfer, Aluminium und Kohlenstoff.

Für einige Stoffe (z.B. C, Si) besteht bei 298 K eine große Abweichung zwischen dem gemessenen Wert der molaren Wärmekapazität und dem **Dulong-Petitschen** Wert (siehe Abb. 5.14). Die molare Wärmekapazität dieser Stoffe nähert sich dem **Dulong-Petitschen** Wert erst bei wesentlich höheren Temperaturen an. Eine genaue Betrachtung im Rahmen der Festkörperphysik zeigt, daß der **Dulong-Petitsche** Wert nur ein Grenzwert für genügend hohe Temperaturen ist. Bei tiefen Temperaturen führen Quanteneffekte zu einer starken Abnahme der molaren Wärmekapazität. Bei sehr tiefen Temperaturen kann die Wärmekapazität gut mit einer T^3 -Abhängigkeit beschrieben werden (**Debye**-Gesetz).

Messung der spezifischen Wärmekapazität mit Hilfe eines Kalorimeters

Will man die spezifische Wärmekapazität eines Körpers der Masse m_1 und Temperatur T_1 bestimmen, so bringt man ihn in einem Kalorimeter (siehe Abb. 5.15) in Kontakt mit einer Eichsubstanz der Masse m_2 und Temperatur T_2 , deren Wärmekapazität c_2 gut bekannt ist. Als Eichsubstanz nimmt man häufig Wasser (dies ist historisch bedingt, da die Wärmemenge 1 cal anhand von Wasser festgelegt wurde). Zwischen den beiden Körpern wird solange Wärme ausgetauscht, bis sie die gleiche Temperatur, die Mischungstemperatur T_M , besitzen. Bei einer genauen Betrachtung muß ferner die spezifische Wärmekapazität c_g des Gefäßes mit der Masse m_g berücksichtigt werden. Die Wärmemenge, die vom Testkörper aufgenommen bzw. abgegeben wird, muß von der Eichsubstanz und von Gefäß abgegeben bzw. aufgenommen werden. Das heißt, es muß gelten

$$c_1 m_1 (T_1 - T_M) = (c_g m_g + c_2 m_2) (T_M - T_1) \quad . \quad (5.2.9)$$

Auflösen nach c_1 ergibt

$$c_1 = \frac{c_g m_g + c_2 m_2}{m_1} \frac{T_M - T_1}{T_1 - T_M} \quad . \quad (5.2.10)$$

Die Wärmekapazität $c_g m_g$ des Kalorimeters wird dabei auch als ‘‘Wasserwert’’ des Kalorimeters bezeichnet, da die Wärmekapazität ursprünglich relativ zu der des Wassers (d.h. in cal/K) angegeben wurde.

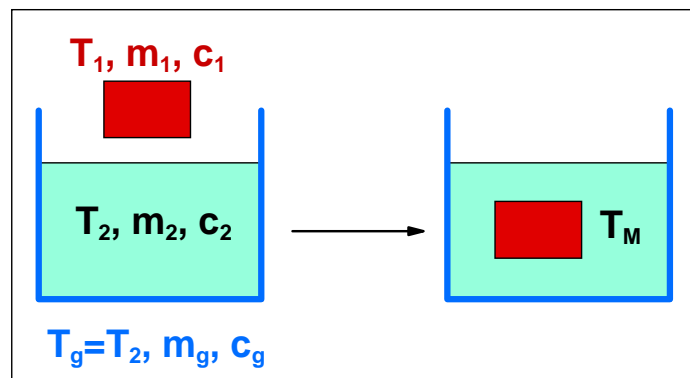


Abbildung 5.15: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mit Hilfe eines Kalorimeters.

Äquivalenz von Wärme und Energie

Wir haben oben bereits diskutiert, daß es sich bei der Wärme, da sie sich durch Arbeit erzeugen läßt, um eine Form der Energie handelt. Wenn dies der Fall ist, muß eine bestimmte Arbeit, wenn sie in Wärme umgewandelt wird, immer dieselbe Wärmemenge ergeben und zwar unabhängig davon, wie die Umwandlung vor sich geht. Das bedeutet, zwischen der in Kalorien gemessenen Wärme und der zu ihrer Erzeugung aufgewendeten Arbeit muß ein festes Zahlenverhältnis existieren.

Die Temperaturerhöhung eines Körpers aufgrund der Zuführung von mechanischer Arbeit wurde erstmals im Jahre 1842 durch den englischen Physiker **James Prescott Joule**¹⁶ gemessen. Er baute eine Maschine, bei der ein in Wasser der Masse m eingetauchtes Schaufelrad durch ein langsam herunter-sinkendes ($E_{\text{kin}} \simeq 0$) Massenstück der Masse M in Bewegung gesetzt wurde (siehe Abb. 5.16). Beim Rühren wird dabei Arbeit gegen die Reibungskräfte geleistet, was zu einer Temperaturerhöhung ΔT führt, die sich mit einem Thermometer bestimmen läßt. Man erhält also das gleiche Ergebnis, wie wenn man eine Wärmemenge ΔQ zugeführt hätte. Damit gilt

$$E_{\text{pot}} = M g h = c m \Delta T = \Delta Q \quad . \quad (5.2.11)$$

Durch dieses Experiment war es somit möglich, den Zusammenhang zwischen mechanischer Arbeit und Wärmemenge, das mechanische Wärmeäquivalent, zu bestimmen. Das Experiment ergab

¹⁶James Prescott Joule: 1818 - 1899.

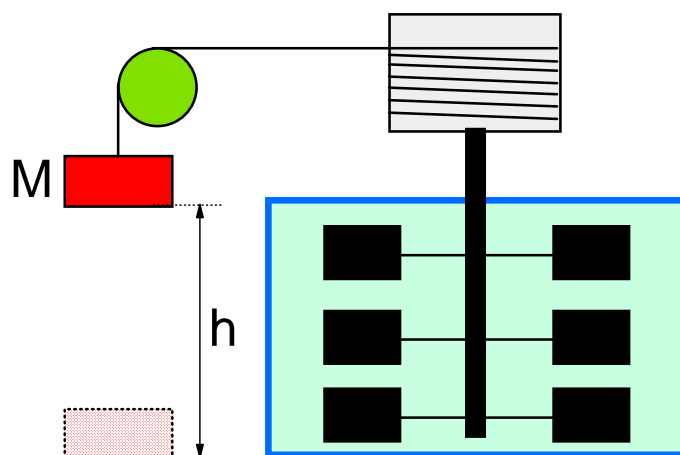


Abbildung 5.16: Anordnung von **Joule** zur Messung des mechanischen Wärmeäquivalents.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ Joule} &= 0.2388 \text{ cal} \\
 \text{oder} \quad 1 \text{ cal} &= 4.1868 \text{ Joule} \quad . \quad (5.2.12)
 \end{aligned}$$

Die Wärmeenergie und die mechanische Energie sind also gleichwertig (äquivalent). Wärme ist eine Energieform. Das *mechanische Wärmeäquivalent* drückt diese Gleichwertigkeit aus. Da nicht nur mechanische Energie sondern auch elektrische Energie in Wärme umgewandelt werden kann, muß es auch ein elektrisches Wärmeäquivalent geben. Da $1 \text{ Joule} = 1 \text{ Wattsekunde}$ ist, ist der Zahlenwert für diese beiden Einheiten gleich.

Ebenfalls im Jahre 1842 leitete **Robert Mayer**¹⁷ das mechanische Wärmeäquivalent aus der Differenz des spezifischen Wärmen der Gase ab (siehe hierzu Abschnitt 5.2.3).

Mit der Wärmeenergie oder thermische Energie läßt sich der in Kapitel 1 aufgestellte Energiesatz erweitern:

Die Summe aus mechanischer, elektrischer und thermischer Energie ist in einem abgeschlossenen System konstant.

5.2.2 Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die Temperatur T eines Körpers entweder durch Zufuhr einer Wärmemenge ΔQ oder durch Zufuhr mechanischer Arbeit ΔW erhöht werden kann. Unter Zugrundelegung dieses Sachverhaltes formulierte **Hermann von Helmholtz**¹⁸ im Jahre 1847 in Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik den *1. Hauptsatz der Wärmelehre*, der eine Erhaltung der Energie auch bei Einbeziehung kalorimetrischer Prozesse postuliert und dessen Gültigkeit nur anhand der Erfahrung überprüft werden kann:

¹⁷**Robert Mayer**: 1814 - 1878.

¹⁸**Hermann von Helmholtz**: 1821 - 1894.

Bei einem Körper bewirkt die Zufuhr einer Wärmemenge ΔQ oder einer mechanischen Arbeit ΔW eine Erhöhung seiner inneren Energie ΔU .

$$\Delta Q + \Delta W = \Delta U \quad . \quad (5.2.13)$$

Da die Zufuhr einer Wärmemenge oder einer mechanischen Arbeit die Temperatur des Körpers erhöht, muß seine innere Energie ein Maß für seine Temperatur sein. In der Tat wird weiter unten gezeigt, daß im Rahmen der kinetischen Gastheorie bei einem idealen Gas – aufgefaßt als ein System von starren Kugeln – die Temperatur mit der Translationsenergie der Moleküle verknüpft ist. Die innere Energie ist also eine weitere Zustandsgröße eines Körpers.

5.2.3 Zustandsänderungen idealer Gase

In einem Zylinder befindet sich 1 Mol eines idealen Gases (siehe Abb. 5.17). Soll das Volumen V mit Hilfe eines Stempel um dV verkleinert werden, muß von außen die Arbeit dW aufgebracht werden:

$$dW = f ds = p A ds = -p dV \quad . \quad (5.2.14)$$

Die Zuführung äußerer Arbeit führt zu einer Volumenabnahme (negatives Vorzeichen in (5.2.14)), d.h. am Gas wird Volumenarbeit verrichtet. Ist $dW > 0$, so wird von außen Arbeit zugeführt, ist $dW < 0$, so gibt das System dagegen nach außen Arbeit ab. Die Änderung der inneren Energie ist gegeben durch¹⁹

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV \quad . \quad (5.2.15)$$

Wir betrachten im folgenden *isochore Zustandsänderungen* ($V = \text{const.}$), *isobare Zustandsänderungen* ($p = \text{const.}$), *isotherme Zustandsänderungen* ($T = \text{const.}$) und *adiabatische Zustandsänderungen* ($dQ = 0$).

Isochore Zustandsänderung

Nach **Gay-Lussac** gilt

$$p(T) = p_0 \frac{T}{T_0} \quad . \quad (5.2.16)$$

Der Druck steigt also linear mit der Temperatur an. Der 1. Hauptsatz lautet in diesem Fall

$$dU = dQ \quad , \quad (5.2.17)$$

¹⁹Im folgenden sollen immer infinitesimale Änderungen betrachtet werden, so daß die Differenzen ΔU , ΔQ und ΔW durch differentielle Größen dU , dQ und dW ersetzt werden können.

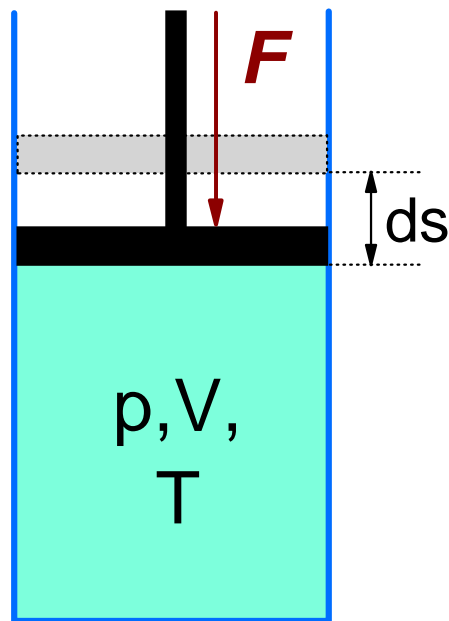


Abbildung 5.17: Änderung eines Gasvolumens über einen Stempel, auf den die Kraft F wirkt.

da $dV = 0$ ist. Für die Molwärme bei konstantem Volumen $C_{\text{mol},V}$ ergibt sich

$$C_{\text{mol},V} = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V . \quad (5.2.18)$$

Damit ergibt sich für die Änderung der inneren Energie

$$dU = C_{\text{mol},V} dT = c_V M dT . \quad (5.2.19)$$

Bei einem isochoren Prozeß führt also die gesamte zugeführte Wärmemenge zu einer Erhöhung der inneren Energie. Es resultiert sowohl eine Druck- als auch eine Temperaturerhöhung.

Isobare Zustandsänderung

Hier gilt nach **Gay-Lussac**

$$V(T) = V_0 \frac{T}{T_0} . \quad (5.2.20)$$

Das Volumen steigt also linear mit der Temperatur an. Da bei einer isobaren Zustandsänderung die Gasmenge unter konstantem Druck steht, dehnt sie sich aus, indem sie etwa den Kolben des Zylinders vor sich herschiebt. Die zur Temperaturerhöhung notwendige Wärmemenge $dQ_p = C_{\text{mol},p} dT$ ist größer als die entsprechende Wärmemenge $dQ_V = C_{\text{mol},V} dT$ bei isochorer Zustandsänderung.

Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dQ = dU + pdV \quad , \quad (5.2.21)$$

das heißt, die zugeführte Wärmemenge führt jetzt sowohl zu einer Temperaturerhöhung und damit einer Erhöhung der inneren Energie, als auch durch die Expansion des Gases zur Abgabe von Volumenarbeit pdV . Ist die zugeführte Wärmemenge gerade so groß, daß sich die Temperatur um dT ändert, so läßt sich diese zusätzliche Volumenarbeit pdV aus der idealen Gasgleichung zu²⁰

$$p(V + dV) = R(T + dT) \quad (5.2.22)$$

berechnen. Da ebenso $pV = RT$ gilt ergibt sich für die Differenz

$$p dV = R dT \quad . \quad (5.2.23)$$

Nimmt man nun an, daß die gesamte bei konstantem Druck zusätzlich zugeführte Wärmemenge $dQ = dQ_p - dQ_V = (C_{\text{mol,p}} - C_{\text{mol,V}})dT$ in diese Volumenarbeit umgesetzt wird, so ergibt sich

$$(C_{\text{mol,p}} - C_{\text{mol,V}}) dT = R dT \quad (5.2.24)$$

oder

$$\boxed{C_{\text{mol,p}} - C_{\text{mol,V}} = R \quad . \quad (5.2.25)}$$

Aus dieser Beziehung leitete **Robert Mayer** das mechanische Wärmeäquivalent ab, indem er experimentell die Differenz $(C_{\text{mol,p}} - C_{\text{mol,V}})$ in cal/mol·K bestimmte und mit dem Zahlenwert für R in J/mol·K verglich.

Gay-Lussacscher Überströmversuch

Die soeben gemachte Annahme, daß die bei einer isobaren gegenüber einer isochoren Zustandsänderung mehr zugeführte Wärmemenge dQ' ganz in Volumenarbeit pdV umgesetzt wird, ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Zunahme der inneren Energie in beiden Fällen die gleiche ist. Das heißt, die Änderung der inneren Energie dU ist unabhängig davon, ob eine Temperaturänderung dT mit einer Volumenänderung dV verbunden ist oder nicht.

Diese Aussage läßt sich mit dem **Gay-Lussacschen** Überströmversuch nachprüfen (siehe Abb. 5.18). Dabei befindet sich in der einen Hälfte eines abgeteilten Gefäßes ein ideales Gas unter einem bestimmten Druck. Die andere Hälfte des Gefäßes soll zunächst völlig leer sein. Öffnet man nun das Ventil zwischen den zwei Hälften, so verteilt sich das Gas gleichmäßig auf das gesamte Volumen des Gefäßes. Es nimmt zwar jetzt ein größeres Volumen ein, hat aber beim Überströmen keine mechanische Arbeit verrichtet: $dW = 0$. Da auch von außen keine Wärmemenge übertragen wurde ($dQ = 0$), ist damit $dU = 0$. Das heißt, die innere Energie hat sich beim Überströmen nicht geändert. Als Ergebnis dieses Versuches findet man, daß auch die Temperatur des Gases gleich bleibt. Daraus kann man folgende Schluß ziehen: *Bei idealen Gasen ist die innere Energie unabhängig vom Volumen, sie hängt nur von der Temperatur ab*²¹

$$\boxed{U = U(T) = c_v M T + \text{const.} \quad \text{1 Mol ideales Gas} \quad . \quad (5.2.26)}$$

²⁰ da wir eine Stoffmenge der Größe 1 Mol betrachten, ist $\nu = 1$.

²¹ Bei realen Gasen muß bei Volumenänderungen aufgrund der zwischen den Molekülen wirkenden Wechselwirkungskräfte Arbeit geleistet werden, so daß dieser einfache Zusammenhang nicht mehr gilt.

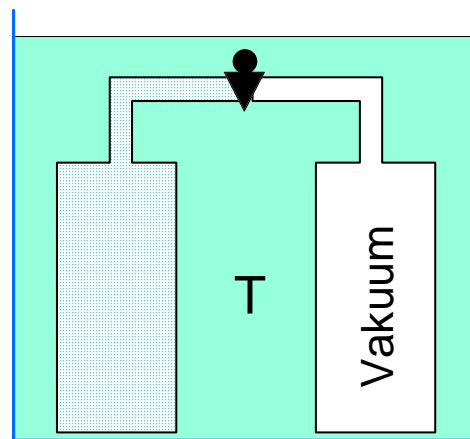


Abbildung 5.18: Gay-Lussacscher Überströmversuch.

Isotherme Zustandsänderung

Aufgrund der Zustandsgleichung $pV = RT = \text{const.}$ ergeben sich im pV -Diagramm bei konstanter Temperatur für die $p(V)$ -Kurven Hyperbeln (siehe z.B. Abb. 5.12). Um eine isotherme Zustandsänderung durchzuführen, bringt man die Gasmenge – eingeschlossen in einen Zylinder mit verschiebarem Kolben – in Kontakt mit einem Wärmebehälter konstanter Temperatur. Dann lautet der 1. Hauptsatz

$$dU = dQ + dW = 0 \Rightarrow dQ = -dW = p dV \quad . \quad (5.2.27)$$

Während eine Expansion ($dV > 0$) durch Zuführung von Wärme bewirkt wird ($dQ > 0$), wird eine Kompression ($dV < 0$) mit einer Wärmeabgabe ($dQ < 0$) verbunden. Die von außen zugeführte Wärme dQ wird also in Volumenarbeit $p dV$ umgewandelt und umgekehrt.

Adiabatische Zustandsänderung

Bei adiabatischen Zustandsänderungen findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt ($dQ = 0$). Dies kann entweder durch vollkommene Isolierung oder durch einen schnellen Ablauf der Prozesse, so daß kein Temperatenausgleich mit der Umgebung einsetzen kann, erreicht werden. Der erste Hauptsatz lautet in diesem Fall

$$dU = dW = -p dV \quad . \quad (5.2.28)$$

Bei Expansion erfolgt ($dV > 0$) erfolgt eine Abkühlung ($dU < 0$), während bei einer Kompression ($dV < 0$) eine Erwärmung ($dU > 0$) erfolgt. Es wird innere Energie in mechanische Arbeit umgewandelt und umgekehrt. Wegen der mit adiabatischen Zustandsänderungen verbundenen Temperaturänderungen verlaufen *Adiabaten* im pV -Diagramm steiler als *Isothermen* (siehe hierzu Abb. 5.19).

Um die Zustandsgleichung für adiabatische Zustandsänderungen abzuleiten, betrachten wir wieder 1 Mol eines idealen Gases, das sich in einem durch einen Stempel variierbaren Volumen V unter dem Druck p befindet. Der 1. Hauptsatz lautet mit $dU = C_{\text{mol},V} dT$

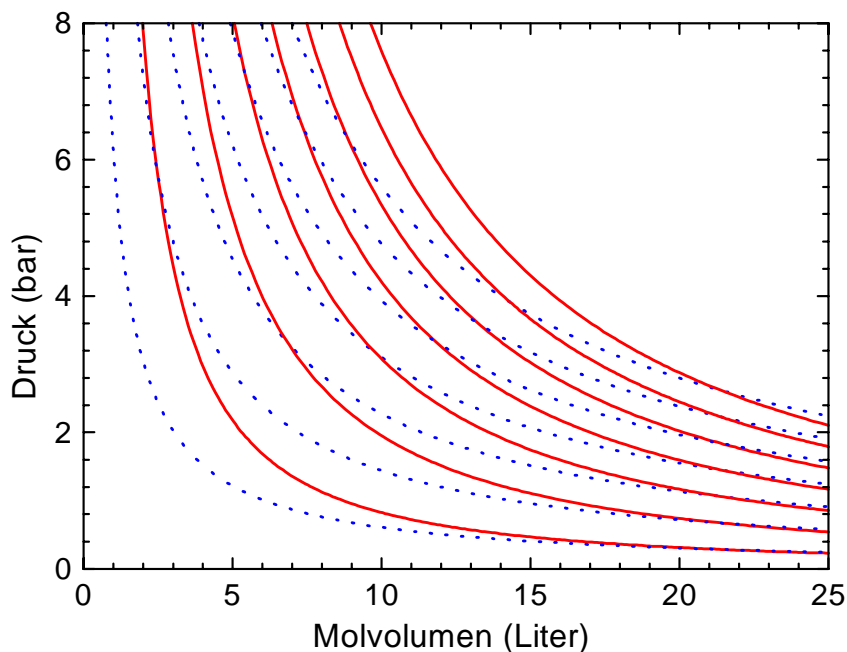


Abbildung 5.19: Adiabaten (durchgezogene Linien) und Isothermen (gepunktete Linien) eines idealen Gases.

$$dU + p dV = C_{\text{mol},V} dT + p dV = 0 \quad . \quad (5.2.29)$$

Mit Hilfe der Zustandsgleichung $pV = RT$ läßt sich p eliminieren und man erhält

$$C_{\text{mol},V} dT + \frac{r T}{V} dV = 0 \quad . \quad (5.2.30)$$

Trennung der Variablen und Integration liefert

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_{\text{mol},V}} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \quad (5.2.31)$$

und damit

$$\ln \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{C_{\text{mol},V}} \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/C_{\text{mol},V}} \quad . \quad (5.2.32)$$

Also ist

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/C_{\text{mol},V}} \quad . \quad (5.2.33)$$

Ersetzt man ferner R durch $C_{\text{mol,p}} - C_{\text{mol,v}}$ und benutzt $\kappa = C_{\text{mol,p}}/C_{\text{mol,v}}$, so erhält man

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\kappa-1} \quad (5.2.34)$$

und damit die die *Poisson-* oder *Adiabatengleichung*

$$T V^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1} = \text{const} = K_1 \quad (5.2.35)$$

Um den Zusammenhang zwischen p und V zu bekommen, ersetzt man T durch pV/R und erhält

$$p V^\kappa = \text{const} = R K_1 = K_2 \quad (5.2.36)$$

Die Kurven $pV^\kappa = \text{const}$ werden als *Adiabaten* bezeichnet.

In Kapitel 4, Abschnitt 4.2.3, wurde bereits darauf hingewiesen, daß es sich bei Schallschwingungen um adiabatische Prozesse handelt. Das Auftreten der Größe κ im Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit ($v = \sqrt{\kappa p/\rho}$) wird mit den jetzigen Betrachtungen verständlich.

Bestimmung von κ mit der Methode nach Ruechard:

Wir betrachten die in Abb. 5.20a gezeigte Apparatur, bei der ein Schwingkolben in einem auf einen Gasbehälter mit Volumen V_0 aufgebrachtes Glasrohr hin- und herschwingen kann. Die Gleichgewichtslage des Schwingkolbens erhält man beim Druck $p = p_0 + mg/\pi r^2$ in dem Behälter, wobei p_0 der äußere Luftdruck, m die Masse und r der Radius des Schwingkolbens ist. Bei einer Auslenkung x aus der Gleichgewichtslage ändert sich p um dp und man erhält die Bewegungsgleichung $m d^2 x/dt^2 = \pi r^2 dp$. Da sich p schnell, d.h. adiabatisch, ändert, gilt $pV^\kappa = \text{const}$ und damit $d(pV^\kappa)/dV = 0$, das heißt $dp = -p\kappa dV/V$. Hierbei ist $V = V_0 + V_1$ das Gesamtvolumen, das aus dem Volumen V_0 des Gasbehälter und dem Volumen V_1 des Glasrohrs bis zur Öffnung gebildet wird. Mit $dV = \pi r^2 x$ erhält man die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \kappa \frac{\pi^2 r^4 p}{mV} x = 0 \quad (5.2.37)$$

eines harmonischen Oszillators mit der bekannten Schwingungsdauer $\tau = \sqrt{4mV/r^4 p \kappa}$. Durch Messung von τ kann mit den bekannten Größen V , m und r der Wert von κ bestimmt werden. Für den Druck p kann hierbei p_0 verwendet werden (mittlerer Druck bei schwingendem Kolben).

Da die Schwingung gedämpft ist, muß man für einen äußeren periodischen Antrieb sorgen. Dies erreicht man dadurch, daß man Gas am unteren Ende des Gefäßes ständig einströmen läßt, das dann je nach Kolbenlage durch die Öffnung am Steigrohr wieder ausströmen kann.

Bestimmung von κ mit der Methode nach Clement-Desormes:

Beim Experiment von **Clement** und **Desormes** wird ein Gefäß mit einer Gasmenge gefüllt, so daß der Druck knapp oberhalb des Umgebungsdrucks liegt. Der Druck kann mit einem Manometer gemessen werden. Man öffnet dann einen Hahn und läßt das Gas schnell ausströmen, bis sich der Druck demjenigen des Außenraums angleicht. Nachdem der Hahn wieder geschlossen ist, beobachtet man ein Ansteigen des Drucks im Gefäß. Der Grund dafür liegt in der Abkühlung des Gases während der schnellen Ausdehnung. Nach Schließen des Gefäßes erwärmt sich das Gas allmählich und der Druck steigt dadurch an. Durch Messung des Drucks p_1 vor dem Öffnen des Gefäßes und des Drucks p_2 nach Schließen des Gefäßes und Erwärmung des Gases kann κ bestimmt werden. Sind h_1 und h_2 die entsprechenden, an einem Quecksilbermanometer abgelesenen Höhen, so ergibt sich $\kappa = h_1/(h_1 - h_2)$.

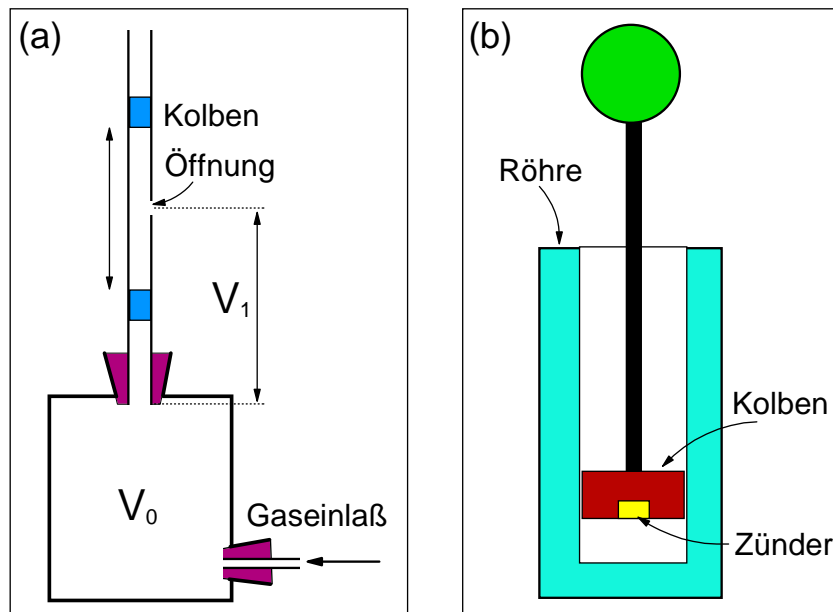


Abbildung 5.20: (a) Versuch von Ruechard zur Bestimmung von κ . (b) Pneumatisches Feuerzeug.

Das pneumatische Feuerzeug:

Das pneumatische Feuerzeug besteht aus einer einseitig geschlossenen dickwandigen Röhre (meist Glas), in der sich ein luftdicht schließender Kolben verschieben läßt (siehe Abb. 5.20b). Der Kolben trägt in einer Vertiefung ein leicht entzündliches Material. Wird der Kolben ruckartig in den Zylinder hineingetrieben, so tritt aufgrund der starken Kompression eine große Temperaturerhöhung ein, durch die das brennbare Material entzündet wird. Die erreichbare maximale Temperatur ist durch

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

und damit

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \quad (5.2.38)$$

gegeben. Bei einer Verdichtung von 1 : 15 und $T_1 = 293 \text{ K}$ erhält man $T_2 = 15^{0.4} \cdot 293 = 865 \text{ K}$. Weitere aus der Alltagserfahrung bekannte adiabatische Zustandsänderungen: (i) Erwärmen einer Fahrradpumpe durch fortgesetzte adiabatische Kompression. (ii) Nebelbildung aufgrund starker Abkühlung durch adiabatische Expansion z.B. beim Öffnen einer Mineralwasserflasche.

Der Joule-Thomson Prozeß – isenthalpischer Vorgang

Wir betrachten den in Abb. 5.21 gezeigten Versuchsaufbau. In einem Rohr mit geringer Wärmeleitfähigkeit sitzt in der Mitte ein Wattedropf, durch den mittels eines Stempels S_1 ein Gas unter konstantem Druck p_1 hindurchgepreßt wird. In dem Wattedropf tritt aufgrund von Reibungseffekten ein Druckverlust auf, so daß der Druck p_2 auf Stempel S_2 erniedrigt und das Volumen V_2 erhöht ist. Mit Hilfe von Thermometern kann die Temperatur T_1 und T_2 links und rechts des Wattedropfes genau gemessen werden. Wir starten den Versuch mit $V_2 = 0$ und beendigen ihn bei $V_1 = 0$. Bei dem durchgeführten Prozeß wird keine Wärme zugeführt, aber Arbeit geleistet, die den Wert $p_1 V_1 - p_2 V_2$ hat ($p_1 V_1$ wird auf der einen Seite hineingesteckt und $-p_2 V_2$ wird auf der anderen wiedergewonnen).

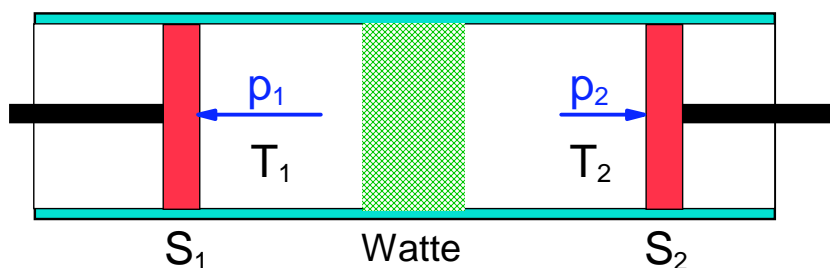


Abbildung 5.21: Der Joule-Thomson-Prozeß.

Der erste Hauptsatz liefert

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad , \quad (5.2.39)$$

woraus sich

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (5.2.40)$$

ergibt. Das heißt, bei dem durchgeführten Prozeß bleibt die Größe $U + pV$ konstant, die man als weitere Zustandsgröße, die *Enthalpie* H , definiert:

$$H = U + pV \quad . \quad (5.2.41)$$

Der **Joule-Thomson** Versuch ist dadurch ausgezeichnet, daß die Enthalpie H konstant bleibt, d.h. $H_1 = H_2$ oder $dH = 0$. Man einen solchen Prozeß *isenthalpisch*.

In der Praxis läßt man den oben beschriebenen Prozeß kontinuierlich ablaufen, indem man auf der einen Seite eine Druckpumpe verwendet, um p_1 zu etablieren, und auf der anderen eine Saugpumpe, um p_2 aufrechtzuerhalten. Man kann dann Gas kontinuierlich durch den Wattepfropf strömen lassen. In den Experimenten wurde gefunden, daß die bei einer Vergrößerung des Volumens von V_1 auf V_2 gefundene Temperaturänderung umso kleiner war, je näher das verwendete Gas einem idealen Gas kam. Man schloß daraus, daß sich für ein ideales Gas die Temperaturänderung Null ergeben würde. Da sich in diesem Fall aufgrund des **Boyle-Mariotteschen** Gesetzes ($p_1 V_1 = p_2 V_2 = const$) auch $dW = 0$ ergeben würde, d.h. es wird keine Arbeit zugeführt, folgt aus Gl.(5.2.40) $U_1 = U_2$. Dies ist aber das gleiche Ergebnis, das wir bereits aus dem **Gay-Lussacschen** Überströmversuch erhalten haben.²²

5.2.4 Reversible und irreversible Prozesse

Wir haben bei der Diskussion der Eigenschaften eines idealen Gases gelernt, daß der Zustand eines idealen Gases durch zwei der drei Zustandsvariablen p , V und T vollständig charakterisiert ist. Dies folgt

²²Bei realen Gasen ergibt sich allerdings eine Temperaturänderung bei Volumenänderung, da Arbeit gegen die intermolekularen Kräfte verrichtet werden muß. Es kann sowohl zu einer Temperaturerhöhung als auch -erniedrigung kommen, je nachdem, welchen Wert das Verhältnis der Arbeit des äußeren Druckes zur Arbeit gegen die Molekularkräfte einnimmt. Aufgrund des Temperaturerniedrigungseffektes entwickelten **Linde** und **Hampson** Maschinen zur Verflüssigung von Gasen.

sofort aus der allgemeinen Gasgleichung $pV = \nu RT$. Bei der bis jetzt geführten Diskussion haben wir allerdings immer stillschweigend vorausgesetzt, daß der Zustand eines Gases bei Zustandsänderungen zu jeder Zeit durch einen einheitlichen Druck und eine einheitliche Temperatur im ganzen Volumen gekennzeichnet ist. Dies ist im Prinzip nur dann erfüllt, wenn man Zustandsänderungen immer sehr langsam (quasistatisch) durchführt,²³ so daß das betrachtete System bei der Zustandsänderung immer einen Gleichgewichtszustand einnimmt. Nur in diesem Fall kann die Zustandsänderung durch Kurven im den oben diskutierten p, T -, V, T - oder p, V -Diagrammen beschrieben werden, da jeder Punkt auf diesen Kurven ja einen Gleichgewichtszustand beschreibt.

In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß eine Abfolge von Gleichgewichtszuständen, d.h. eine Kurve im Zustandsdiagramm, in unterschiedlichen Richtungen durchlaufen werden kann. Das heißt, eine solche Zustandsänderung ist umkehrbar oder *reversibel*. Von einem reversiblen Prozeß spricht man im allgemeinen dann, wenn eine Veränderung eines physikalischen Systems auf irgendeine Weise rückgängig gemacht werden kann, so daß keinerlei Veränderung im Vergleich zum Ausgangszustand bleibt. Reversibel sind vor allem

- Vorgänge der reinen Mechanik.

Jeder rein mechanische Vorgang (z.B. Pendelschwingung) ist reversibel, da man nur die Geschwindigkeit umzukehren braucht, damit der Prozeß rückwärts bis zum Ausgangszustand durchlaufen wird. Dabei ist nicht notwendig, daß der Hin- und Rückweg gleich sind. Wie in Kapitel 1 diskutiert wurde, ist dies nur dann erfüllt, wenn von Reibungseffekten abgesehen wird (reine Mechanik).

- Vorgänge der reinen Elektrodynamik und Optik.

Auch hier wird von Energieverlusten, die als Wärme auftreten, abgesehen.

- quasistatische Zustandsänderungen.²⁴

Für die praktische Realisierung von reversibel geführten Prozessen müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Zustandsänderung muß so langsam erfolgen, daß das betrachtete System genügend Zeit hat immer einen Gleichgewichtszustand einzunehmen.
- Beim Austausch von mechanischer Arbeit in Form von Volumenarbeit dürfen keine Beschleunigungen auftreten.
- der Austausch von Wärmeenergie darf nur zwischen Körpern mit verschwindend kleiner Temperaturdifferenz stattfinden.

Unter einem *irreversiblen* Prozeß versteht man dagegen einen Vorgang, der auf keinerlei Weise, egal welche Methoden und Apparate dabei auch angewendet werden, so rückgängig gemacht werden kann, daß keine Veränderung bezüglich des ursprünglichen Zustandes zurückbleibt. Zu den irreversiblen Prozessen gehört vor allem die Erzeugung von Wärme durch Reibung. Sinkt z.B. ein Körper in einer viskosen Flüssigkeit aufgrund seiner Schwerkraft nach unten, so entsteht aufgrund der Reibung Wärme. Wollte man diesen Vorgang rückgängig machen, so bräuhete man eine Maschinerie, die eine Abkühlung der

²³In diesem Fall ist innerer und äußerer Druck quasi identisch und die Temperatur des Wärmereservoirs unterscheidet sich kaum von derjenigen des aufnehmenden oder abgebenden Körpers.

²⁴Es ist zu beachten, daß ein quasistatischer Prozeß zwar immer ein reversibler Vorgang ist, ein reversibler Prozeß aber nicht unbedingt quasistatisch zu verlaufen hat.

Flüssigkeit und eine entsprechende Hebung des herabgesunkenen Körpers bewirkt. Eine solche Maschinerie wäre die Realisierung eines so genannten Perpetuum Mobile II. Art und existiert nicht. Ein irreversibler Prozeß ist auch der oben diskutierte **Gay-Lussacsche** Überströmversuch (adiabatische Ausdehnung eines Gases ins Vakuum).

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß bei den in unserer Natur ablaufenden Prozessen Reibung meistens nicht ausgeschlossen werden kann. Deshalb sind die in unserer Natur vorkommenden, von selbst ablaufenden Prozesse tatsächlich alle irreversibel. Reversibilität ist nur ein idealer Grenzfall, der nie auftritt. Trotzdem werden wir uns im nächsten Abschnitt mit einem idealen reversiblen Prozeß, dem **Carnotschen Kreisprozeß**²⁵ beschäftigen, da er eine Idealisierung der Vorgänge in thermodynamischen Maschinen (Dampfmaschine, Verbrennungsmotoren, etc.) darstellt.

5.2.5 Carnotscher Kreisprozeß

Der **Carnotsche** Kreisprozeß wurde von **Sadi Carnot** im Jahre 1842 erdacht, um die Arbeitsbedingungen von thermodynamischen Maschinen zu verstehen, insbesondere um festzustellen, wie ihre Leistung von der verwendeten Arbeitssubstanz (z.B. Gas, Wasserdampf, etc.) abhängt. Wir diskutieren den **Carnotschen** Kreisprozeß für ein ideales Gas, für das wir bereits alle notwendigen Daten aus Abschnitt 5.2.3 kennen. Wir haben dort gelernt, daß ein ideales Gas bei einer isothermen Expansion die Wärmemenge ΔQ aufnimmt und mechanische Arbeit in Form von Volumenarbeit abgibt, während die Arbeitsabgabe bei einer adiabatischen Expansion mit einer Verringerung der inneren Energie verbunden ist. Es stellt sich dann die wichtige Frage, ob sich eine Maschine konstruieren läßt, die nicht nur bei einer einmaligen Zustandsänderung, sondern über beliebig lange Zeit hinweg Wärmeenergie in mechanische Energie überführt.

Eine solche Maschine läßt sich nur dann konstruieren, wenn das Arbeitsmedium (ideale Gas) eine Folge von Zustandsänderungen durchläuft, so daß es wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt. Dann kann der ganze Zyklus periodisch durchlaufen werden. Das heißt, eine Wärmekraftmaschine kann nur so konstruiert werden, daß es sich um eine periodisch arbeitende Maschine handelt, bei der ein *Kreisprozeß* zyklisch durchlaufen. Bei jeder Periode wird dem Arbeitsmedium die Wärmemenge ΔQ zugeführt, die dann mindestens teilweise wieder in Form von mechanischer Arbeit $-\Delta W$ abgegeben wird. Die innere Energie des Mediums muß über eine Periode gemittelt konstant sein, da das Arbeitsmedium sich nach einem kompletten Zyklus wieder in seinem Ausgangszustand befindet.

Man kann nun den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine wie folgt definieren:

$$\eta = \frac{\text{abgegebene Arbeit}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q} \quad . \quad (5.2.42)$$

Wegen der Gültigkeit des 1. Hauptsatzes der Wärmelehre muß

$$\eta \leq 1 \quad (5.2.43)$$

gelten.

Man erhält eine idealisierte Wärmekraftmaschine, wenn man als Arbeitsmedium ein ideales verwendet, das eine Folge von vier reversiblen Zustandsänderungen durchläuft. Hierbei soll die umgesetzte mechanische Arbeit ΔW entweder nur mit der Änderung der Wärmemenge ΔQ (isotherme Zustandsänderung)

²⁵**Sadi Carnot**: 1796 - 1832. Der nach ihm benannte Kreisprozeß wurde von Carnot bereits im Alter von 28 Jahren in Jahre 1824 diskutiert.

oder mit der Änderung der inneren Energie ΔU (adiabatische Zustandänderung) verknüpft sein. Auf eine isotherme und eine adiabatische Expansion folgt eine isotherme und adiabatische Kompression (Carnotscher Kreisprozeß).

Die einzelnen Teilschritte des **Carnotschen** Kreisprozesses sollen anhand des in Abb. 5.22 gezeigten pV -Diagrammes näher erläutert werden.

Wir starten an Punkt 1, an dem das ideale Gas die Temperatur T_1 , den Druck p_1 und das Volumen V_1 besitzen soll. Wir führen dann eine *isotherme Expansion* durch, d.h. der Druck des Gases wird erniedrigt, wobei die Temperatur des Gases durch Ankoppeln an ein Wärmereservoir konstant gehalten wird. Im Zustandsdiagramm gelangen wir dabei von Punkt 1 nach Punkt 2. Das Gas weist hier also dieselbe Temperatur ($T_1 = T_2$) auf, aber einen kleineren Druck ($p_2 < p_1$) und ein größeres Volumen ($V_2 > V_1$). Um die Temperatur bei dem durchgeführten Prozeß konstant halten zu können, mußte die Wärmemenge $\Delta Q > 0$ zugeführt werden.²⁶ Das Gas verrichtete gleichzeitig die Volumenarbeit $\Delta W < 0$, während die nur von der Temperatur abhängige innere Energie konstant bleibt. Damit lautet der 1. Hauptsatz

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = \int_1^2 p dV = \nu R T_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (5.2.44)$$

Wir betrachten jetzt den Prozeß, der von Punkt 2 zu Punkt 3 führt. Hierbei handelt es sich um eine *adiabatische Expansion*, d.h. das Gas wird unter völliger Abkopplung vom Wärmereservoir expandiert. Dabei kühlt sich das Gas von T_1 auf T_2 ab. Da bei dem adiabatischen Prozeß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet ($\Delta Q = 0$), geht die vom Gas verrichtete Volumenarbeit $\Delta W_a < 0$ voll zu Lasten der inneren Energie $\Delta U_a < 0$. Auf der Adiabate ist $\Delta Q = 0$ und der 1. Hauptsatz führt zu

$$dU_a = \nu C_V dT = -p dV = dW_a . \quad (5.2.45)$$

Durch Integration erhält man dann für die nach außen abgegebene Arbeit

$$\Delta W_a = \nu C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \nu C_V (T_2 - T_1) . \quad (5.2.46)$$

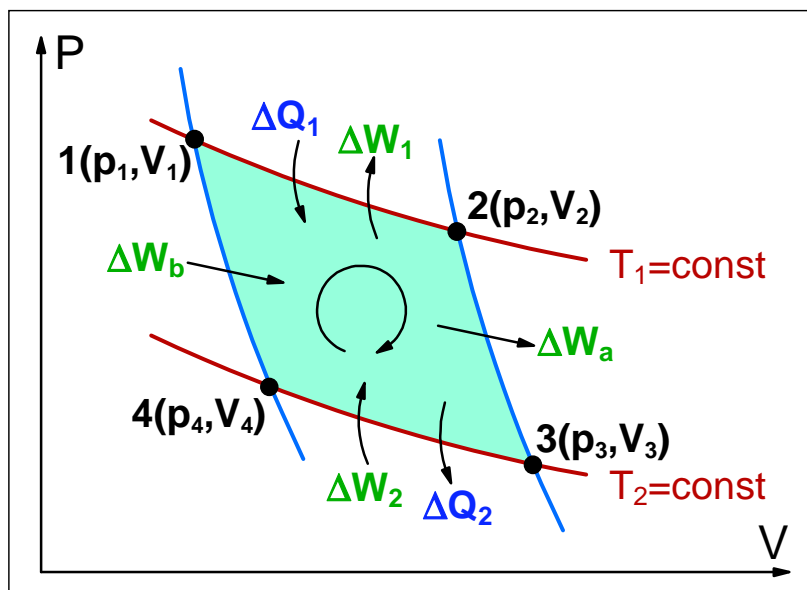
Da $T_1 > T_2$ ist $\Delta W_a < 0$ (Arbeit wird vom Arbeitsmedium abgegeben).

Von Punkt 3 nach Punkt 4 erfolgt eine *isotherme Kompression*. Das Gas wird also unter Ankopplung an ein Wärmereservoir der Temperatur T_2 vom Druck p_3 auf den Druck p_4 komprimiert, wodurch sich das Volumen von V_3 auf V_4 verringert. Aufgrund der zugeführten Arbeit $\Delta W_2 > 0$ wird die Wärmemenge $\Delta Q_2 < 0$ frei. Auf der zweiten Isotherme ist wieder $\Delta U = 0$ und es gilt wie oben

$$\Delta Q_2 = -\Delta W_2 = \int_3^4 p dV = \nu R T_2 \int_3^4 \frac{dV}{V} = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} . \quad (5.2.47)$$

Wir betrachten schließlich das letzte Wegstück von Punkt 4 nach Punkt 1, auf dem eine adiabatische Kompression des Gases durchgeführt wird. Das Gas wird vom Druck p_4 auf p_1 komprimiert, das Volumen verringert sich dabei von V_4 auf V_1 . Die von außen zugeführte Arbeit $\Delta W_b > 0$ geht dabei

²⁶Zugeführte Wärmemengen werden in Abb. 5.22 als Pfeile in die getönte Fläche hinein, abgegebene als Pfeile aus dieser Fläche heraus gekennzeichnet. Ebenso wird die vom Gas verrichtete Volumenarbeit als Pfeil nach außen und die vom Gas aufgenommene Arbeit als Pfeil nach innen gekennzeichnet.

Abbildung 5.22: Der **Carnot**-Prozeß im pV -Diagramm.

ausschließlich in die innere Energie $\Delta U_b > 0$ und bringt diese insgesamt wieder auf ihren Ausgangswert. Analog zu oben erhält man

$$\Delta W_b = \nu C_V \int_{T_2}^{T_1} dT = \nu C_V (T_1 - T_2) \quad . \quad (5.2.48)$$

Im Gegensatz zur adiabatischen Expansion ist hier $\Delta W_b > 0$ (Arbeit wird vom Arbeitsmedium aufgenommen).

Da $U = U(T)$ muß die Abnahme der inneren Energie bei der adiabatischen Expansion bei der adiabatischen Kompression wieder vollkommen wettgemacht werden. Aufgrund von Gl.(5.2.45), (5.2.46) und (5.2.48) muß deshalb $\Delta W_a = -\Delta W_b$ gelten. Die insgesamt bei dem gesamten Kreisprozeß abgegebene Arbeit ist damit

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_a + \Delta W_2 + \Delta W_b = \Delta W_1 + \Delta W_2 \quad . \quad (5.2.49)$$

Mit Gl.(5.2.44) und (5.2.47) folgt dann weiter²⁷

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_2) \quad . \quad (5.2.50)$$

Mit den bisherigen Betrachtungen ergibt sich der Wirkungsgrad der idealisierten Wärmekraftmaschine zu

²⁷Die Integrale $\int_i^j p dV$ stellen geometrisch die Flächen unter der jeweiligen Kurve im pV -Diagramm dar. Deshalb ist die gesamte abgegebene Arbeit $\Delta W = -\oint p dV$ die Summe aller vier Teilarbeiten beim Durchlaufen eines Kreisprozesses. Unter Berücksichtigung des Vorzeichens der verschiedenen Teilbeiträge ergibt sich, daß $\oint p dV$ gerade durch die Fläche der geschlossenen Kurve im pV -Diagramm gegeben ist (getönte Fläche in Abb. 5.22).

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad (5.2.51)$$

Hierbei muß berücksichtigt werden, daß $\Delta Q_2 < 0$ ist. Unter Benutzung der obigen Beziehungen folgt daraus

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{T_1 \ln(V_2/V_1) - T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (5.2.52)$$

Die in diesem Ausdruck enthaltenen Volumenverhältnisse lassen sich noch mit Hilfe der **Poissonschen** Gleichung $TV^{\kappa-1} = \text{const}$ eliminieren. Auf der ersten Adiabaten von 2 nach 3 gilt $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$, auf der zweiten Adiabate von 4 nach 1 gilt entsprechend $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$. Durch Division dieser beiden Ausdrücke ergibt sich

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (5.2.53)$$

Damit erhält man für den Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1 \quad (5.2.54)$$

Das Gleichheitszeichen gilt dabei nur für eine reversible Führung des **Carnot**-Prozesses, weshalb der Index "rev" verwendet wurde.

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ist umso größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Wärmereservoirien ist, an die bei den isothermen Prozessen angekoppelt wird. Das Maximum des Wirkungsgrades $\eta_{\text{rev}} \rightarrow 1$ erhält man für $T_2 \rightarrow 0$. Eine graphische Darstellung des Wirkungsgrades ist in Abb. 5.23 gegeben.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß der reversible **Carnotsche** Kreisprozeß ein Idealprozeß ist, der, selbst wenn man in realisieren könnte, in der Praxis unbrauchbar wäre. Zu eine reversiblen Führung des Kreisprozesses braucht man unendlich lange Zeit. Eine irreversible Führung des **Carnot**-Prozesses liegt dann vor, wenn man eine endliche Temperaturdifferenz zwischen dem Arbeitsgas und den Wärmereservoirien und eine endliche Druckdifferenz zwischen dem Gasdruck und dem äußeren Druck vorliegt. Gerade solche Bedingungen sind für praktische Maschinen essentiell, um mit endlicher Geschwindigkeit arbeiten zu können. In der Praxis wird also der ideale Wirkungsgrad nie erreicht. Für eine irreversible Führung des Prozesses gilt immer $\eta < \eta_{\text{rev}}$. Daraus kann man folgern, daß es mit einer periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschine nicht möglich ist, eine Wärmemenge ΔQ vollständig in eine mechanische Arbeit ΔW umzuwandeln.²⁸

Eichung der thermodynamischen Temperaturskala durch Messung des Wirkungsgrades η_{rev} :

Nach Gl.(5.2.54) gilt $\eta_{\text{rev}} = \Delta T/T_1$. Hierbei ist die Temperaturdifferenz ΔT unabhängig vom absoluten Nullpunkt der Temperaturskala. Durch Messung von η_{rev} kann man deshalb die absolute, thermodynamische Temperaturskala eichen.

²⁸Eine Niederdruckdampfmaschine ($T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$) hat einen maximalen Wirkungsgrad $\eta_{\text{rev}} = 0.25$. In Wirklichkeit wird $\eta \simeq 0.15$ erreicht. Eine Hochdruckdampfmaschine ($p_{\text{Dampf}} \simeq 75 \text{ bar}$) hat bei $T_1 = 500 \text{ K}$ und $T_2 = 300 \text{ K}$ hat einen maximalen Wirkungsgrad $\eta_{\text{rev}} = 0.4$. In Wirklichkeit wird nur $\eta \simeq 0.35$ erreicht.

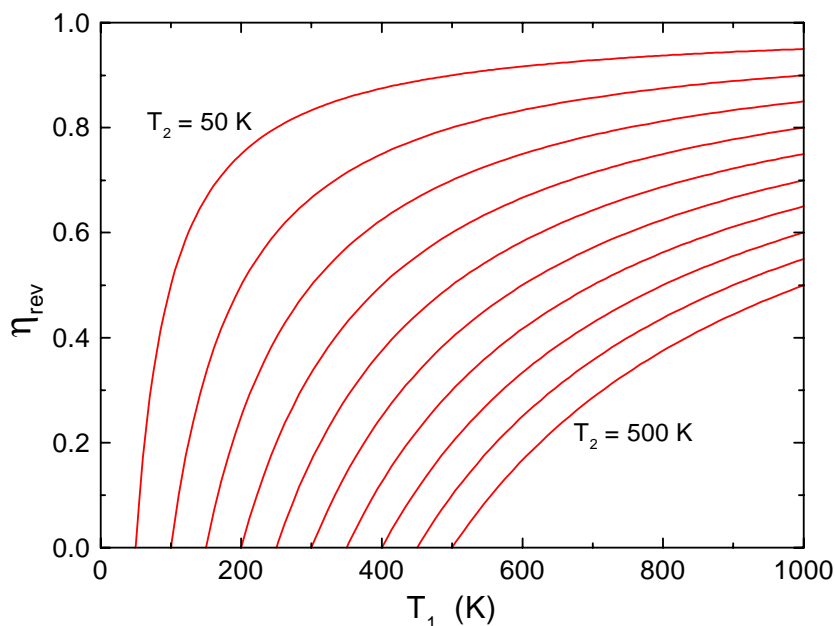


Abbildung 5.23: Der Wirkungsgrad des reversibel geführten Carnotprozesses als Funktion von $T_1 - T_2$ für verschiedene T_2 .

Umkehrung des Carnotschen Kreisprozesses

Da der ideale **Carnotsche** Kreisprozeß reversibel geführt wird, kann man ihn auch in umgekehrter Richtung, wie wir dies oben diskutiert haben, laufen lassen. Man spricht dann von *inversen Carnotschen Kreisprozeß* (die Pfeile in Abb. 5.22 müssen dann alle umgedreht werden). Dabei wird eine Wärmemenge ΔQ_2 vom “unteren” Reservoir der Temperatur T_2 aufgenommen und eine größere ΔQ_1 an das “obere” Reservoir mit der Temperatur T_1 abgegeben. Gleichzeitig wird von außen eine der Differenz der Wärmemengen äquivalente Arbeit $\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$ zugeführt. Eine entsprechende Maschine bezeichnet man als *Wärmepumpe* bzw. als *Kältemaschine*.

Entsprechend dem Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine (vergleiche (5.2.42)) führt man den *Pumpfaktor* h einer Wärmepumpe ein:

$$h = \frac{\text{abgegebene Wärme bei } T = T_1}{\text{zugeführte Arbeit}} = \frac{-\Delta Q_1}{\Delta W} . \quad (5.2.55)$$

Für eine Wärmepumpe, die einen reversiblen **Carnot**-Prozeß durchläuft, ergibt sich

$$h_{\text{rev}} = \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \geq 1 . \quad (5.2.56)$$

Man erkennt, daß der Pumpfaktor umso größer ist, je kleiner die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ ist. Eine graphische Darstellung ist in Abb. 5.24a gegeben. Die Tatsache, daß Pumpfaktoren größer als eins erzielt werden, ist natürlich kein Verstoß gegen den 1. Hauptsatz, denn wie bei der Wärmekraftmaschine ist auch hier die Summe aller Wärmeenergien gleich der mechanischen Arbeit.²⁹

²⁹Will man z.B. einem See mit einer Wassertemperatur $T_2 = 300$ K Wärme entziehen und diese bei einer Temperatur von $T_1 = 340$ K (z.B. Warmwasserversorgung eines Hauses) wieder abgeben, so erreicht man bei diesem Prozeß den Wirkungsgrad $h_{\text{rev}} = 8.5$. Dieser hohe Wirkungsgrad zeigt, daß man mit Wärmepumpen sehr effektiv (d.h. mit geringem Einsatz von mechanischer Arbeit) Wärme einem Wärmereservoir entziehen kann, um diese z.B. im Haushalt zu verwenden.

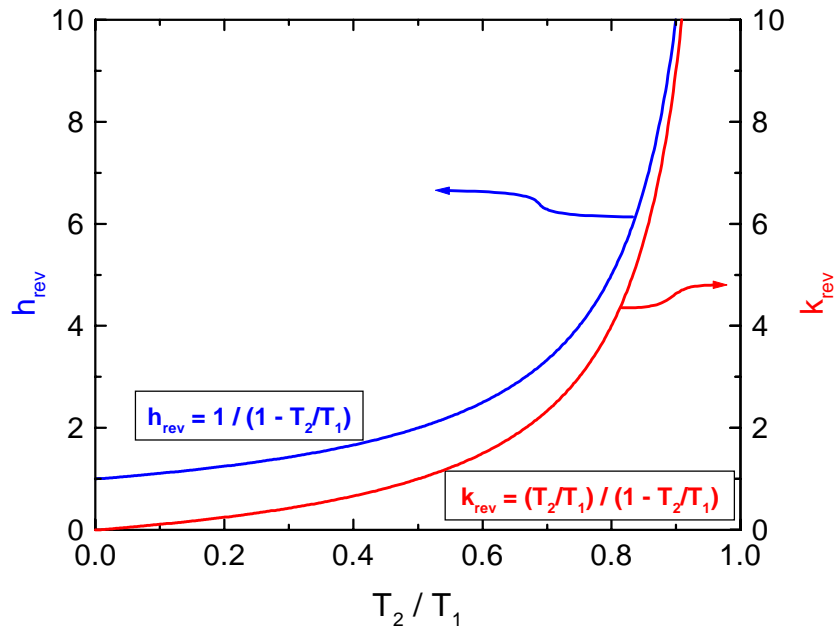


Abbildung 5.24: Pumpfaktor und Kühlfaktor einer Wärmepumpe bzw. Kältemaschine als Funktion von T_2/T_1 .

Der *Kühlfaktor* k_{rev} einer Kältemaschine ist analog definiert als das Verhältnis der dem kälteren Reservoir entzogenen Wärme (entspricht dem Arbeitsgas zugeführten Wärme) zur aufgewandten Arbeit:

$$k = \frac{\text{zugeführte Wärme bei } T = T_2}{\text{zugeführte Arbeit}} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} . \quad (5.2.57)$$

Bei reversibler Prozeßführung ergibt sich damit

$$k_{\text{rev}} = h_{\text{rev}} - 1 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \geq 0 . \quad (5.2.58)$$

Auch der Kühlfaktor ist umso größer, je kleiner die Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ ist (siehe Abb. 5.24b).

5.2.6 Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre

Für den Wirkungsgrad eines reversiblen **Carnot**-Prozesses mit einem idealen Gas als Arbeitssubstanz gilt nach Gl.(5.2.51) und (5.2.54)

$$\begin{aligned} \eta_{\text{rev}} &= \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \text{oder} \quad \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} + \frac{T_2}{T_1} &= 0 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} . \end{aligned} \quad (5.2.59)$$

Die Größe $\Delta Q/T$, die in Gl.(5.2.59) auftritt, nennt man die *reduzierte Wärmemenge*.

Man nutzt nun aus, daß sich ein beliebiger Kreisprozeß in eine Vielzahl von kleinen **Carnot**-Prozessen zerlegen läßt, deren Isothermen und Adiabaten beliebig geringe Abstände aufweisen (siehe hierzu Abb. 5.25). Im Innern des beliebigen Kreisprozesses heben sich dabei die Zustandsänderungen der kleinen **Carnot**-Prozesse gegenseitig auf, da jede Teilkurve paarweise in entgegengesetzter Richtung durchlaufen wird. Es bleibt dann lediglich die Randkurve des beliebigen Kreisprozesses übrig.

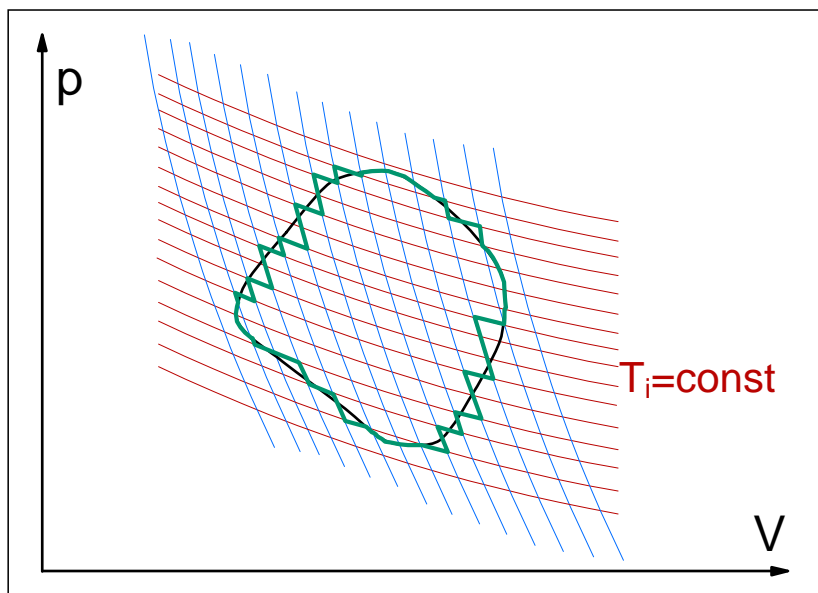


Abbildung 5.25: Zurückführen eines beliebigen Kreisprozesses auf mehrere Carnot-Prozesse.

Damit gilt allgemein für einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß mit einer beliebigen Arbeitssubstanz und beliebig vielen Wärmereservoiriren

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right) = 0 \quad . \quad (5.2.60)$$

Werden die Wärmemengen infinitesimal klein, so kann man zu einer Integration übergehen und erhält

$$\oint_{\text{rev}} \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0 \quad , \quad (5.2.61)$$

wobei der Kreis beim Integral andeuten soll, daß sich die Integration über den ganzen Kreisprozeß erstrecken muß. Für einen beliebigen Kreisprozeß, der auch irreversible Prozesse enthalten kann, gilt

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right) \leq 0 \quad , \quad (5.2.62)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur bei vollkommen reversibler Prozeßführung gilt. Mit den Aussagen von Gl.(5.2.61) und (5.2.61a) könnte jetzt der 2. Hauptsatz der Wärmelehre formuliert werden. Wir werden dies an dieser Stelle jedoch nicht tun und erst den Begriff der Entropie einführen.

Entropie

Wir diskutieren jetzt für einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß mit einem idealen Gas den Teilprozeß von einem Punkt A zu einem Punkt B (siehe Abb. 5.26), um zu zeigen, daß bei einem zwischen diesen Punkten reversibel geführten Prozeß die reduzierte Wärmemenge unabhängig vom gewählten Weg im Zustandsdiagramm ist.

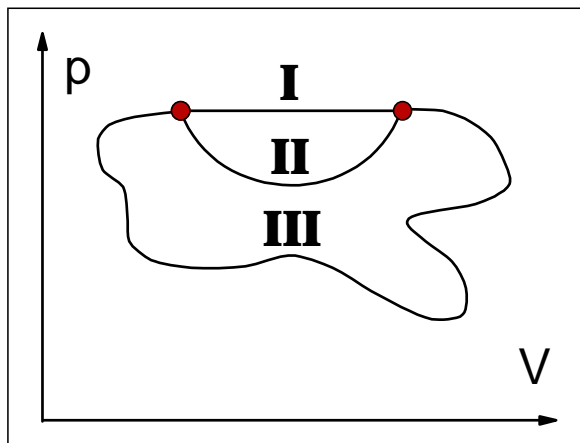


Abbildung 5.26: Änderung des Zustandes eines idealen Gases von Zustand A nach Zustand B entlang verschiedener Wege.

Aufgrund von Gl.(5.2.60) gilt für die reduzierten Wärmemengen beim Übergang von A nach B

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_I - \sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{II} = 0 \quad (5.2.63)$$

oder

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_I = \sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{II} \quad (5.2.64)$$

Dasselbe läßt sich für beliebige weitere Wege zeigen. Daraus kann gefolgert werden, daß bei einem zwischen zwei Punkten reversibel geführten Prozeß die reduzierte Wärmemenge in der Tat unabhängig vom gewählten Weg ist. Man kann damit jedem Punkt Z im pV -Phasendiagramm eine Größe S_Z zuordnen, so daß sich beim Übergang vom $Z = A$ nach $Z = B$ die reduzierte Wärmemenge als Differenz von S_A und S_B darstellen läßt:³⁰

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} = S_B - S_A = \Delta S_{A \rightarrow B} \quad (5.2.65)$$

Die Größe S heißt *Entropie* des Zustandes. Sie ist eine für das System charakteristische Zustandsgröße genauso wie die innere Energie U . Mit dieser neuen Größe läßt sich die Aussage, daß bei einem reversibel geführten Kreisprozeß mit einem idealen Gas die Summe der reduzierten Wärmemengen verschwindet, wie folgt formulieren:

³⁰Dies ist völlig analog zur Definition der Arbeit in einem konservativen Kraftfeld als Differenz zweier potentieller Energien.

$$\begin{array}{l} \Delta S_{\text{rev},\odot} = \oint dS = \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \\ \text{oder} \quad S = \text{const} . \end{array} \quad (5.2.66)$$

Das heißt, bei einem reversiblen Kreisprozeß mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium bleibt die Entropie des Arbeitsgases konstant.

Wir betrachten jetzt nur einen Teilprozeß des **Carnotschen** Kreisprozesses und zwar die isotherme Expansion. Die dem Gas dabei vom äußeren Wärmebad zugeführte Wärmemenge ΔQ geht in Volumenarbeit über, d.h. $\Delta Q = p\Delta V = -\Delta W$. Bei diesem Teilprozeß ist die Entropieänderung ungleich Null, da das Gas Wärme aufnimmt. Es gilt

$$\Delta S_{\text{rev}}(\text{Gas}) = \frac{\Delta Q}{T} > 0 . \quad (5.2.67)$$

Die Wärmemenge ΔQ wird aber gleichzeitig dem Wärmebad entzogen, so daß für dieses gilt

$$\Delta S_{\text{rev}}(\text{Bad}) = -\frac{\Delta Q}{T} < 0 . \quad (5.2.68)$$

Es gilt somit insgesamt

$$\Delta S_{\text{rev}} = \Delta S_{\text{rev}}(\text{Gas}) + \Delta S_{\text{rev}}(\text{Bad}) = 0 . \quad (5.2.69)$$

Man erhält somit das wichtige Ergebnis, daß *für ein abgeschlossenes System bei einer reversiblen Zustandsänderung mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium die Entropie konstant ist.*

Wir betrachten jetzt eine isotherme Expansion, die irreversibel ablaufen soll. Dazu soll einfach eine Zwischenwand aus einem Gasgefäß entfernt werden und damit das Gasvolumen von V_A auf V_B vergrößert werden. Das Gas, das im Zustand A nur das Volumen V_A einnimmt, wird nach kurzer Zeit in Zustand B das gesamte verfügbare Volumen einnehmen (vergleiche **Gay-Lussacscher** Überströmversuch, Abschnitt 5.2.3). Dieser Prozeß läuft von selbst nur in Richtung von Zustand A nach Zustand B ab, wobei die Zwischenzustände keine Gleichgewichtszustände sind. Die Zustandsänderung ist also nicht reversibel. Da der Endzustand B des Arbeitsgases ununterscheidbar ist vom Endzustand B einer reversibel geführten Expansion, gilt auch hier

$$\Delta S(\text{Gas}) > 0 . \quad (5.2.70)$$

Dem Außenraum wird beim Überströmen aber keine Wärmemenge entzogen, da das Überströmen des Gases bei völliger Wärmeisolation nach außen erfolgt. Es gilt also $\Delta S(\text{Bad}) = 0$. Die gesamte Entropieänderung des irreversiblen Prozesses ist dann

$$\Delta S_{\text{irrev}} = \Delta S(\text{Gas}) + \Delta S(\text{Bad}) > 0 . \quad (5.2.71)$$

In einem abgeschlossenen System kann also die Entropie bei einer irreversiblen Zustandsänderung stets nur zunehmen: *Prinzip der Vermehrung der Entropie.*

2. Hauptsatz

Alle bisherigen Betrachtungen wurden für ein ideales Gas als Arbeitsmedium gemacht. Die Erweiterung der gewonnenen Aussagen auf beliebige Arbeitsmedien beinhaltet der 2. *Hauptsatz der Wärmelehre*:

Bei einem reversiblen Kreisprozeß bleibt für jedes Arbeitsmedium die Entropie konstant. Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann niemals abnehmen. Sie nimmt bei allen natürlichen, mit endlicher Geschwindigkeit ablaufenden Prozessen zu. Nur im Grenzfall unendlich langsam verlaufender reversibler Prozesse bleibt sie konstant.

Der 2. Hauptsatz ist ebenso wie der erste Hauptsatz der Wärmelehre ein Erfahrungssatz. Das Prinzip der Vermehrung der Entropie schaltet von dem nach dem Energiesatz erlaubten Prozessen alle diejenigen aus, die mit einer Abnahme der Entropie verbunden sind. Das Entropieprinzip bestimmt die Richtung der Vorgänge.

Beispiele zum 2. Hauptsatz:

1. Bringt man zwei Körper mit Temperatur T_1 und T_2 in thermischen Kontakt, so gleichen sie ihre Temperatur stets an. Nach dem Energiesatz wäre auch erlaubt, daß sich ein Körper abkühlt und der andere erwärmt. Dies würde aber zu einer Erhöhung der Entropie führen und ist somit nach dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre verboten.
2. Zwei verschiedene, in getrennten Behältern befindliche Gase durchmischen sich nach Wegnahme der Trennwand vollständig aufgrund der Diffusion. Eine selbständige Entmischung, obwohl nach dem Energiesatz nicht verboten, wird nie beobachtet. Eine solche Entmischung würde zu einer Erhöhung der Entropie (siehe nächster Abschnitt) führen und damit dem 2. Hauptsatz widersprechen.

Entropie und Wahrscheinlichkeit

Die in einem Gas ablaufenden mikroskopischen Prozesse unterliegen alle der **Newtonschen** Mechanik, d.h. die in einem Gas ablaufenden rein mechanischen Elementarprozesse sind ihrer Natur nach alle reversibel. Es stellt sich somit die Frage, wie man irreversible Vorgänge eines Ensembles von Teilchen mit den reversiblen Prozesse der einzelnen Teilchen in Einklang bringen kann. Die Beantwortung dieser Frage hängt mit der Tatsache zusammen, daß zur theoretischen Beschreibung von Gasen neben den Gesetzen der Mechanik noch Wahrscheinlichkeitsaussagen über das Verhalten einer sehr großen Zahl von Teilchen benötigt werden, da man über die Bewegung eines einzelnen Teilchens keine Angaben machen kann. Deshalb sind die Aussagen der entsprechenden kinetischen Theorien nicht Behauptungen über zwangsläufig eintretende Ereignisse, sondern nur über wahrscheinlich vor sich gehende. Ist diese Anschauung richtig, so dürfen die Aussagen des 2. Hauptsatzes nur als Wahrscheinlichkeitsaussagen gewertet werden (eine genaue Diskussion erfolgt in den Vorlesungen zur Statistischen Mechanik).

Um den Begriff Entropie mit Wahrscheinlichkeitsaussagen in Zusammenhang zu bringen, machen wir folgendes Gedankenexperiment: Wir betrachten einen Gasbehälter mit Volumen V_1 , das wir uns in x gleiche Teile mit Volumen V_2 aufgeteilt denken. Es gilt also $V_1 = xV_2$. In dem Behälter befinde sich zunächst nur ein Gasmolekül. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das Gasmolekül in einem bestimmten Teilvolumen V_2 zu finden, genau $1/x$. Befinden sich zwei Gasmoleküle im Gesamtvolumen, so ist

die Wahrscheinlichkeit, beide gleichzeitig in einem Teilvolumen anzutreffen, genau $(1/x)^2$. Nun soll der Gasbehälter ν Mole eines Gases, also νN_A Gasmoleküle enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, alle Gasmoleküle in einem Teilvolumen gleichzeitig anzutreffen, ist dann

$$w = \left(\frac{1}{x}\right)^{\nu N_A} . \quad (5.2.72)$$

Der Kehrwert dieses Ausdrucks

$$W = \frac{1}{w} = x^{\nu N_A} \quad (5.2.73)$$

wird als *thermodynamische Wahrscheinlichkeit* bezeichnet. W kann alle Wert oberhalb von 1 annehmen, während w nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Da ferner die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich alle Moleküle im Gesamtvolumen V_1 befinden gleich 1 ist, stellt W das Verhältnis zweier Wahrscheinlichkeiten dar. W gibt an, um wieviel wahrscheinlicher alle Moleküle gleichzeitig im Gesamtvolumen V_1 statt im Teilvolumen V_2 anzutreffen sind. Bildet man jetzt noch den Logarithmus von W , so erhält man mit $x = V_1/V_2$ und $N_A = R/k_B$

$$k_B \ln W = \nu R \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right) , \quad (5.2.74)$$

wobei k_B die bereits oben eingeführte **Boltzmann**-Konstante ist. Wie im folgenden kurz gezeigt werden soll, steht aber auf der rechten Seite dieser Gleichung nichts anderes als die Entropiedifferenz ΔS , die auftritt, wenn sich ein ideales Gas vom Volumen V_2 auf das Volumen V_1 ausdehnt (wie es z.B. bei **Gay-Lussacschen** Überströmversuch der Fall war). Dabei bleibt bekanntlich die Temperatur T der gesamten Anordnung konstant (vergleiche Abschnitt 5.2.3). Für infinitesimale Änderungen der Entropie kann man schreiben

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + pdV}{T} , \quad (5.2.75)$$

Für ein ideales Gas gilt ferner $p = \nu RT/V$ und $dU = C_{\text{mol},V} dT$, so daß man den Ausdruck

$$dS = \frac{C_{\text{mol},V} dT + \frac{\nu RT}{V} dV}{T} = \nu C_{\text{mol},V} \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (5.2.76)$$

erhält. Durch Integration erhält man dann

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \nu C_{\text{mol},V} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = \nu C_{\text{mol},V} \ln \frac{T_1}{T_2} + \nu R \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5.2.77)$$

Da die Temperatur konstant bleibt, ergibt sich

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5.2.78)$$

und damit durch Vergleich mit Gl.(5.2.75)

$$\Delta S = k_B \ln W \quad . \quad (5.2.79)$$

Diese fundamentale Beziehung, die hier nur mit Hilfe eines speziellen Beispiels abgeleitet wurde, gilt allgemein und wurde von **Boltzmann** gefunden. Die Entropie eines Zustandes ist demnach proportional dem Logarithmus seiner thermodynamischen Wahrscheinlichkeit. Der Satz vom Wachstum der Entropie ist danach identisch mit dem Satz, daß ein System bei allen von selbst eintretenden Prozessen sich so ändert, daß es von einem unwahrscheinlicheren zu einem wahrscheinlicheren Zustand übergeht. Der wahrscheinlichere Zustand ist dabei immer derjenige geringerer Ordnung. Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre ist demnach ein Wahrscheinlichkeitssatz im Gegensatz zum 1. Hauptsatz, dem Energieprinzip. Während der Begriff Energie selbst für ein einzelnes Teilchen einen wohldefinierten Sinn macht, kann von der Entropie nur dann gesprochen werden, wenn eine Gesamtheit von Teilchen statistisch betrachtet wird.

Eine Erhöhung der Entropie und damit der Unordnung eines Systems ist nur durch eine Wärmezufuhr möglich. Dies kommt in der Proportionalität $dS \propto dQ$ zum Ausdruck. Bei tiefen Temperaturen genügt ein kleines dQ um einen bestimmten Grad der Unordnung herbeizuführen. Bei hohen Temperaturen ist ein großes dQ notwendig. Dies kommt in der Proportionalität $dS \propto 1/T$ zum Ausdruck.

5.3 Phasenumwandlungen und Lösungen

Unter einer Phase versteht man einen Teil eines Systems, der bis in den molekularen Bereich physikalisch homogen aufgebaut ist. Auch homogene Mischungen verschiedener chemischer Stoffe bilden deshalb eine einzige Phase, eine sogenannte Mischphase, obwohl die chemische Zusammensetzung nicht einheitlich ist (z.B. Kochsalzlösung). Phasen sind also keine inhomogen aufgebauten Mehrstoffgemische. Allerdings treten in einer Phase eines homogenen Stoffes immer Verunreinigungen auf, da sich Stoffe nicht in beliebiger Reinheit herstellen lassen.

In jedem System kann es nur eine einzige gasförmige Phase geben, da Gase bis in den molekularen Bereich vollkommen mischbar und daher homogen sind. Unter den Flüssigkeiten gibt es mischbare und nicht mischbare Kombinationen. Unmischbare Flüssigkeiten bilden zwei getrennte Phasen. Bei Festkörpern ist die Kristallstruktur das Kriterium, ob diese aus einer oder mehreren Phasen bestehen.

5.3.1 Änderung des Aggregatzustandes

Allgemeines über die Änderung des Aggregatzustandes

Jede Substanz kann in verschiedenen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) vorliegen. Wie in Abb. 5.27 gezeigt ist, erhält man bei bestimmten Temperaturen Phasenübergänge zwischen den einzelnen Aggregatzuständen. In Abb. 5.27 ist ein System fest-flüssig-gasförmig gezeigt. Es gibt aber auch Systeme, für die zwei unterschiedliche feste Phasen (z.B. mit unterschiedlicher Kristallstruktur vorliegen), zwischen denen bei einer bestimmten Temperatur ein Phasenübergang stattfindet.

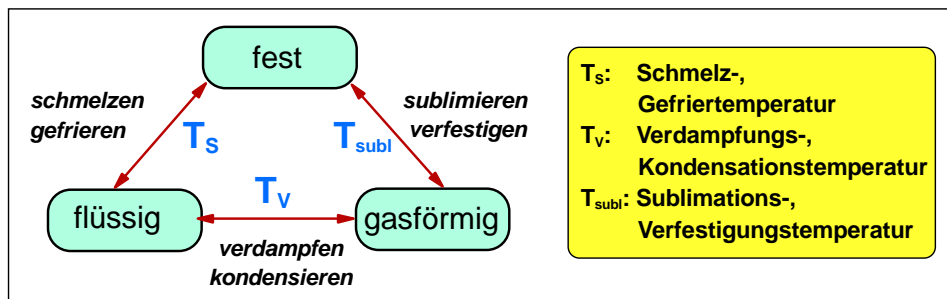


Abbildung 5.27: Phasenübergänge in einem System fest-flüssig-gasförmig.

Führt man z.B. einem chemisch einheitlichen, festen Körper Wärme zu, so erhöht sich seine Temperatur. Das kann man aus dem 1. Hauptsatz $dQ = dU + pdV$ ersehen. Da die Volumenänderung fester Körper bei Temperaturänderung sehr klein ist, kann man meistens die Ausdehnungsarbeit pdV vernachlässigen. Für die Änderung der inneren Energie kann man dann $dU = \nu C_{\text{mol,p}} dT$ schreiben und erhält

$$dQ = \nu C_{\text{mol,p}} dT \quad . \quad (5.3.1)$$

Man sieht, daß der Körper sich durch Zuführen der Wärmemenge dQ um dT erwärmt. Die Temperatur eines festen Körpers läßt sich aber nicht beliebig erhöhen. Je nach Stoff ändert sich bei einer bestimmten Temperatur der Aggregatzustand des Körpers: er wird flüssig oder geht in den gasförmigen Zustand über.

In Abb. 5.28 ist der Verlauf der Temperatur bei Erwärmung von 1 g Eis gegen die zugeführte Wärmemenge im Bereich zwischen -30°C und 120°C für Normaldruck gezeigt. Beginnend bei $T_0 =$

-30°C verläuft die $T(\Delta Q)$ -Kurve zunächst linear. Dies ist anschaulich klar, da die Integration von Gl.(5.3.1)

$$\Delta Q = m c_{p,\text{Eis}} (T - T_0) = m c_{p,\text{Eis}} \Delta T \quad (5.3.2)$$

liefert. Dasselbe gilt für die anderen Kurvenstücke mit Ausnahme der Horizontalen, für die man schreiben kann

$$\begin{aligned} \Delta Q &= m c_{p,\text{Fl.}} (T - T_{\text{Schmelz}}) = m c_{p,\text{Fl.}} \Delta T \\ \text{und} \quad \Delta Q &= m c_{p,\text{Gas}} (T - T_{\text{Siede}}) = m c_{p,\text{Gas}} \Delta T \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

Die unterschiedliche Steigung der drei Geraden wird durch die unterschiedliche Wärmekapazität der festen, flüssigen und gasförmigen Substanz verursacht. In Abb. 5.28 ist die Steigung der $T(\Delta Q/m)$ -Kurven durch $1/c_p$ gegeben.

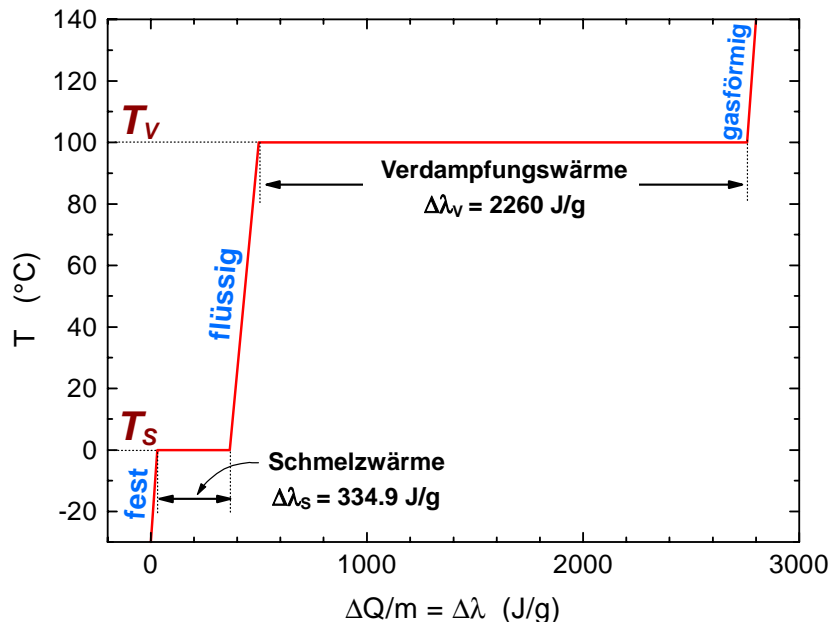


Abbildung 5.28: Verlauf der Temperatur bei Erwärmung von 1 g Wasser.

Überraschend sind die beiden parallel zur ΔQ -Achse verlaufenden Kurvenstücke. Hier ändert sich die Temperatur nicht, obwohl ständig Wärme zugeführt wird. Die Kurvenstücke treten genau bei den Temperaturen auf, bei denen die Substanz vom festen in den flüssigen und vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht. Man kann daraus schließen, daß die auf den horizontalen Kurvenstücken zugeführte Wärmemenge für diese Umwandlung benötigt wird. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß bei langsamem Abkühlen dieselbe $T(\Delta Q)$ -Kurve durchlaufen wird. Außerdem sind die in den horizontalen Bereichen zugeführten Wärmemengen proportional zur Stoffmenge. Man nennt diese Wärmemengen deshalb *Umwandlungswärmen* und je nach Art der speziellen Umwandlung auch *Schmelzwärme* Q_S , *Verdampfungswärme* Q_V , *Kristallisationswärme* Q_K , usw. Häufig werden die Umwandlungswärmen auf die Masse normiert, man spricht dann von spezifischen Umwandlungswärmen $\lambda = Q/m$.³¹ Für Wasser mißt man die spezifische Schmelzwärme $\lambda_S = 334.9 \text{ J/g}$ und die spezifische Verdampfungswärme $\lambda_V = 2260 \text{ J/g}$.

³¹Ebenso kann man auf die Molmasse normieren und erhält die molaren Umwandlungswärmen $\Lambda = Q/M$.

Die Umwandlungstemperaturen hängen vom Druck ab. Würde man das Experiment mit Wasser statt bei Normaldruck bei einem Druck von 10 bar durchführen, so würde man für die Schmelztemperatur eine niedrigere und die Siedetemperatur eine wesentlich höhere Temperatur messen. Das Absinken der Schmelztemperatur mit steigendem Druck ist allerdings eine Besonderheit des Wasser. Im allgemeinen nehmen sowohl die Schmelz- als auch die Siedetemperatur mit steigendem Druck zu. Die genauen Zusammenhänge werden unten diskutiert.

Umwandlung flüssig – gasförmig

Wir diskutieren zunächst den Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase. Viele der erhaltenen Ergebnisse können dann direkt auf die Umwandlung fest-flüssig oder fest-gasförmig übertragen werden.

Will man den eigentlichen Prozeß des Verdampfens einer Flüssigkeit studieren, so ist es am einfachsten, wenn man die Flüssigkeit ins Vakuum verdampfen läßt, da dann keine anderen Stoffe stören. Man kann hierzu folgendes Experiment machen. Man benutzt ein Quecksilberbarometer, dessen Rohr oben durch einen Hahn abgeschlossen ist, dessen Kükens nur halb durchbohrt ist (siehe Abb. 5.29). In dem Raum zwischen Quecksilbermeniskus und Hahn befindet sich dann ein Vakuum. Es handelt sich hier um das sogenannte **Torricelli-Vakuum**, bei dem sich Quecksilberflüssigkeit und -dampf im Gleichgewicht befinden (1.8×10^{-3} Torr bei 20°C). In das Rohr oberhalb des Hahns wird nun Wasser gefüllt und durch mehrmaliges Drehen des Kükens in das Vakuum portionsweise überführt. Man beobachtet, daß sich das Wasser auf der Oberfläche des Quecksilbers ansammelt und gleichzeitig die Höhe der Quecksilbersäule stark abnimmt. Der Raum über dem Meniskus ist jetzt mit Wasserdampf gefüllt, dessen Druck aus der Differenz der Höhe vor und nach dem Einfüllen bestimmt werden kann. Aus der Tatsache, daß keineswegs die gesamte eingefüllte Wassermenge verdampft und sich unabhängig von der eingefüllten Menge immer der gleiche Druck einstellt, kann man folgern, daß sich die Flüssigkeit mit dem darüber befindlichen Gas im Gleichgewicht befindet. Bei einem bestimmten Druck, dem sogenannten *Sättigungsdampfdruck* p_s , verdampfen offenbar genauso viele Flüssigkeitsmoleküle wie gleichzeitig wieder kondensieren.

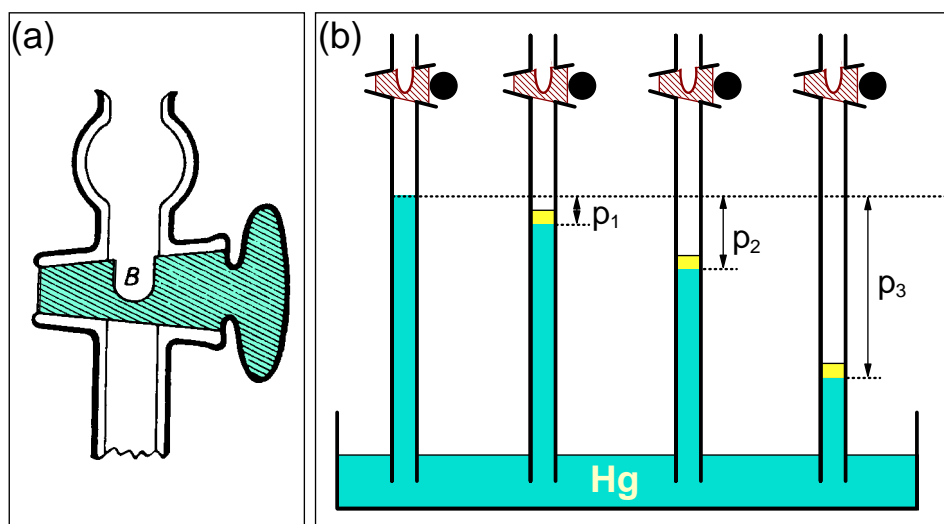


Abbildung 5.29: (a) Hahnkükens mit Anbohrung für die portionsweise Überführung von Flüssigkeiten. (b) Zum Nachweis des verschiedenen Dampfdruckes von Flüssigkeiten im Vakuum; Wasser: $p_1 = 23.3$ mbar, Alkohol: $p_1 = 58.6$ mbar, Äther: $p_1 = 589$ Torr (bei 20°C).

Der Sättigungsdampfdruck p_s ist unabhängig vom Volumen. Eine Veränderung des abgeschlossenen Volumens bewirkt nur, daß bei $p = p_s$ und $T = \text{const}$ mehr Dampf kondensiert (Verkleinerung von

V) bzw. mehr Flüssigkeit verdampft (Vergrößerung von V). Demnach kann eine Flüssigkeit nicht für sich alleine in einem sonst leeren Raum bestehen. Neben der flüssigen existiert, wie in Abb. 5.30 gezeigt ist, immer eine Dampf- oder Gasphase. In einem bestimmten Koexistenzbereich, der unten noch näher erläutert wird, befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht. Es gehen hier gleichviele Moleküle pro Zeiteinheit von der flüssigen in die gasförmige Phase über und umgekehrt. Dieser Austausch an der Oberfläche der Flüssigkeit ist zwar temperaturabhängig, d.h. $p_S = p_S(T)$, aber unabhängig vom zur Verfügung stehenden Volumen, solange noch Flüssigkeit vorhanden ist.

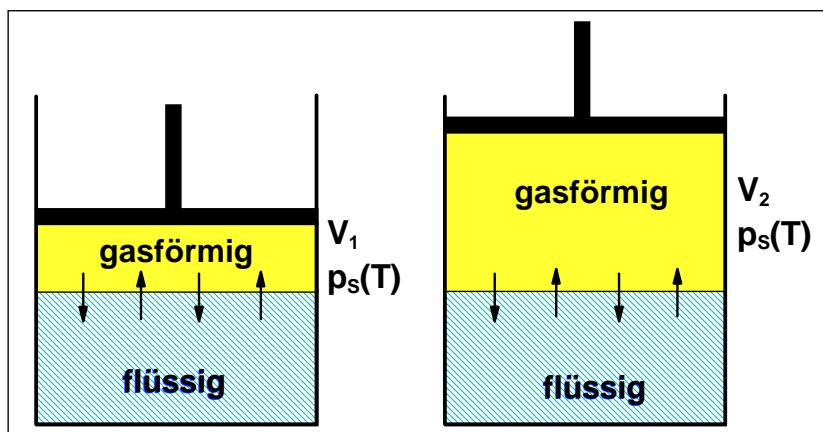


Abbildung 5.30: Zur Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase beim Sättigungsdampfdruck. Der Sättigungsdampfdruck hängt nicht vom Volumen ab.

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks des Wassers kann aus Tabelle 5.1 entnommen werden. Man erkennt, daß der Sättigungsdampfdruck des Wassers mit zunehmender Temperatur stark ansteigt.

T (°C)	0	4	20	60	100	120	200	300
p_S (bar)	6.12×10^{-3}	8.11×10^{-3}	23.2×10^{-3}	0.2	1	2	15	85

Tabelle 5.1: Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von Wassers.

Das Gleichgewicht zwischen Verdampfen und Kondensieren kann sich nur in einem geschlossenen Gefäß einstellen, da der sich bildende Dampf nicht entweichen kann. Bei einem offenen Gefäß verdampft jede Flüssigkeit vollständig bei jeder Temperatur. Die Verdampfung wird allerdings dadurch verlangsamt, daß die Moleküle durch die Luft von der Flüssigkeitsoberfläche weg diffundieren müssen. Diese langsame Verdampfung aus einem offenen Gefäß nennt man *Verdunstung* (siehe unten).

Trägt man den Sättigungsdampfdruck p_S gegen die Temperatur auf, so erhält man die *Dampfdruckkurve* $p_S(T)$. Bei $p - T$ -Werten, die auf dieser Kurve liegen, existieren die gasförmige und flüssige Phase nebeneinander im Gleichgewicht. Die Dampfdruckkurve stellt also die Grenzkurve zwischen beiden Phasen in dem Bereich dar, in dem der Phasenwechsel mit un stetigen Änderungen der physikalischen Eigenschaften verbunden ist. Deshalb endet die Dampfdruckkurve bei T_{krit} am kritischen Punkt (siehe Abb. 5.2). Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die $p_S(T)$ -Kurve nicht mit den $p(T)$ -Kurven eines Gases (Gay-Lussacsches Gesetz) zu tun hat, da die $p_S(T)$ -Kurve an die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf gebunden ist und das System Flüssigkeit-Dampf völlig andere Eigenschaften besitzt. Würde man

den Dampf isoliert betrachten, so hätte dieser die gleichen Eigenschaften wie ein Gas. Das gleiche gilt für die $V(p)$ -Abhängigkeit. Die für das System Flüssigkeit-Dampf gefundene Abhängigkeit entspricht keinesfalls dem für Gase gefundenen Boyle-Mariotteschen Gesetz.

Kritische Temperatur

Es soll nun diskutiert werden, auf welche Weise Gas verflüssigt werden können. Prinzipiell ist dies einfach, man muß das zu verflüssigende Gas auf seinen Sättigungsdampfdruck bringen. Dann muß eine Volumenverkleinerung – ohne das eine weitere Drucksteigerung notwendig ist – genügen, um das Gas zu verflüssigen. Der Sättigungsdampfdruck kann aber, da er temperaturabhängig ist, auf verschiedene Weise erreicht werden. Man kann erstens bei konstantem Druck die Temperatur soweit erniedrigen, bis der zu dem Druck gehörende Sättigungsdampfdruck erreicht wird. Auf diese Weise kann man ein Gas immer in den flüssigen oder festen Zustand überführen. Man kann zweitens bei konstanter Temperatur den Druck soweit erhöhen, daß man den zu dieser Temperatur gehörigen Sättigungsdampfdruck erreicht. Obwohl dieses Verfahren oft zum Ziel führt, gelingt es nicht immer. So gelingt es z.B. nicht, Kohlendioxid bei einer Temperatur oberhalb von 31.0°C in den flüssigen oder festen Zustand überzuführen. Das deutet darauf hin, daß die obigen Überlegungen noch nicht vollständig waren.

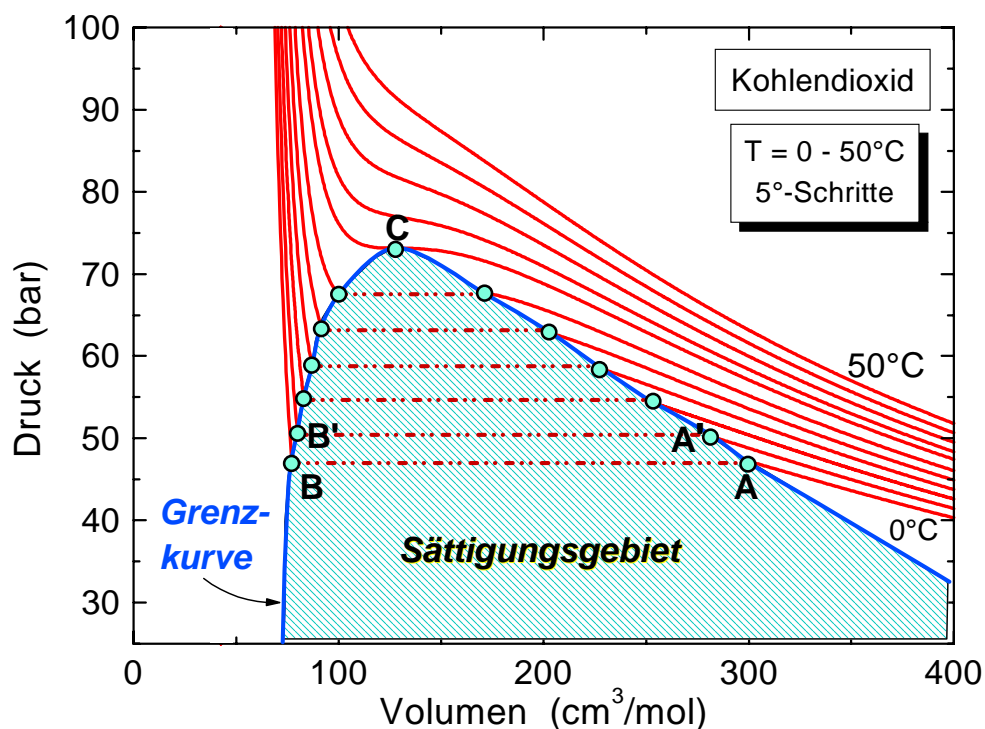


Abbildung 5.31: Druck-Volumen-Diagramm des Kohlendioxids. Der schraffierte Bereich markiert das Sättigungsgebiet.

Offenbar verhalten sich reale Gase in bestimmten Bereichen von Temperatur und Druck nicht so, wie man es nach dem **Boyle-Mariotteschen** und **Gay-Lussacschen** Gesetz erwartet. Dies soll anhand des CO_2 diskutiert werden. Dazu betrachten wir das in Abb. 5.31 gezeigte experimentell bestimmte pV -Diagramm, in das die gemessenen Isothermen eingezeichnet sind. Betrachtet man die für $T = 10^\circ\text{C}$ gemessene Isotherme, so stellt man fest, daß für große V und kleine p mit einer Verkleinerung des Volumens der Druck zunächst ansteigt, wie man es nach dem **Boyle-Mariotteschen** Gesetz erwartet. Am Punkt A erreicht man dann aber den Sättigungsdampfdruck des CO_2 für $T = 10^\circ\text{C}$. Das CO_2 liegt

jetzt als gesättigter Dampf vor und verhält sich dementsprechend. Da der Dampfdruck unabhängig vom Volumen ist, nimmt bei weiterer Volumenverkleinerung der Druck nicht mehr ab, sondern es tritt eine partielle Verflüssigung ein. Man erhält eine horizontale Linie im pV -Diagramm. Man erreicht schließlich Punkt B , an dem nur noch Flüssigkeit vorliegt. Eine weitere Volumenverkleinerung führt dann aufgrund der geringen Kompressibilität der Flüssigkeit zu einem sehr steilen Anstieg des Druckes. Die Diskussion der Isotherme für $T = 10^\circ\text{C}$ ergibt also das bereits oben diskutierte Verhalten, daß man bei konstanter Temperatur ein Gas durch bloße Druckerhöhung den Sättigungsdampfdruck erreichen kann und durch weitere Volumenverkleinerung dann verflüssigen kann.

Für die Isothermen von $T = 15^\circ\text{C}$ und $T = 20^\circ\text{C}$ gilt entsprechendes. Allerdings ist das Volumen des Gases entsprechend dem höheren Sättigungsdampfdruck kleiner und das Volumen der Flüssigkeit infolge der thermischen Ausdehnung größer geworden. Die Punkte A' und B' rücken somit näher zusammen. Betrachtet man schließlich die Isotherme für $T = 31^\circ\text{C}$, so erkennt man, daß die beiden Volumina im Punkt C sogar zusammenfallen. Die flüssige und die gasförmige Phase haben in diesem Fall die gleiche Dichte. Bei noch höheren Temperaturen tritt überhaupt keine Umwandlung in eine Flüssigkeit mehr ein. Die Isothermen nehmen in etwa wieder die Form von Hyperbeln an, die dem **Boyle-Mariotteschen** Gesetz entsprechen würden. Man erkennt also, daß man CO_2 nur unterhalb der Temperatur von $T = 31^\circ\text{C}$ durch Druckerhöhung verflüssigen kann, oberhalb ist dies selbst bei Anwendung noch so hoher Drucke nicht möglich. Man nennt die Temperatur, oberhalb der keine Verflüssigung möglich ist, die *kritische Temperatur* T_k , das gemeinsame Volumen in Punkt C das *kritische Volumen* V_k und den zugehörigen Druck in diesem Punkt den *kritischen Druck* p_k . Die zum kritischen Volumen gehörende Dichte nennt man die *kritische Dichte* ρ_k . Die Werte für T_k , p_k und ρ_k sind für einige Stoffe in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Stoff	T_k in K	p_k in bar	ρ_k in g/cm^3
Kohlendioxid	304.15	73.86	0.468
Wasserdampf	647.3	228.5	0.328
Argon	150.85	50.55	0.536
Stickstoff	126.25	35.05	0.311
Sauerstoff	154.77	52.5	0.430
Wasserstoff	33.25	13.40	0.0310
Helium	5.20	2.37	0.0693

Tabelle 5.2: Kritische Temperatur T_k , kritischer Druck p_k und kritische Dichte ρ_k einiger Gase.

Verbindet man in Abb. 5.31 die Punkte A , A' , A'' , ..., C sowie die Punkte B , B' , B'' , ..., C , so umschließt die resultierende Kurve das sogenannte *Sättigungsgebiet* in der pV -Ebene.

Die für CO_2 abgeleiteten Aussagen gelten allgemein für alle Gase: *Es existiert für jedes Gas eine kritische Temperatur, oberhalb der auch durch noch so hohen Druck keine Verflüssigung bewirkt werden kann.*

Für die Verflüssigung von Gasen muß man also erst unter die kritische Temperatur abkühlen und dann bis zur Sättigung komprimieren. Je tiefer die kritische Temperatur ist, desto kleiner wird der Sättigungsdruck, bei dem Verflüssigung eintritt. Für Helium liegt die Sättigungstemperatur bei nur etwa 5 K. Helium wurde deshalb erst im Jahr 1908 von **Kamerlingh Onnes** in Leiden verflüssigt.

Gasverflüssigung durch Entspannung (Joule-Thomson-Prozeß):

Man muß Gase, um sie durch Druckerhöhung zu verflüssigen, erst unter die kritische Temperatur abkühlen. Für reale Gase kann man das über den **Joule-Thomson-Effekt** (siehe Abb.5.21) erreichen. Bei der Expansion eines idealen Gases ins Vakuum bleibt die Temperatur konstant, da keine Volumenarbeit geleistet wird (die innere Energie ist hier nur eine Funktion von T unabhängig von p und V). Dies ist bei realen Gasen allerdings anders. Hier liegen intermolekulare Wechselwirkungskräfte vor, die bei der Expansion überwunden werden müssen. Das heißt, bei der Expansion eines realen Gases ins Vakuum muß Volumenarbeit geleistet werden, wodurch sich das Gas bei adiabatischer Prozeßführung abkühlt. Die Temperaturänderung kann man aus der **Van der Waals** Gleichung zu $dT/dP = (1/C_{\text{mol},p})(\frac{2a}{RT} - b)$ ableiten.

Man kann dies sehr einfach zeigen, indem man Preßluft durch eine Spirale ausströmen läßt, die so angeordnet ist, daß die beim Auströmen durch Expansion abgekühlte Luft an der Preßluftleitung wieder zurückstreicht und diese dadurch vorkühlt (Gegenstromprinzip). Nach einigen Minuten erhält man am Ausgang der Düse flüssige Luft, die man in einem Dewargefäß auffangen kann.

Van der Waalssche Zustandsgleichung

Die **Van der Waalssche** Zustandsgleichung für reale Gase (Gl.(5.1.42) oder (5.1.45)) gilt prinzipiell sowohl für den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand eines Gases. Wäre dies in der Tat der Fall, so müßten die von der **Van der Waals** Gleichung beschriebenen Isothermen (siehe Abb. 5.13) den experimentell gewonnenen (siehe Abb. 5.31) entsprechen. Dies ist aber nicht der Fall.

Multipliziert man die **Van der Waals** Gleichung aus, so erhält man

$$V^3 - V^2 \frac{pb + \nu RT}{p} + V \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad . \quad (5.3.4)$$

Dies ist bei festem p und T eine Gleichung dritten Grades für V . Eine Parallele zur V -Achse (festes p) würde die Isotherme (festes T) deshalb in maximal 3 Punkten schneiden. Dies ist in Abb. 5.32 gezeigt. Die Isotherme für $T = 15^\circ\text{C}$ wird in drei Punkten A , B und C geschnitten. Das heißt, es solltem jedem Druck drei verschiedene Werte V_1 , V_2 und V_3 des Volumens entsprechen. Das zeigen aber die experimentell gemessenen Isothermen nicht. Ein weiterer Unterschied zwischen Theorie und Experiment besteht darin, daß die experimentellen Kurven beim Übergang in das Sättigungsgebiet Knicke aufweisen, während die theoretischen Kurven dies nicht tun. Diese zeigen dagegen im Sättigungsbereich einen S -förmigen Verlauf. Das größte Volumen V_1 entspricht dem Gaszustand, das kleinste V_2 dem flüssigen Zustand. Das mittlere Volumen V_3 hat keine physikalische Bedeutung. Abgesehen vom S -förmigen Verlauf entspricht also die aus der **Van der Waals** Gleichung erhaltene Isotherme dem experimentellen Verlauf. Es wurde von **Maxwell** gezeigt, daß der horizontale Verlauf der Isotherme, die den Sättigungsbereich darstellt, so gelegt werden muß, daß die oberhalb der horizontalen Geraden liegende Fläche gleich der der unterhalb liegenden ist (**Maxwell-Konstruktion**). Den Beweis dafür lieferte **Maxwell** durch die Betrachtung eines Kreisprozesses. Aus energetischen Gründen muß es egal sein, ob man den Punkt C in Abb. 5.32 direkt entlang der Geraden oder über die S -förmige **Van der Waals** Isotherme erreicht. Mit Hilfe dieser Regel läßt sich aus den theoretisch berechneten **Van der Waals** Isothermen der Sättigungsdampfdruck bestimmen. Ein ausführliche Diskussion des Zusammenhangs zwischen Dampfdruck und Temperatur erfolgt weiter unten bei der Ableitung der **Clausius-Clapeyron** Gleichung.

Geht man zu höheren Temperaturen, so nähern sich die drei Volumina immer mehr an und nehmen schließlich bei der kritischen Temperatur denselben Wert an. Die kritische Isotherme hat nur noch einen

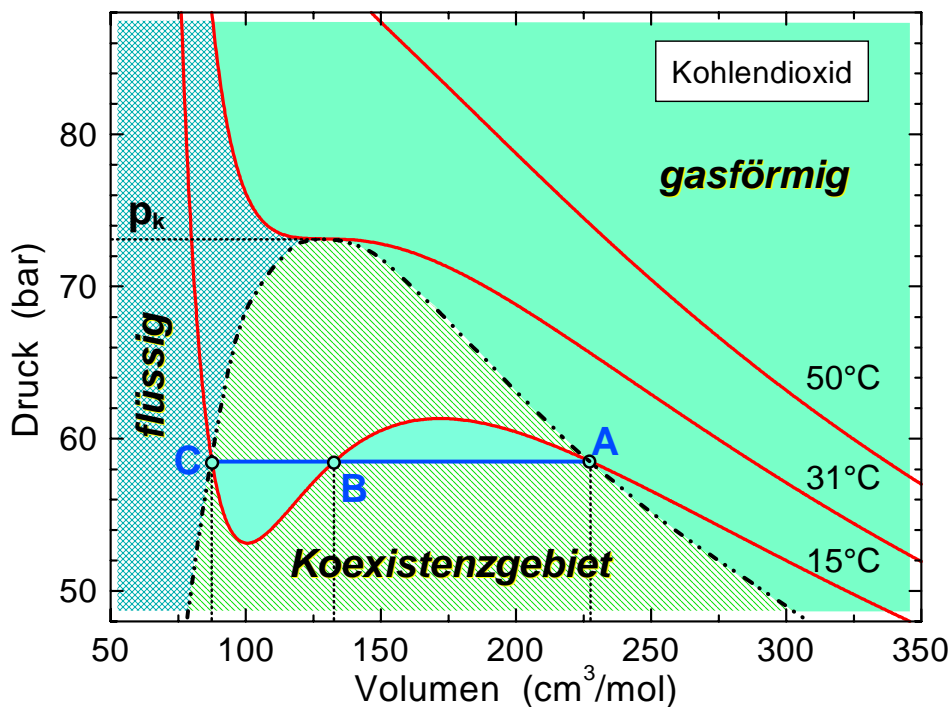


Abbildung 5.32: Zum Zusammenhang der **Van der Waals** Isothermen mit den Isothermen eines realen Gases. Die horizontale Gerade im Sättigungsbereich (schraffiert) muß so gelegt werden, daß die Flächen oberhalb und unterhalb der Gerade gleich sind (**Maxwell-Konstruktion**).

Schnittpunkt mit einer Horizontalen bestimmten Druckes. Für die kritische Temperatur fallen beim kritischen Druck die drei reellen Wurzeln der **Van der Waals**schen Gleichung zusammen. Oberhalb gibt es nur noch ein reelles Volumen.

Verdunsten und Sieden

Wir werden in diesem Unterabschnitt diskutieren, welche Unterschiede auftreten, wenn die Verdampfung einer Flüssigkeit nicht mehr in einem geschlossenen Gefäß abläuft, sondern in einem offenen Gefäß vor sich geht, so daß auf der freien Oberfläche ein unveränderlicher Druck, z.B. Atmosphärendruck, lastet.

Die Anwesenheit eines Fremdgases, z.B. Luft, stört die Verdampfung nicht. Aus der Flüssigkeit treten nach wie vor die energiereichsten Moleküle entgegen der Wirkung der Oberflächenspannung aus. Diese entfernen sich dann durch Diffusion von der Oberfläche. Der in Abb. 5.33 gezeigte Versuch zeigt die Verdampfung einer Flüssigkeit in Gegenwart von Luft. In dem Gefäß soll sich zunächst Luft bei Atmosphärendruck befinden. Man läßt dann über einen Hahn, wie er in Abb. 5.29a gezeigt ist, eine Flüssigkeit, z.B. Äther, in die Flasche eintreten. Der Äther verdampft dann in dem Behälter und das Manometer zeigt nach einiger Zeit den Druck des Ätherdampfes in dem mit Luft gefüllten Raum an. Bei der Temperatur von 20°C erhält man für Äther denselben Druck von 589 mbar wie bei einer Verdampfung in den luftleeren Raum. *Der Partialdruck des Dampfes der Flüssigkeit ist also nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes unabhängig vom Vorhandensein anderer Gase oder Dämpfe.*

Das Gleichgewicht kann erst eintreten, wenn genausoviele Moleküle aus der Flüssigkeit austreten wie aus der Gasphase in die Flüssigkeit wieder eintreten. Bei einem offenen Gefäß kann dieses Gleichgewicht nie erreicht werden, da das für das Gas zur Verfügung stehende Volumen unendlich groß ist. Die Folge davon ist, daß eine offen stehende Flüssigkeit vollständig verdampft, und zwar bei allen Temperaturen und

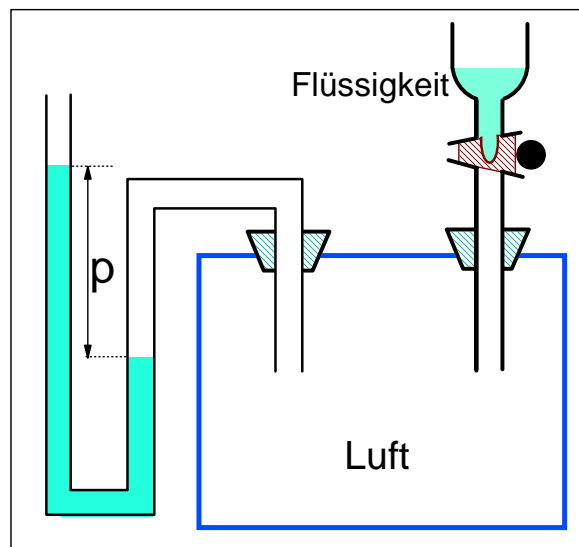


Abbildung 5.33: Zur Verdampfung im gaserfüllten Raum.

Drucken. Diese langsame Verdampfung durch eine freie Oberfläche nennt man *Verdunstung*. Auch hier muß zur Aufrechterhaltung der Temperatur der Flüssigkeit die Verdampfungswärme von außen zugeführt werden. Falls dies nicht schnell genug geschieht, kühlt sich die Flüssigkeit ab. Die Verdampfungswärme tritt jetzt als *Verdunstungskälte* auf, die der Flüssigkeit entzogen wird. Die Abkühlung erfolgt umso schneller, je größer der Dampfdruck der Flüssigkeit ist (bei 20°C: Wasser: $p = 23.3$ mbar; Alkohol: $p = 58.6$ mbar; Äther: $p = 589$ Torr).³²

Erzeugung von Verdunstungskälte auf der Haut:

Zur örtlichen Betäubung der Haut benutzt man die starke Verdunstung von Äthylchlorid (C_2H_5Cl), dessen Siedepunkt bei 13.1°C liegt. Man sprüht dazu Äthylchlorid auf die zu betäubende Hautstelle. Es verdampft dort sofort und entzieht der Haut die zu seiner Verdampfung notwendige Wärme, so daß lokal Temperaturen von weniger als 0°C entstehen.

Kühlen von Wein durch Verdunstung:

Füllt man Wein in einen unglasierten Tonkrug, so sorgt die starke Verdunstung durch die Oberfläche dafür, daß der Wein kühl bleibt.

Kryophor:

Zwei Glasgefäße *A* und *B* sind dicht mit einem *U*-Stück verbunden. In den Gefäßen soll sich nur Wasser und Wasserdampf befinden. Bringt man alles Wasser in Gefäß *A* und taucht Gefäß *B* in ein Kältebad, so kondensiert dort der Wasserdampf an der Gefäßwand von Gefäß *B*. Um den Wasserdampf wieder zu sättigen, verdunstet das Wasser im Gefäß *A* so schnell, daß es infolge der dabei auftretenden Abkühlung gefriert.

Bei starker Wärmezufuhr tritt der Fall ein, daß die Verdampfung durch die Oberfläche nicht mehr ausreicht, um einen stationären Zustand zu erzielen. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt dann immer

³²Führt man die verdampfenden Moleküle durch einen Konvektionsstrom schnell von der Oberfläche weg, so treten aus der Oberfläche in der gleichen Zeit mehr Moleküle aus. Es wird in der gleichen Zeit dann mehr Verdampfungswärme gebraucht bzw. Verdunstungskälte der Flüssigkeit zugeführt. Diese Erscheinung ist jedem bekannt, der sich zur Abkühlung schon einmal Luft zugefächert hat. Die verdampfende Flüssigkeit ist in diesem Fall der aus dem Körper ausgetretene Schweiß.

mehr an, bis sich schließlich im Innern der Flüssigkeit Blasen bilden. Die Blasen führen zu einer Vergrößerung der Oberfläche. Die Gasblasen steigen in der Flüssigkeit auf und führen so zu einer vielfach höheren Wärmeabfuhr, so daß die Temperatur nicht weiter ansteigt. Eine Erhöhung der Wärmezufuhr führt in diesem Zustand nicht mehr zu einer Temperaturerhöhung, sondern zu einer Erhöhung der Dichte der Gasblasen. Der Zustand konstanter Temperatur wird dann erreicht, wenn der in den Dampfblasen vorhandene Sättigungsdruck gleich dem gesamten auf der Flüssigkeit lastenden Druck ist. Die aus dem Innern heraus erfolgende Verdampfung wird als *Sieden* bezeichnet. Wegen des Zusammenhangs zwischen Sättigungsdruck und Temperatur, ist die *Siedetemperatur* druckabhängig. Die Siedetemperaturen für einen Druck von $p = 1$ bar sind für einige Gase in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Stoff	Verdampfungswärme spezifische, λ_V (kJ/g)	Verdampfungswärme molare, Λ_V (kJ/mol)	Siedetemperatur T_S (K)	Siedetemperatur T_S (°C)
H ₂ O	2.2446	40.642	373.15	100
Sauerstoff	0.2131	6.816	90.18	-182.97
Stickstoff	0.1971	5.55	77.35	-195.80
Wasserstoff	0.4518	0.915	20.38	-252.77
Helium			4.2	-268.95
Kohlendioxid	0.1362	6.021	194.70	-78.45
Quecksilber	0.2837	57.168	629.73	356.58

Tabelle 5.3: Siedetemperaturen und Verdampfungswärmen einiger Stoffe bei einem Druck von 760 Torr oder 1.013 bar.

Druckabhängigkeit der Siedetemperatur:

Das der Luftdruck mit steigender Höhe abnimmt, siedet das Wasser in den Bergen bereits bei einer niedrigeren Temperatur als auf Meereshöhe. In einer Höhe von 4 800 m (Montblanc) kocht das Wasser bei einem durchschnittlichen Barometerstand von 556 mbar bereits bei 84°C. Einer Abnahme der Siedetemperatur um 1°C entspricht eine Druckabnahme von 36 mbar an der Erdoberfläche oder eine vertikale Erhebung von 297 m.

In "Schnellkochtöpfen" wird der Druck künstlich erhöht um eine Erhöhung der Siedetemperatur des Wasser und damit eine Verkürzung der Garzeiten zu erreichen.

Geysire:

Geysire schleudern in regelmäßigen Abständen Wasser unter gleichzeitiger Dampfentwicklung aus. Dies kann durch eine Siedepunkterhöhung des Wassers in großer Tiefe aufgrund der Druckerhöhung durch die darüberliegende Wassersäule erklärt werden. Fängt das Wasser in der Tiefe zu siedean, so steigen Dampfblasen auf, die zu einer plötzlichen Druckverminderung in der Tiefe und damit zu einem explosionsartigen Sieden führen. Dabei wird die Wassersäule unter heftiger Dampfentwicklung ausgeworfen. Das Wasser fließt dann wieder in die Öffnung zurück und erhöht dabei wieder den Druck. Dadurch wird die Siedetemperatur wieder angehoben und das Sieden hört auf. Es vergeht dann eine gewisse Zeit, bis sich der beschriebene Vorgang wiederholt.

Eine Flüssigkeit, die zu siedean beginnt, zeigt die Blasenbildung nicht gleichmäßig im gesamten Flüssigkeitsvolumen. Wenn ein Gefäß von unten geheizt wird, so bilden sich die Blasen zuerst am Boden des Gefäßes, da die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit im Normalfall zu gering ist, um die Temperaturunterschiede schnell auszugleichen.

Abgesehen von der ungleichmäßigen Beheizung ist die Blasenbildung vom Vorhandensein von sogenannten "Keimen" abhängig. Als Keime dienen Fremdkörper, gelöste Gase oder Gefäßrauigkeiten. Durch die Oberflächenspannung σ der Gasblasen herrscht in der Gasblase ein Überdruck von $2\sigma/r$, wobei r der Radius der Gasblase ist (vergleiche Abschnitt 3.4). Die Oberflächenspannung wird aber durch Verunreinigungen, Fremdstoffe, Spitzen etc. stark herabgesetzt, weshalb sich Gasblasen bevorzugt an solchen Stellen bilden. In Wasser dienen gelöste Luftbläschen als Kondensationskeime. Befreit man Wasser von diesen Bläschen (z.B. durch langes Kochen) und bringt es in ein sehr sauberes Gefäß, dann stellt man eine Erhöhung des Siedepunktes (bis zu 140°C) fest. Dieser *Siedeverzug* kann gefährlich sein, da bei der erhöhten Temperatur die Blasenbildung oft explosionsartig einsetzt.

Druck des gesättigten Dampfes – Clausius-Clapeyron-Gleichung

Es soll jetzt eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes abgeleitet werden, die oben nur qualitativ diskutiert wurde. Es wird sich zeigen, daß hierfür die Verdampfungswärme eines Stoffes bekannt sein muß. Die spezifische Verdampfungswärme λ_V bzw. die molare Verdampfungswärme Λ_V kann mit Hilfe der Mischungsmethode gemessen werden, die für die Bestimmung der spezifischen Wärme bereits diskutiert wurde (siehe Abschnitt 5.2.1). Die für einige Stoffe gemessenen gemessenen Werte sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Sind die spezifischen Verdampfungswärmen bekannt, so kann der Dampfdruck als Funktion der Temperatur abgeleitet werden, wie die erstmals von **Clausius** und **Clapeyron** gemacht wurde. Sie betrachteten hierzu einen reversiblen Kreisprozeß, wie er in Abb. 5.34 gezeigt ist. Unter Verwendung der Ergebnisse zum Wirkungsgrad reversibler Kreisprozesse kann eine Beziehung abgeleitet werden, die es erlaubt, den Dampfdruck einer Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Volumen zu berechnen. Dabei wird zwischen zwei benachbarten Isothermen eines realen Gases ein **Carnotscher** Kreisprozeß durchgeführt.

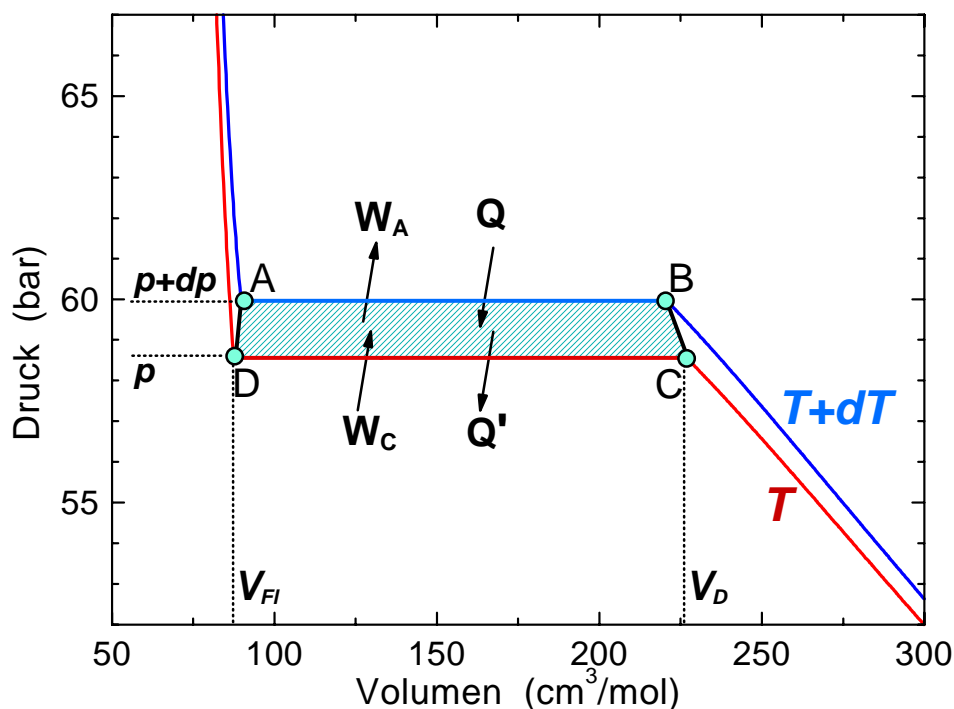


Abbildung 5.34: Kreisprozeß zur Ableitung der **Clausius-Clapeyron** Gleichung anhand des pV -Diagramms von Kohlendioxid (gezeigt sind die Isothermen für 15 und 17°C).

Bei Punkt *A* liegt zunächst eine rein flüssige Phase vor. Dann wird unter Zufuhr der Verdampfungswärme

$Q_V = m\lambda_V = \nu\Lambda_V$ unendlich langsam vollständig verdampft. Nach außen wird dabei die Volumenarbeit $W_A = (p + dp) \cdot (V_D - V_{F1})$ abgegeben, wobei V_D und V_{F1} die Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit sind. Von Punkt B nach C erfolgt eine Expansion unter Abkühlung auf die Temperatur T . Je kleiner der Temperaturunterschied dT ist, umso geringer ist der Unterschied zwischen $V_D(C)$ und $V_D(B)$, sowie zwischen $V_{F1}(D)$ und $V_{F1}(A)$. In guter Näherung kann der Beitrag dieser Zustandsänderung in der Arbeitsbilanz vernachlässigt werden. Von C nach D wird isotherm komprimiert bis zur vollständigen Kondensation. Die Volumenarbeit $W_C = p(V_D - V_{F1})$ muß dabei aufgewendet werden und die Kondensationswärme Q' wird abgegeben. Auf dem Weg von D nach A erfolgt wieder eine Erwärmung auf $T + dT$, deren Betrag wiederum vernachlässigt werden kann. Die vom Kreisprozeß insgesamt abgegebene Arbeit ist demnach

$$W = W_A - W_C = dp \cdot (V_D - V_{F1}) \quad . \quad (5.3.5)$$

Man erhält damit den Wirkungsgrad des reversiblen Kreisprozesses zu

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{W}{Q} = \frac{dp \cdot (V_D - V_{F1})}{\nu\Lambda_V} \stackrel{\text{2. Hauptsatz}}{=} \frac{(T + dT) - T}{T + dT} \simeq \frac{dT}{T} \quad . \quad (5.3.6)$$

Daraus folgt die **Clausius-Clapeyronsche** Differentialgleichung

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\nu\Lambda_V}{T \cdot (V_D - V_{F1})} \\ \text{oder} \quad \Lambda_V &= T \frac{dp}{dT} \left(\frac{V_D}{\nu} - \frac{V_{F1}}{\nu} \right) \end{aligned}} \quad (5.3.7)$$

für die molare Verdampfungswärme Λ_V . Diese hängt von der Verdampfungstemperatur T , dem Temperaturgradienten dp/dT des Dampfdruckes und der Differenz der Molvolumina von Dampf und Flüssigkeit ab. Aus der **Clausius-Clapeyron** Gleichung folgt sofort, daß am kritischen Punkt die Verdampfungswärme Null wird, da hier die Molvolumina V_D/ν und V_{F1}/ν gleich sind. Man kann Gl.(5.3.7) auch in der Form $dT/dp = \frac{T\nu}{\Lambda_V}(V_D - V_{F1}) \simeq \frac{T\nu}{\Lambda_V}V_D$, da $V_D \gg V_{F1}$ ist, schreiben. Man erhält also eine starke Zunahme der Siedetemperatur mit zunehmendem Druck, da die Volumenänderung beim Verdampfen sehr groß ist.

Um die Dampfdruckkurve $p(T)$ zu erhalten, muß man diese Differentialgleichung integrieren. Dies ist bei Annahme einiger Näherungen einfach möglich. Wegen $V_{F1} \ll V_D$ kann man erstens das Volumen der Flüssigkeit vernachlässigen. Zweitens kann man mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung $V_D = \nu RT/p$ setzen, wenn man den Dampf eines idealen Gases betrachtet. Damit erhält man

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_V p}{R T^2} \quad . \quad (5.3.8)$$

Nach Trennung der Variablen und anschließender Integration erhält man

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Lambda_V}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Lambda_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad . \quad (5.3.9)$$

Hierbei wurde bei der Integration vorausgesetzt, daß die molare Verdampfungswärme nicht von der Temperatur abhängt, also konstant ist. Diese Voraussetzung ist allerdings nur innerhalb eines engen Temperaturbereiches gültig. Mit dieser Näherung erhält man also

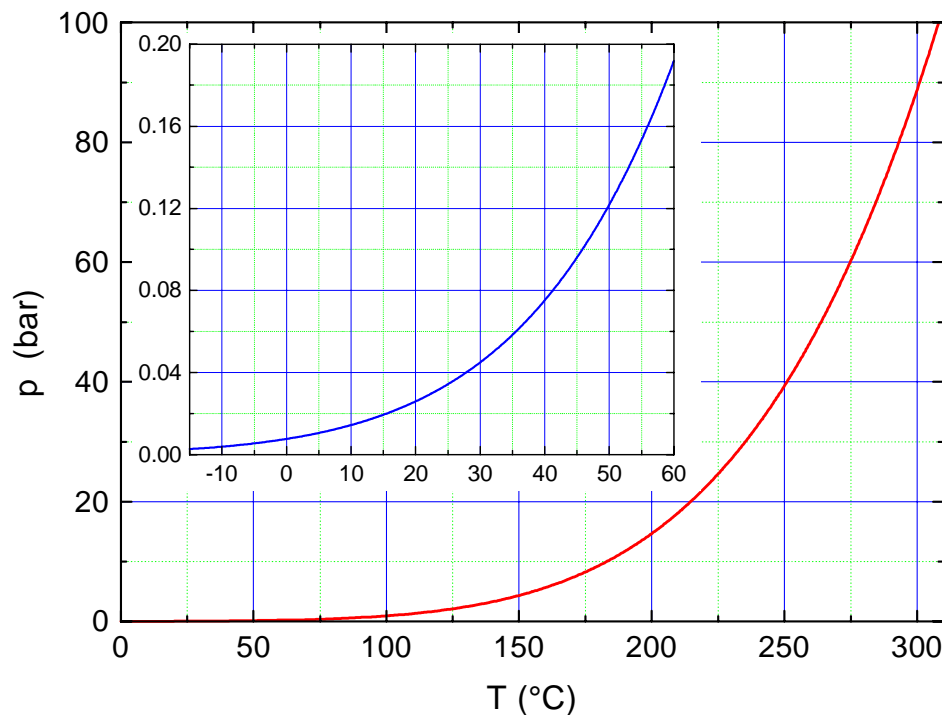


Abbildung 5.35: Dampfdruckkurve von Wasser. Das Inset zeigt den Dampfdruck für kleinere Temperaturen auf einer feineren Skala.

$$p = \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{\Lambda_V}{R T}\right) \quad (5.3.10)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Dampfdruckkurve von Wasser ist in Abb. 5.35 gezeigt. Trägt man also $\ln p$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade mit der negativen Steigung Λ_V/R .

Schmelzen und Sublimieren

Wir diskutieren jetzt die Phasenumwandlung fest-flüssig und fest-gasförmig. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist auch die Schmelztemperatur vom Druck abhängig. Diese Druckabhängigkeit wird durch die **Clausius-Clapeyronsche** Gleichung gegeben, die auch für den Übergang fest-flüssig gilt.³³

Mit

$$\Lambda_S = T \frac{dp}{dT} \left(\frac{V_{\text{Fl}}}{\nu} - \frac{V_{\text{Fest}}}{\nu} \right) \quad (5.3.11)$$

wobei Λ_S die molare Schmelzwärme ist, ergibt sich für die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{\Lambda_S} \left(\frac{V_{\text{Fl}}}{\nu} - \frac{V_{\text{Fest}}}{\nu} \right) \quad (5.3.12)$$

³³Der Beweis kann auf die gleiche Weise wie für den Übergang flüssig-gasförmig geführt werden.

Daraus ergibt sich sofort, daß die Schmelztemperatur nur wenig vom Druck abhängen kann, da die Volumenänderung beim Schmelzen klein ist – im Gegensatz zur Verdampfung.

Da im allgemeinen $V_{\text{Fl}} > V_{\text{Fest}}$ ist, erhält man für das Schmelzen einer Flüssigkeit $dT/dp = \frac{T\nu}{\Lambda_S}(V_{\text{Fl}} - V_{\text{Fest}}) > 0$. Das heißt, die Schmelztemperatur nimmt mit steigendem Druck zu. Eine Ausnahme bildet hierbei Wasser. Da für Wasser $V_{\text{Fl}} < V_{\text{Fest}}$ ist, sinkt die Schmelztemperatur mit steigendem Druck. Mit der Schmelzwärme von Wasser und den Dichten von Eis und Wasser bei 0°C kann man berechnen, daß der Schmelzpunkt des Eises bei einer Druckzunahme um 1 bar um 0.0075°C sinkt. Da Wasser beim Druck von 1 bar bei 0°C schmilzt, müßte es in Vakuum dann erst bei 0.0075°C schmelzen. Dies kann experimentell beobachtet werden.

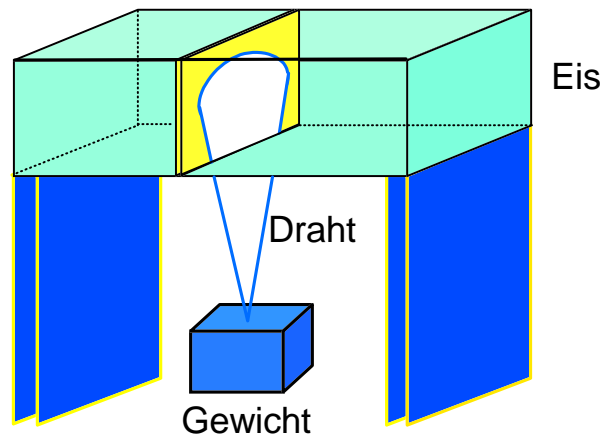


Abbildung 5.36: Zum Schmelzen des des Eises unter Druck – Regulation des Eises.

Ein Demonstrationsexperiment zum Schmelzen des Eises unter hohem Druck ist in Abb. 5.36 gezeigt. Um einen Eisblock wird eine Drahtschlinge gezogen und an dieser ein Gewicht befestigt. Da nur der dünne Draht auf dem Eis aufliegt, entsteht lokal ein sehr hoher Druck. Daher schmilzt das Eis unter der Schlinge und diese sinkt in das Eis ein. Da über ihr kein Druck mehr vorhanden ist, friert das Wasser dort wieder. Das Gewicht zieht die Schlinge auf diese Weise langsam durch den Eisblock hindurch, wobei der Eisblock am Ende nicht durchtrennt ist. Diese Erscheinung wird als *Regelation* des Eises bezeichnet und bildet die Erklärung für die langsame Talwanderung von Gletschern. Durch das große Gewicht der Eismassen werden die Gletscher auf der Unterseite flüssig, wodurch die Reibungskräfte kleiner werden und ein Fließen des Gletschers erlauben. Auf der Regulation beruht auch zum Teil die Beweglichkeit eines Schlittschuhläufers. Durch den Druck und die Reibung verflüssigt sich das Eis unter den Kufen. Nach Entfernen des Schlittschuhs bildet sich das Eis sofort wieder.

Unter bestimmten Umständen geht eine feste Substanz direkt in den gasförmigen Zustand über und umgekehrt. Dieses Verhalten ist nicht auf bestimmte Stoffe beschränkt, sondern ist eine allgemeine Erscheinung. Man nennt diesen Vorgang *Sublimation* bzw. *Verfestigung*. Ob im gegebenen Fall Schmelzen oder Sublimieren eintritt, hängt von den Druck- und Temperaturbedingungen ab. Eine Übersicht darüber, bei welchen Bedingungen eine Substanz schmilzt, verdampft oder sublimiert gibt das Phasendiagramm, das im nächsten Unterabschnitt näher diskutiert wird. Am klarsten sind die Verhältnisse bei der Sublimation ins Vakuum. Es stellt sich hier bei konstanter Temperatur ein bestimmter Sättigungsdruck, der *Sublimationsdruck*, ein. Solange dieser nicht erreicht ist, sublimiert die feste Substanz. Der Sublimationsdruck ist wiederum unabhängig vom Volumen. Versucht man durch Volumenverkleinerung den Sublimationsdruck zu erniedrigen, so gelingt dies nicht. Es schlägt sich solange Dampf auf der Oberfläche der festen Substanz nieder, bis der der Temperatur entsprechende Sublimationsdruck erreicht ist.

Selbstverständlich gehört zum Sublimieren einer festen Substanz eine bestimmte latente *Sublimationswärme* Λ_{sub} bzw. λ_{sub} je nachdem, ob man sie auf ein Mol oder ein Gramm bezieht. Sie gehorcht

der **Clausius-Clapeyronschen** Gleichung. Für den Tripelpunkt braucht sie übrigens nicht gemessen zu werden, da sie sich hier aus der Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme ergibt. Nach dem 1. Hauptsatz ist es nämlich egal, ob man eine Substanz erst schmilzt und dann verdampft oder direkt vom festen in den gasförmigen Zustand überführt.

Zustandsdiagramme

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Änderung des Aggregatzustandes einer Substanz diskutiert. Es hat sich gezeigt, daß die Koexistenz von zwei Aggregatzuständen nur für bestimmte Werte von Druck und Temperatur möglich ist. Bei Wärmezufuhr wird dann bei konstant gehaltenem Druck nicht die Temperatur erhöht, sondern es wird ein Teil der Substanz vom einen in den anderen Aggregatzustand übergeführt. Wichtigstes Ergebnis der obigen Analyse war die **Clausius-Clapeyronsche** Gleichung, die in gleicher Weise für die verschiedenen Änderungen des Aggregatzustandes gilt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{\Lambda} \Delta V \quad (5.3.13)$$

Hierbei ist Λ die molare Phasenumwandlungswärme und ΔV die Differenz der Volumina V_1 der Substanz im Aggregatzustand 1 und V_2 im Aggregatzustand 2. Die **Clausius-Clapeyronsche** Gleichung beschreibt die Steigung der Gleichgewichtskurven im Druck-Temperatur-Diagramm. Wie oben bereits diskutiert, ist die Steigung abhängig von der Umwandlungswärme und der Differenz der Volumina. Bei Übergang fest-flüssig ist die Volumendifferenz klein und damit die Steigung dT/dp viel kleiner als beim Übergang von der flüssigen oder festen in die gasförmige Phase.

Da die Umwandlungswärmen und Dichten temperaturabhängig sind, ist eine Integration von Gl.(5.3.13) nicht einfach möglich. In gewissen Bereichen können mit Hilfe von Näherungen aber einfache Lösungen erhalten werden (vergleiche z.B. Gl.(5.3.10)).

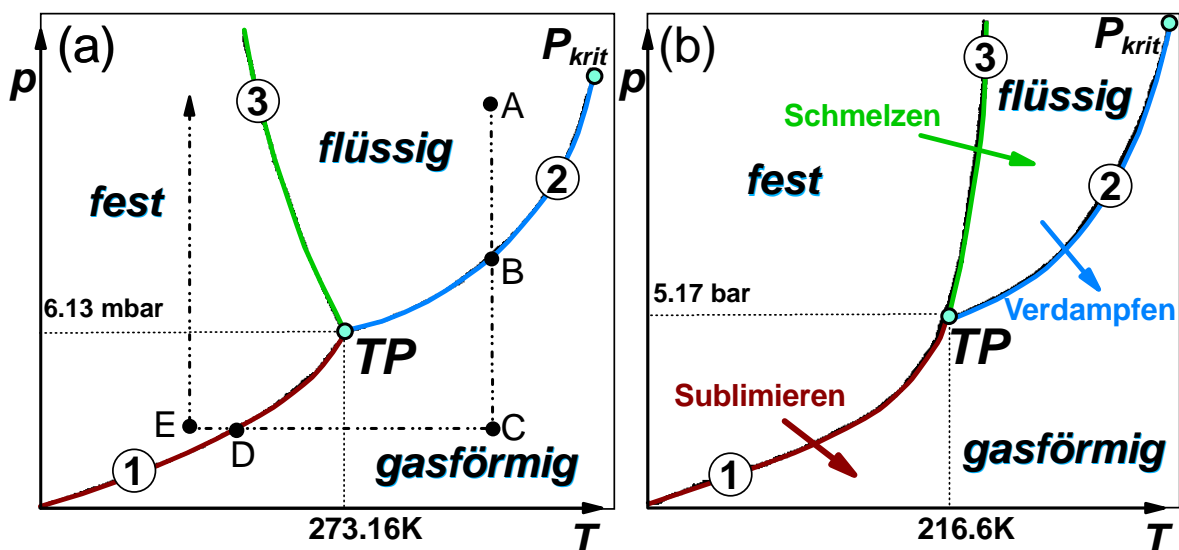


Abbildung 5.37: Zustandsdiagramme von Wasser (a) und Kohlendioxid (b).

In Abb. 5.37 sind die Gleichgewichtskurven der verschiedenen Zustandsänderungen von Wasser und Kohlendioxid gemeinsam in ein Druck-Temperatur-Phasendiagramm eingezeichnet. Die Kurven teilen

die Fläche des gesamten Druck-Temperatur-Diagramms in 3 Teile. Entlang von Kurve 1 sind die feste und die gasförmige im Gleichgewicht. Entlang von Kurve 2, der Dampfdruckkurve, die am kritischen Punkt P_{krit} endet, sind Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Schließlich sind entlang von Kurve 3, der Schmelzdruckkurve Flüssigkeit und feste Substanz im Gleichgewicht. Weil die in Abb. 5.37 gezeigten Diagramme alle Informationen über den Aggregatzustand einer Substanz enthalten, werden sie als *Zustandsdiagramme* bezeichnet.

Anhand des Zustandsdiagramms kann die Änderung des Zustandes von Wasser verfolgt werden. Geht man vom Punkt *A* aus, bei dem Wasser flüssig ist, und erniedrigt den Druck, so erreicht man Punkt *B*. Um die Temperatur an diesem Punkt konstant zu halten, wird aus der Umgebung die Verdampfungswärme zugeführt, wobei das Wasser verdampft. Bei weiterer Drucksenkung gelangt man zu Punkt *C*. Beginnt man jetzt bei konstantem Druck die Temperatur zu erniedrigen, so gelangt man zu Punkt *D*. Am Punkt *D* geht der Dampf bei konstanter Temperatur unter Abgabe der Sublimationswärme in den festen Zustand über. Nach weitere Abkühlung gelangt man zu Punkt *E*, wo dann bei konstanter Temperatur der Druck erhöht wird. Bei Wasser ist interessant, daß man bei Druckerhöhung irgendwann wieder in den flüssigen Zustand gelangt. Wie oben bereits diskutiert wurde, liegt dies daran, daß $\Delta V = V_{\text{Fl}} - V_{\text{Fest}} < 0$ ist. Kohlendioxid bleibt dagegen auch bei noch so hohen Drucken fest.

Es muß nun noch kurz diskutiert werden, in welchem Zustand die Substanz am Punkt *TP* vorliegt. Im Schnittpunkt der Kurven 2 und 3 müssen alle drei Aggregatzustände nebeneinander im Gleichgewicht sein, da entlang von 1 fester und gasförmiger und entlang von 2 flüssiger und gasförmiger Zustand im Gleichgewicht sind. Da entlang von 3 flüssiger und fester Zustand im Gleichgewicht sind, muß die Kurve 3 auch durch den Schnittpunkt der Kurven 1 und 2 verlaufen. Weil an dem Punkt *TP* alle Aggregatzustände koexistieren, nennt man *TP* den *Tripelpunkt*. Er liegt bei Wasser³⁴ bei $p = 6.13 \text{ mbar}$ und $T = 273.16 \text{ K}$, bei Kohlendioxid bei $p = 5.17 \text{ bar}$ und $T = 216.6 \text{ K}$. Man sieht unmittelbar aus Abb. 5.37, daß für einen Druck unterhalb demjenigen des Tripelpunktes, die Substanzen nicht im flüssigen Zustand existieren können. Festes Kohlendioxid (Trockeneis) geht deshalb für Atmosphärendruck bei Erwärmung direkt vom festen in den gasförmigen Zustand über.

Adiabatische Expansion von Kohlendioxid:

In einer Gasflasche befindet sich Kohlendioxid bei Raumtemperatur und hohem Druck. Kohlendioxid liegt dann in flüssiger Form vor. Öffnet man die Gasflasche und läßt das Kohlendioxid schnell auströmen, so findet eine adiabatische Expansion statt. Bei der Entspannung geht das Kohlendioxid vom Flüssigen in den gasförmigen Zustand über. Dabei muß allerdings die Verdampfungswärme aufgebracht werden. Da der Prozeß adiabatisch abläuft, wird die Verdampfungswärme dem Gas entzogen, wodurch sich dieses stark abkühlt und schließlich verfestigt. Man erhält durch die adiabatische Expansion festes Kohlendioxid, daß bei $p = 1 \text{ bar}$ eine Temperatur von $T = -79^\circ\text{C}$ besitzt.

Abschließend sei bemerkt, daß das Zustandsdiagramm von Stoffen mit nur 3 Aggregatzuständen den einfachsten Fall darstellt. Ein große Zahl von Stoffen existiert jedoch in zwei oder mehr festen Aggregatzuständen mit unterschiedlicher Kristallstruktur. Die Zustandsdiagramme werden dann erheblich komplizierter. Dasselbe gilt für Systeme, die aus mehreren *Komponenten* bestehen (z.B. Lösung von Kochsalz in Wasser: Komponente 1 = Kochsalz; Komponente 2 = Wasser). In solchen Systemen können mehrere *Phasen* existieren, bei denen es sich um räumlich getrennte Gebiete handelt, von denen jedes in bezug auf seine physikalischen Eigenschaften räumlich homogen ist (z.B. Phase 1: Einkristall; Phase 2: Salzlösung).

³⁴Der Tripelpunkt von Wasser wird, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, als Fixpunkt für die Kelvin-Skala verwendet und auf $T = 273.16 \text{ K}$ festgelegt.

5.3.2 Lösungen

Verschiedene Arten von Lösungen

1. Gase in Gasen:

Cavendish (1781) und **Dalton** (1802) beschäftigten sich mit dem Druck von Gasgemischen. Sie erkannten rein empirisch, daß der Gesamtdruck einer Gasmischung gleich groß ist, wie die Summe aller Partialdrücke der Gaskomponenten:

$$p_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad . \quad (5.3.14)$$

Dies ist das **Daltonsche Partialdruckgesetz**. Unter dem Partialdruck einer Komponente versteht man dabei den Druck, den diese ausüben würde, wenn sie alleine in dem Behälter wäre. Da die Gesetze von **Boyle-Mariotte** und **Gay-Lussac** unabhängig von der speziellen Gassorte sind, gelten diese Gesetze auch für Mischungen.

Definition der relativen Luftfeuchtigkeit:

Ist $p_{\text{H}_2\text{O}}$ der gemessene Wasserpartialdruck und $p_S(T)$ der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der Temperatur T , so definiert man die relative Luftfeuchtigkeit als

$$f_{\text{rel}} = 100\% \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_S(T)} \quad . \quad (5.3.15)$$

Die relative Luftfeuchtigkeit gibt also das Verhältnis des Wasserpartialdrucks zum Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur an.

2. Gase in Flüssigkeiten:

Die in einer Flüssigkeit gelöste Gasmenge ist bei gegebener Temperatur proportional zum Partialdruck dieses Gases über der Lösung (**Henry-Dalton'sches Gesetz**). Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. So läßt sich z.B. Wasser durch Abkochen luftfrei machen.

3. Gase in Festkörpern:

Bei der Diskussion von Oberflächenphänomenen in Kapitel 3 wurde gezeigt, daß Flüssigkeitsmoleküle an den Gefäßwänden haften bleiben (**Adhäsion**). Im Gegensatz dazu versteht man unter **Okklusion** die Absorption eines Gases, das dabei in tiefere Schichten des Festkörpers eindringt. Fast alle Metalle können Gase okkludieren und geben diese im Vakuum erst wieder bei hohen Temperaturen ab. Platin und Paladium können z.B. beträchtliche Mengen an Wasserstoff aufnehmen.

4. Feste Stoffe in Flüssigkeiten:

Bei Lösen von Festkörpern in Flüssigkeiten ist zur Überwindung der intermolekularen Kräfte Energie notwendig. Da elektrische Prozesse bei Lösungsvorgängen eine wichtige Rolle spielen, sind Wasser und Ammoniak ausgesprochen gute Lösungsmittel für ionogene und polare Verbindungen. Sie besitzen elektrische Dipolmomente und können sich deshalb an die gelösten Moleküle oder Ionen anlagern. Man spricht von **Solvation**, speziell beim Wasser von **Hydratation**.

Je nachdem, ob die Anlagerungsenergie größer oder kleiner als die Bindungsenergie ist, verläuft dieser Vorgang exotherm, also unter Wärmeabgabe, oder endotherm, also unter

Wärmeaufnahme.³⁵

Osmose

Eine Lösung (z.B. Zucker in Wasser) befindet sich in einem Behälter, der durch eine semipermeable Membran in zwei Teile unterteilt ist. Im Teilvolumen *A* befindet sich die Lösung, während sich im Teilvolumen *B* nur das Lösungsmittel (Wasser) befinden soll (siehe Abb. 5.38). Die semipermeable Trennwand hat die Eigenschaft, Wassermoleküle durchzulassen, nicht aber die größeren Zuckermoleküle. Nach einiger Zeit stellt sich in Teilvolumen *A* ein Überdruck, der sogenannte *osmotische Druck* ein. Ist die semipermeable Membran elastisch, so wölbt sie sich in das Teilvolumen *B* hinein.

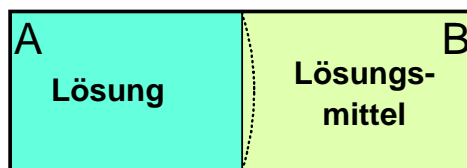


Abbildung 5.38: Zum osmotischen Druck. Die semipermeable Membran ist nur für die Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber für die des gelösten Stoffes durchlässig.

Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn der Wasserpartialdruck auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist. Im Bild der kinetischen Gastheorie (siehe Abschnitt 5.4) bedeutet das, daß pro Zeiteinheit gleichviele Wassermoleküle von links und rechts auf die Membran treffen. Unter diesen Bedingungen verhalten sich die Zuckermoleküle wie ein verdünntes bzw. ideale Gas. Für den osmotischen Druck p_{os} gilt dann die allgemeine Gasgleichung und man erhält

$$p_{os} = \frac{\nu R T}{V} \quad . \quad (5.3.16)$$

Diese Beziehung nennt man das **Van't Hoff'sche Gesetz**. ν bezeichnet hierbei die Anzahl der gelösten Mole (z.B. Zucker in Wasser).

Der osmotische Druck einer Lösung ist also gleich demjenigen, die der gelöste Stoff ausüben würde, wenn seine Moleküle als ideales Gas im gleichen Raum vorhanden wären, den die Lösung einnimmt. In der Natur spielt der osmotische Druck eine bedeutende Rolle (z.B. beim Aufsteigen von Säften in Pflanzen).

Messung des osmotischen Drucks mit einer Pfefferschen Zelle:

Eine zweckmäßige Anordnung zur Messung des osmotischen Druckes ist die *Pfeffersche Zelle* (siehe Abb. 5.39). In einer Blase mit semipermeable Wand befindet sich dabei eine Zuckerlösung, außerhalb davon reines Wasser. Durch den osmotischen Druck steigt die Lösung im Steigrohr um die Höhe h über den äußeren Wasserspiegel an. Daraus läßt sich der osmotische Druck nach der Formel für den hydrostatischen Druck (vergleiche Gl.(3.3.12) zu

$$p_{os} = \rho_{Lösung} g h \quad . \quad (5.3.17)$$

berechnen.

³⁵Löst man Äthanol in Wasser, so beobachtet man eine Temperaturerhöhung durch die bei der Anlagerung der H₂O-Moleküle

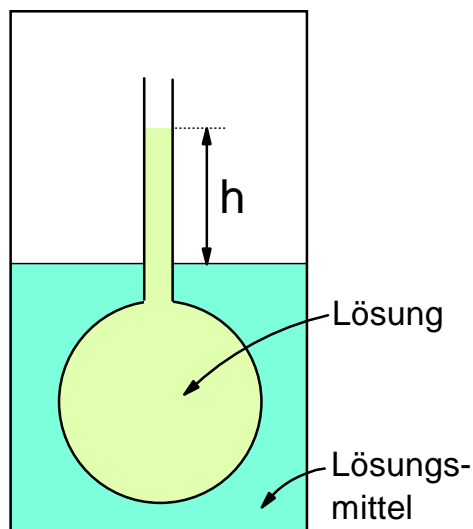


Abbildung 5.39: Messung des osmotischen Drucks mit einer Pfefferfahne.

Dampfdruck und Siedepunkt von Lösungen

Die Untersuchung des Dampfdruckes von Lösungen ist besonders interessant, da man daraus die Bindungskräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Molekülen des gelösten Stoffes untersuchen kann. Man erwartet, daß der Dampfdruck einer Lösung kleiner wird, wenn die Kräfte zwischen seinen Molekülen und denen des gelösten Stoffes groß sind, da dann weniger Moleküle aus der Lösung austreten.

Wir betrachten zunächst die Mischung zweier Stoffe A und B , die bei einer bestimmten Temperatur die Dampfdrucke p_{A0} und p_{B0} haben sollen. Sind die intermolekularen Kräfte zwischen A und B genauso groß, wie zwischen den Molekülen von A und B selbst, so ist es für ein verdampfendes Molekül egal, ob in seiner Umgebung A - oder B -Moleküle sind. Der Partialdruck von A nimmt, wie in Abb. 5.40a gezeigt, linear mit dem Anteil von A an der Mischung ab. Entsprechendes gilt für B . Der Dampfdruck verläuft in diesem Fall linear zwischen p_{A0} und p_{B0} . Man nennt eine solche Mischung eine *ideale Mischung*. Falls die Kräfte zwischen A und B stärker sind, als zwischen gleichartigen Molekülen von A oder B , dann werden durch Zugabe von B zu A die Moleküle A am Verdampfen gehindert und der Partialdruck p_A wird reduziert. Entsprechendes gilt umgekehrt für die Zugabe von B zu A (siehe gestrichelte Kurven in Abb. 5.40a).³⁶

Wir wollen im folgenden nur Mischungen von Stoffen A und B betrachten, von denen der eine (B) bei der betreffenden Temperatur einen sehr kleinen Dampfdruck hat. Der gesamte Dampfdruck p ist dann praktisch gleich dem Partialdruck des Stoffes A (siehe Abb. 5.40b). Diese Dampfdruckerniedrigung hat zur Folge, daß der Siedepunkt einer solchen Lösung höher liegt als der des reinen Lösungsmittels A . Als relative Dampfdruckerniedrigung wird der Ausdruck $(p - p_A)/p_A$ bezeichnet, worin p_A der Dampfdruck über dem reinen Lösungsmittel (Stoff A) und p den Druck über der Lösung bezeichnet. Sind die Lösungen stark verdünnt, so befindet man sich in Abb. 5.40b ganz in der Nähe von p_{A0} . In diesem Gebiet gilt für die Steigung der $p(X_B)$ -Kurve $-\Delta p/X_B \simeq p_{A0}/1$ oder $\Delta p/p_{A0} = -X_B$, wobei

an die Alkoholmoleküle frei werdende Energie. Bei der Lösung von CaCl_2 in Wasser entstehen Ionen, die sich in Lösungsmittel mit einer Hydrathülle umgeben. Da die Hydrationsenergie größer ist als die zur Dissoziation aufzubringende Energie, führt die freiwerdende Energie zu einer Temperaturerhöhung.

³⁶Walter J. Moore vergleicht dieses Verhalten mit der Auswanderungsrate von Staaten, aus der man auf die inneren Verhältnisse eines Staates schließen könne. "Wenn das Leben der Nation erfreulich ist, so ist die Tendenz zur Emigration klein".

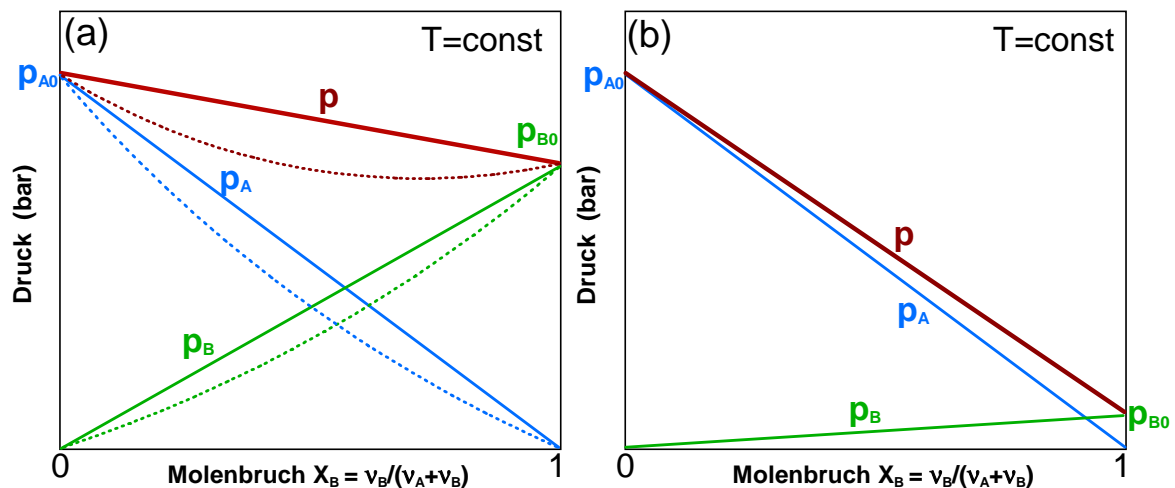


Abbildung 5.40: Dampfdruck der Mischungen zweier Stoffe mit etwa gleichen (a) und sehr unterschiedlichen Dampfdrücken p_{A0} und p_{B0} .

$\Delta p = p - p_{A0}$ und $X_B = \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$ der Molenbruch ist. Berücksichtigt man ferner, daß bei sehr verdünnten Lösungen die Molzahl $\nu_A \gg \nu_B$ ist, so erhält man

$$\frac{p - p_{A0}}{p_{A0}} = \frac{\Delta p}{p_{A0}} = -\frac{\nu_B}{\nu_A} \quad (5.3.18)$$

Man nennt dieses Gesetz das **Raoult'sche Gesetz**. Das Minuszeichen deutet an, daß es sich um eine Erniedrigung des Dampfdruckes handelt. Die Dampfdruckerniedrigung ist demnach proportional zur Menge des gelösten Stoffes. Dieser Effekt beruht auf der größeren Kohäsion in der Lösung.

Messung der Dampfdruckerniedrigung:

Es wird der Dampfdruck über dem reinen Lösungsmittel (Wasser) und über der gleichen Menge Zuckerlösung verglichen. Durch Öffnen des Hahn in der in Abb. 5.41 gezeigten Anordnung stellt man zunächst Druckausgleich her. Schließt man den Hahn, so stellt sich das Manometer sofort gemäß den in den getrennten Räumen herrschenden Dampfdrücken ein. Der Dampfdruck über der Lösung ist immer niedriger als über dem reinen Lösungsmittel.

Aus der Dampfdruckerniedrigung folgt, daß Lösungen einen höheren Siedepunkt haben als das reine Lösungsmittel. Reines Wasser hat beispielsweise bei 373 K einen Dampfdruck von 1.013 bar. Eine Lösung hat einen etwas geringeren Dampfdruck. Der Dampfdruck von 1.013 bar ist allerdings zur Überwindung des Luftdruckes über der Flüssigkeit notwendig. Demnach wird die Siedetemperatur bei einer etwas höheren Temperatur liegen. Man erhält eine *Siedepunktserhöhung* um ΔT_S (siehe hierzu Abb. 5.42). Die Siedepunktserhöhung von Lösungen ist als eine direkte Folge der Dampfdruckerniedrigung.

Aus Abb. 5.42 folgt sofort die Beziehung³⁷

$$\frac{p_0 - p}{T - T_0} \simeq \frac{dp}{dT} \quad (5.3.19)$$

³⁷Im folgenden wird p_0 für den Sättigungsdampfdruck des reinen Lösungsmittels verwendet.

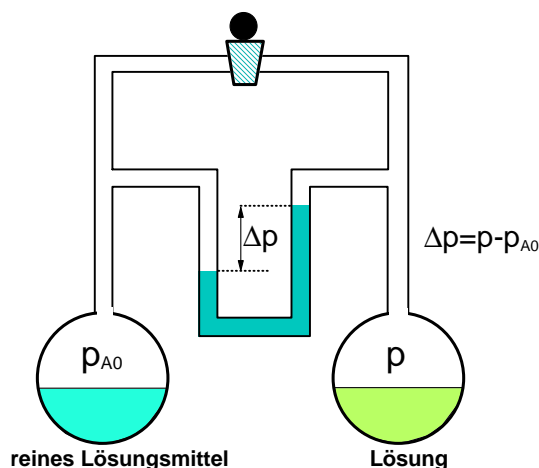


Abbildung 5.41: Zur Messung der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen.

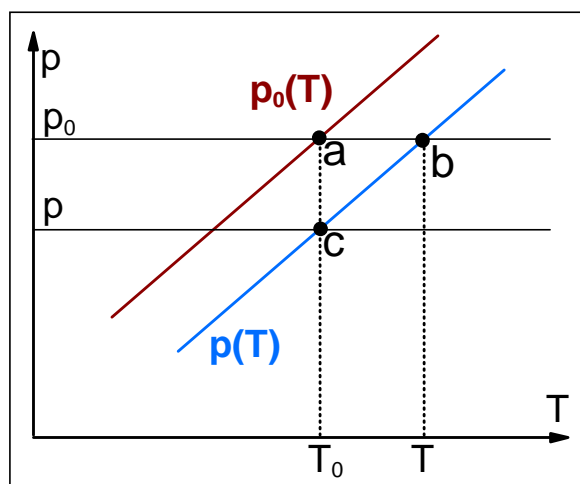


Abbildung 5.42: Zur Siedepunkterhöhung von Lösungen.

In dieser Gleichung kann man, da es sich um kleine Druck- und Temperaturdifferenzen handelt, den Differenzenquotienten in guter Näherung durch den Differentialquotienten ersetzen. Für diesen gilt aber auch die **Clausius-Clapeyronsche** Gleichung, wodurch man

$$\frac{p_0 - p}{T - T_0} = \frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_{0V}\nu_0}{T_0(V_D - V_{F1})} \quad (5.3.20)$$

Hierbei ist Λ_{0V} die molare Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels. Da $V_D \gg V_{F1}$, kann V_{F1} vernachlässigt werden. Benutzt man ferner für V_D die allgemeine Gasgleichung $V_D = \nu_0 RT_0/p_0$, so erhält man

$$\frac{p_0 - p}{T - T_0} = \frac{\Lambda_{0V}p_0}{RT_0^2} \quad (5.3.21)$$

Daraus folgt für die Siedepunkterhöhung

$$T - T_0 = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{RT_0^2}{\Lambda_{V0}} . \quad (5.3.22)$$

Verwendet man für die Dampfdruckänderung Gl.(5.3.18), so erhält man das **Raoult'sche** Gesetz für die Siedepunkterhöhung zu

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{\Lambda_{V0}} \frac{\nu_1}{\nu_0} . \quad (5.3.23)$$

Hierbei ist ν_0 die Molzahl des Lösungsmittels und ν_1 diejenige des gelösten Stoffes.

Aus der Dampfdruckerniedrigung folgt auch, daß der Gefrierpunkt einer Lösung tiefer liegt als der des Lösungsmittels. Man erhält eine *Gefrierpunktserniedrigung* um ΔT_G .

Kältemischung:

Ein Gemisch aus Eis und Wasser hat eine Temperatur von 0°C . Wird jedoch Kochsalz dazugegeben, so sinkt die Temperatur ab, ohne daß die Lösung erstarrt. Der Grund dafür ist, daß sich Kochsalz in Eis und im Wasser löst. Die dazu nötige Lösungswärme wird dem System entzogen. Auf diese Weise kann man bei günstigem Mischungsverhältnis Temperaturen bis herunter zu -22°C erreichen.

5.4 Kinetische Gastheorie

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir gesehen, daß Wärme eine Energieform ist. Es wurde allerdings nichts darüber gesagt, welche Energieform der Wärme zuzuschreiben ist. Darüber sagt der 1. Hauptsatz nichts aus. Jede weitergehende Aussage über die spezielle Natur der Wärmeenergie stellt deshalb eine Hypothese dar, die über die unmittelbare Erfahrung hinausgeht. Es liegt aber nahe die Wärmeenergie mit der atomistischen Struktur der Materie zu verknüpfen. Die kleinsten Teile der Materie sind im allgemeinen nicht in Ruhe und besitzen deshalb eine kinetische Energie. Man kann diese Bewegung zwar nicht direkt sehen, aber doch wenigstens indirekt sichtbar machen (**Brownsche Molekularbewegung**). Man hat deshalb die Hypothese aufgestellt (**R. Clausius** und **J. Cl. Maxwell**), daß die Wärmeenergie identisch mit der kinetischen Energie der Moleküle bzw. Atome ist. Die auf dieser Hypothese basierende Theorie nennt man die *molekularkinetische Theorie der Wärme*.

Betrachtet man zunächst ein ideales Gas, so besteht dieses vom molekularen Standpunkt aus betrachtet aus Molekülen verschwindender Volumenausdehnung, die keine Kräfte aufeinander ausüben. Ein Molekül eines idealen Gases muß sich also gleichförmig geradlinig bewegen, bis es mit einem anderen Molekül oder der Wandung des Gefäßes zusammenstößt, wobei es elastisch reflektiert wird. Man kann zu einem realen Gas weitergehen, indem man den Molekülen ein endliches Volumen gibt und endliche Wechselwirkungskräfte zuläßt. Basierend auf diesen einfachen Annahmen, kann man mit Hilfe der molekularkinetischen Theorie Aussagen über die Zustandsgleichung, die spezifischen Wärmen, die Wärmeleitung usw. machen, die alle im Einklang mit der Erfahrung stehen. Man betrachtet heute deshalb diese Theorie als in ihren Grundzügen gesichert.

5.4.1 Gaskinetischer Druck

Es soll nun zunächst gezeigt werden, daß das Gesetz von **Boyle-Mariotte** sich aus dem molekularen Aufbau eines gasförmigen Stoffes verstehen läßt. Dazu schreiben wir den Molekülen eines Gases folgende Eigenschaften zu:

- Die Moleküle eines Gases befinden sich in ständiger ungeordneter Bewegung. Zwischen zwei Zusammenstößen bewegen sie sich gleichförmig geradlinig, d.h. sie üben in dieser Zeit keine Wechselwirkungskräfte aus.
- Bei Zusammenstößen untereinander und mit der Wand des Gefäßes verhalten sich die Gasmoleküle wie vollkommen elastische Kugeln. Damit wird die vom Gas auf die Behälterwand ausgeübte Kraft auf die Stöße der Moleküle gegen die Wand zurückgeführt.

Da die Masse m der Moleküle klein gegen die Masse der Wand sind, werden die Moleküle nach dem Auftreffen reflektiert. Die Impulsänderung eines senkrecht auf die Wand auftreffenden Moleküls mit dem Impuls $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ beträgt $\Delta p = 2|\mathbf{p}| = 2mv$, da beim Stoß der Impuls umgekehrt wird (vergleiche Abschnitt 1.10). Für die pro Stoß auf die Wand übertragene Kraft ergibt sich betragsmäßig

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv}{\Delta t} \quad . \quad (5.4.1)$$

Dabei ist Δt die unbekannte Wechselwirkungszeit zwischen Molekül und Wand.³⁸

³⁸Dieser Zusammenhang kann mit einer Waage überprüft werden, auf deren eine Waagschale in periodischer Folge Kugeln auftreffen. Die resultierende Kraft hängt von der Masse, der Geschwindigkeit und der Anzahl der Kugeln, die pro Zeiteinheit auf die Waagschale auftreffen, ab.

Zur Ableitung des **Boyle-Mariotteschen** Gesetz aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie sollen folgende vereinfachenden Annahmen gemacht werden.³⁹

1. Das Gas soll aus N Molekülen bestehen, die in einen Würfel mit Volumen V eingeschlossen sind.
2. Die Gasmoleküle haben alle den gleichen Geschwindigkeitsbetrag.
3. Jeweils $1/6$ der Gasmoleküle bewege sich senkrecht auf eine der 6 Würfelflächen zu.

In der Zeit Δt wird eine Wand von den Molekülen erreicht, die maximal die Strecke $v\Delta t$ von der Wand entfernt sind, sich also im Volumen $Av\Delta t$ vor der Wand befinden. Hierbei ist A die Würfelfläche. Die Zahl der Moleküle, die pro Zeit Δt auf die Wand treffen, ist dann

$$Z = \frac{1}{6}N\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{6}N\frac{Av\Delta t}{V} . \quad (5.4.2)$$

Durch die Z Moleküle wird aufgrund der Impulsänderung die Kraft

$$F = Z\frac{2mv}{\Delta t} = \frac{1}{3}N m v^2 \frac{A}{V} \quad (5.4.3)$$

auf die Wand ausgeübt. Mit der Teilchendichte $n = N/V$ und $p = F/A$ ergibt sich damit der Druck

$$p = \frac{1}{3} n m v^2 . \quad (5.4.4)$$

Dies ist die *Grundgleichung der kinetischen Gastheorie*. Der Druck eines Gases auf die Wand des einschließenden Gefäßes ist damit gleich der auf die Flächeneinheit der Wand übertragene Impulsänderung der Moleküle. Das **Boyle-Mariottesche** Gesetz ergibt sich mit diesem Ausdruck sofort zu

$$p V = \frac{1}{3} N m v^2 = const . \quad (5.4.5)$$

Die Konstante

$$\frac{1}{3} N m v^2 = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \quad (5.4.6)$$

enthält offensichtlich die kinetische Energie der einzelnen Moleküle. Andererseits hängt sie über die allgemeine Gasgleichung $pV = \nu RT$ mit der absoluten Temperatur zusammen. Man erhält daraus

$$p V = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m v^2 = \nu R T \quad (5.4.7)$$

³⁹Diese vereinfachenden Annahmen werden in den folgenden Abschnitten bei einer genaueren Betrachtung dann teilweise wieder zurückgenommen.

Beträgt die Stoffmenge genau ein Mol, d.h. $\nu = 1$ und $N = N_A$, so ergibt sich

$$RT = \frac{2}{3} N_A \frac{1}{2} m v^2 \quad (5.4.8)$$

und damit

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.4.9)$$

Hierbei ist $k_B = R/N_A$ die bereits oben eingeführte **Boltzmann-Konstante**. Sie hat den Zahlenwert

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (5.4.10)$$

Damit ist gezeigt, daß das Produkt $k_B T$ ein Maß für die Energie des einzelnen Moleküls ist und zwar für die kinetische Energie seiner Translationsbewegung. Man bezeichnet die Summe der Energien aller Moleküle eines Stoffes als die innere Energie des Stoffes. Die abgeleiteten Ausdrücke zeigen dann, daß die Temperatur eines Stoffes ein Maß für seine innere Energie ist.

Die bisherige Überlegung enthält die vereinfachenden Annahmen, daß alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit v haben und senkrecht auf die Wand auftreffen. Wir werden nun im folgenden unter Berücksichtigung einer Geschwindigkeitsverteilung entsprechende Beziehungen ableiten. Es wird sich zeigen, daß sich dann die hier gemachten Aussagen nur für die Mittelwerte der entsprechenden Größen halten lassen.

5.4.2 Boltzmannsche Energieverteilung

Die Antwort auf die Frage, mit welchen Geschwindigkeiten man für die Moleküle in einem idealen Gas bei der Temperatur T zu rechnen hat, geben der **Boltzmannsche** Energieverteilungssatz und das **Maxwellsche** Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung. Es soll nun zuerst anhand zweier einfacher Beispiele der Begriff einer Verteilungsfunktion plausibel gemacht werden.

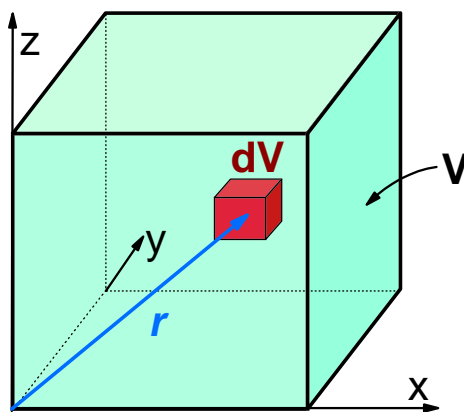


Abbildung 5.43: Volumen V mit N Teilchen.

Wir betrachten dazu ein Volumen V , in dem sich N Teilchen befinden sollen (siehe Abb. 5.43). Die Schwerkraft soll zunächst vernachlässigt werden und das Gas sei homogen verteilt. Dann ist die Teilchendichte $n = N/V$ im ganzen Raum konstant. Unter diesen Bedingungen ist die Zahl der Teilchen dN , die sich im Volumenelement $dV = dx dy dz$ am Ort \mathbf{r} befinden, proportional zur Größe des Volumenelements, d.h. $dN \propto dV$ und man kann schreiben

$$dN = f(\mathbf{r}) dV \quad . \quad (5.4.11)$$

Hierbei nennt man $f(\mathbf{r})$ die räumliche Verteilungsfunktion. Sie hat die Bedeutung einer Teilchendichte am Ort \mathbf{r} . In diesem einfachen Beispiel läßt sich $f(\mathbf{r})$ sofort angeben:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = n = \text{const} \quad . \quad (5.4.12)$$

Das heißt, $f(\mathbf{r})$ ist also unabhängig vom Ort. Wegen $\int_V dN = N$ einerseits und $\int_V dN = \int_V f(\mathbf{r}) dV$ andererseits gilt

$$\int_V f(\mathbf{r}) dV = N$$

oder

$$\frac{1}{N} \int_V f(\mathbf{r}) dV = 1 \quad . \quad (5.4.13)$$

Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r})$ ist auf die Teilchenzahl N normiert.

Nun soll in z -Richtung die Schwerkraft eingeschaltet werden, die bisher vernachlässigt wurde. Ferner soll das den Teilchen zur Verfügung stehende Volumen in z -Richtung unbegrenzt sein. Aus der Aerostatik ist bereits bekannt, daß der Druck eines idealen Gases bei konstanter Temperatur nach der *barometrischen Höhenformel* als Funktion der Höhe z abnimmt (vergleiche Abschnitt 3.3.4, Gl.(3.3.29))

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\rho_0}{p_0} g z\right) \quad . \quad (5.4.14)$$

Dabei bedeuten ρ_0 und p_0 die Dichte und den Druck des Gases bei der Höhe $z = 0$. Bei einem idealen Gas ist bei konstanter Temperatur die Teilchendichte proportional zum jeweils herrschenden Druck (**Boyle-Mariottesches Gesetz**). Das heißt, es gilt

$$n(z) \propto p(z)$$

und damit

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{\rho_0}{p_0} g z\right) \quad . \quad (5.4.15)$$

Bezieht man nun die Dichte ρ_0 auf ein Mol eines Gases, das nur aus Molekülen der Masse m bestehen soll, kann man mittels der allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase den Exponenten durch molekulare Größen ausdrücken. Es gilt

$$\frac{\rho_0 g z}{p_0} = \frac{M_0 g z}{V_0 p_0} = \frac{N_A m g z}{V_0 p_0} = \frac{N_A m g z}{R T} = \frac{m g z}{(R/N_A) T} = \frac{m g z}{k_B T} \quad . \quad (5.4.16)$$

Hierbei ist M_0 die Molmasse, V_0 das Molvolumen und N_A die Avogadro-Konstante. Man erhält somit

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}}{k_B T}\right) \quad (5.4.17)$$

Diese Dichteverteilung gilt für die atmosphärische Luft natürlich nicht streng, da die Voraussetzungen $T = \text{const}$ und gleiche Masse aller Gasmoleküle nicht erfüllt sind und Turbulenzen zusätzlich die Verteilung stören. Eine durch Gl.(5.4.17) gegebene Verteilung muß sich aber z.B. auch für aufgeschwemmte Teilchen der Dichte ρ in einer Flüssigkeit der Dichte ρ' einstellen. Unter Berücksichtigung des Auftriebes erhält man

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{(\rho - \rho')V_T g z}{k_B T}\right) \quad (5.4.18)$$

Hierbei ist V_T das Teilchenvolumen. Mit Hilfe dieses Ausdruckes bestimmte **Perrin**⁴⁰ aus dem Sedimentationsgewicht aufgeschwemmter Teilchen die **Boltzmann**-Konstante und aus dieser mit Hilfe von $k_B = R/N_A$ die **Avogadro**-Konstante.

Da die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r})$ die Teilchendichte am Ort \mathbf{r} angibt, darf man auch schreiben

$$f(\mathbf{r}) = f(z) = f_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = f_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(z)}{k_B T}\right) \quad (5.4.19)$$

Hierbei entspricht f_0 der Teilchendichte n_0 . Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r})$ (siehe Abb. 5.44) gibt die Dichte der Teilchen eines Gases der Temperatur T am Ort \mathbf{r} , an dem ein Teilchen die potentielle Energie $E_{\text{pot}}(z) = mgz$ besitzt, an. Der Ausdruck

$$f(\mathbf{r})dV = f_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(z)}{k_B T}\right) dx dy dz \quad (5.4.20)$$

gibt die Anzahl der Teilchen an, die sich in einem Volumenelement der Größe dV am Ort \mathbf{r} mit der potentiellen Energie $E_{\text{pot}}(z)$ aufhalten, wenn das Gas die Temperatur T besitzt.

Die Verallgemeinerung dieser Erkenntnis ist der **Boltzmannsche Energieverteilungssatz**:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = f_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) + E_{\text{kin}}(\mathbf{v})}{k_B T}\right) \quad (5.4.21)$$

An der Stelle der potentiellen Energie steht jetzt die Gesamtenergie E , d. h. die Summe aus potentieller und kinetischer Energie. Der **Boltzmannsche Energieverteilungssatz** ermöglicht, die Verteilung der Teilchen eines Systems bei der Temperatur T nicht nur auf die verschiedenen Zustände der potentiellen, sondern auch auf diejenigen der kinetischen Energie auszurechnen. Die Verteilungsfunktion ist jetzt sowohl eine Funktion des Ortes und der Geschwindigkeit. In Gl.(5.4.21) wurde vereinfachend angenommen, daß die potentielle Energie nur von der Ortsgeschwindigkeit und die kinetische Energie nur von der Geschwindigkeitskomponente abhängt.

Wegen $E = E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) + E_{\text{kin}}(\mathbf{v})$ kann man die Verteilungsfunktion faktorisieren und erhält

⁴⁰**Perrin**: 1870 - 1942.

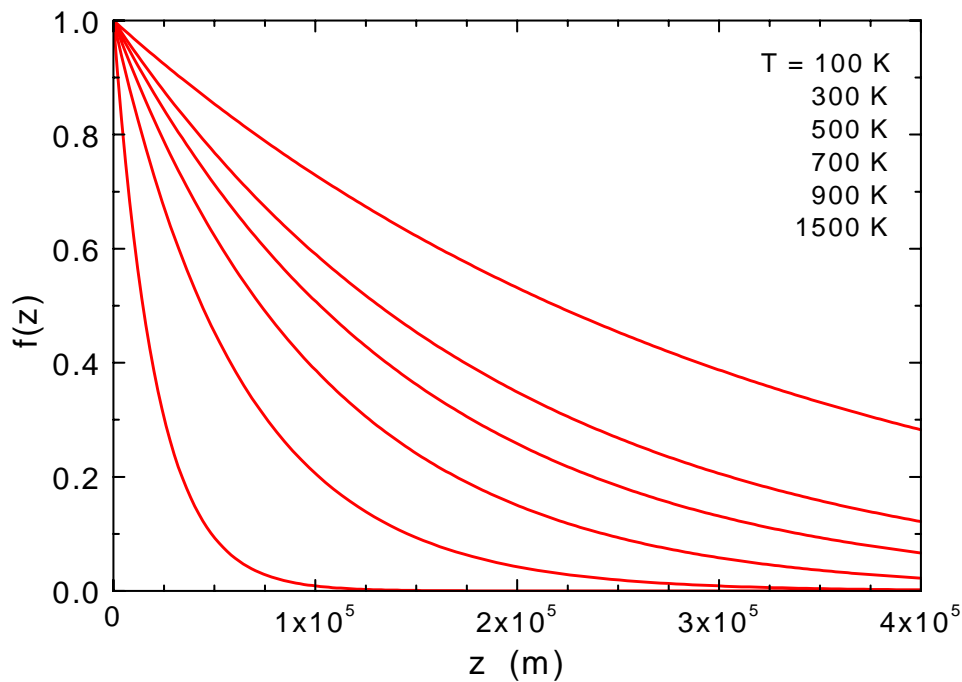


Abbildung 5.44: Dichte der Teilchen eines Gases der Temperatur T am Ort \mathbf{r} , an dem ein Teilchen die Energie $p_{\text{pot}}(z) = mgz$ besitzt.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_1(\mathbf{r}) + f_2(\mathbf{v}) \quad , \quad (5.4.22)$$

wobei $f_1(\mathbf{r})$ die geschwindigkeitsunabhängige Verteilung im Ortsraum angibt. Sie ist gleich der Teilchendichte am Ort \mathbf{r} . Man erhält sie durch Integration der Funktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ über alle Geschwindigkeiten

$$f_1(\mathbf{r}) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \, dv_x dv_y dv_z = n(\mathbf{r}) \quad . \quad (5.4.23)$$

Damit gilt für die Verteilung der Geschwindigkeiten an einem festen Ort \mathbf{r}

$$f_2(\mathbf{v}) = \phi(\mathbf{v}) = \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{n(\mathbf{r})} \quad . \quad (5.4.24)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung ist auf eins normiert:

$$\int \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\mathbf{v}) \, dv_x dv_y dv_z = \int \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{v})}{n(\mathbf{r})} \, dv_x dv_y dv_z = \frac{n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} = 1 \quad . \quad (5.4.25)$$

Die Funktion $\phi(\mathbf{v})$ gibt also die Wahrscheinlichkeit dafür an, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen v_x und $v_x + dv_x$, v_y und $v_y + dv_y$ und v_z und $v_z + dv_z$ zu finden, d.h. ein Teilchen im Volumenelement $dv_x dv_y dv_z$ des Geschwindigkeitsraumes zu finden.

Interessiert man sich nur für die Geschwindigkeitsverteilung bei fester potentieller Energie, so erhält man

$$\phi(\mathbf{v}) = \phi_0 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad \int \int_{-\infty}^{\infty} \int \phi(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = 1 \quad . \quad (5.4.26)$$

Aus der Normierung ergibt sich der Wert für ϕ_0 zu $\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$ und damit

$$\phi(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad . \quad (5.4.27)$$

Wegen $\mathbf{v} = v_x \hat{\mathbf{x}} + v_y \hat{\mathbf{y}} + v_z \hat{\mathbf{z}}$ und $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ folgt mit

$$\phi(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} - \frac{mv_y^2}{2k_B T} - \frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \quad (5.4.28)$$

die **Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung**

$$\phi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \quad (5.4.29)$$

Der Ausdruck gibt die Verteilung der x -Komponente der Geschwindigkeiten an. Für die y - und z -Komponenten ergeben sich völlig analoge Ausdrücke. Die Größe $\phi(v_x)dv_x$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall zwischen v_x und $v_x + dv_x$ anzutreffen.

Multipliziert man $\phi(v_x)$ mit der räumlichen Teilchendichte n sowie mit dv_x , erhält man

$$\phi(v_x) n dv_x = n(v_x) dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad . \quad (5.4.30)$$

Dabei ist $n(v_x)dv_x$ die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit, die eine Geschwindigkeitskomponente im Geschwindigkeitsintervall zwischen v_x und $v_x + dv_x$ besitzen.

Wird, wie in Abb. 5.45 gezeigt, die Größe $n(v_x)$ in Abhängigkeit von v_x unter Berücksichtigung des Vorzeichens aufgetragen, ergibt sich eine *Gaußfunktion*, deren wahrscheinlichster Wert bei $v_x = 0$ liegt. Größere Geschwindigkeitskomponenten sind weniger wahrscheinlich. Die Fläche zwischen der Kurve $n(v_x)$ und der v_x -Achse entspricht der räumlichen Teilchendichte

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} n(v_x) dv_x = \frac{N}{V} \quad . \quad (5.4.31)$$

Bei einer Temperaturerhöhung bleibt die Fläche unter der Kurve konstant, Die Kurve selbst wird jedoch mit zunehmender Temperatur flacher, d.h. es treten mehr Teilchen mit höheren Geschwindigkeiten auf, während die Zahl der Teilchen mit $v_x = 0$ abnimmt.

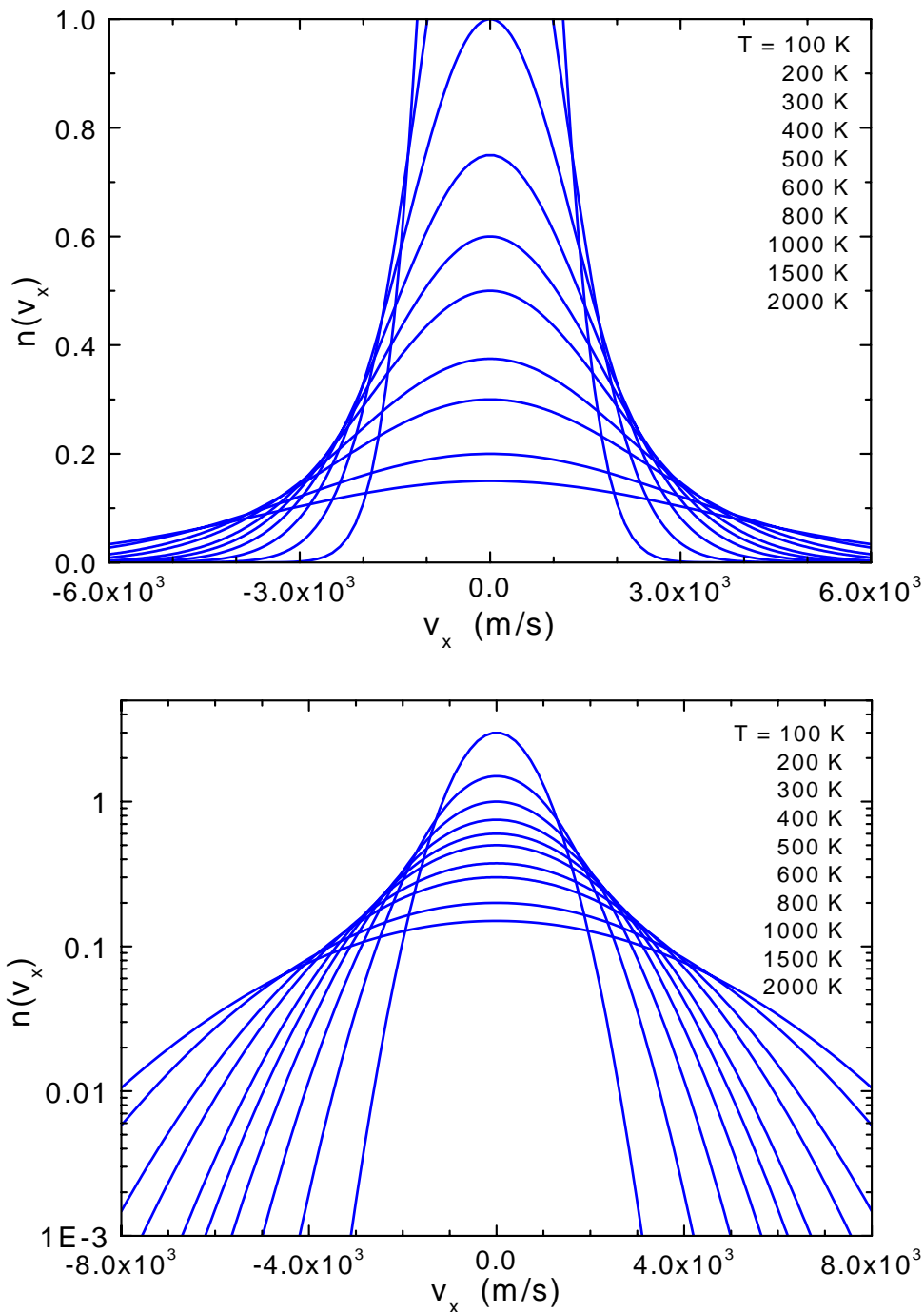


Abbildung 5.45: Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit, die eine Geschwindigkeitskomponente v_x im Geschwindigkeitsintervall zwischen v_x und $v_x + dv_x$ besitzen für verschiedene Temperaturen.