

Thermodynamik

Zum Gasgesetz

Materie dehnt sich meistens* mit steigender Temperatur ϑ linear aus. Für Längen l gilt dann

$$l(\vartheta) = l_0 (1 + \alpha \vartheta)$$

und entsprechend für das Volumen V

$$\begin{aligned} V &\equiv x \cdot y \cdot z \\ &= x_0 (1 + \alpha \vartheta) \cdot y_0 (1 + \alpha \vartheta) \cdot z_0 (1 + \alpha \vartheta) \\ &= x_0 y_0 z_0 (1 + \alpha \vartheta)^3 \\ &= V_0 (1 + 3 \alpha \vartheta + 3 \alpha^2 \vartheta^2 + \alpha^3 \vartheta^3) \\ &\approx V_0 (1 + 3 \alpha \vartheta) \equiv V_0 (1 + \gamma \vartheta). \end{aligned}$$

Der Volumenausdehnungskoeffizient γ ist also dreimal so groß wie der lineare Ausdehnungskoeffizient α .

*Wasser ist die bekannte Ausnahme: Es hat seine größte Dichte bei 4°C.

Bei (idealen) Gasen findet man bei konstantgehaltenem Druck

$$\gamma = \frac{1}{273.15^{\circ}\text{C}}.$$

Die Schreibweise

$$V = V_0 (1 + \gamma T)$$

vereinfacht sich, wenn man die Temperatur ϑ durch die **absolute Temperatur**

$$T := \vartheta + 1/\gamma$$

ersetzt, die dann nicht mehr in $^{\circ}\text{C}$, sondern in K (Kelvin) angegeben wird, aber die gleiche Schrittweite hat, nämlich $1/273.16$ der Tripelpunkttemperatur des Wassers. Dieser Tripelpunkt liegt bei 0.01°C . Dort stehen die drei Phasen Eis, Wasser und Dampf im dynamischen Gleichgewicht.

Damit lautet das **Gesetz von Gay-Lussac** (J. L. Gay-Lussac, 1778–1850)

$$V_{(p=p_0)} = V_0 \gamma T.$$

Genauso findet man bei konstantgehaltenem Volumen für den Druck

$$p(V=V_0) = p_0 \gamma T$$

(Grundlage der Temperaturmessung mit dem Gasthermometer nach Amonton).

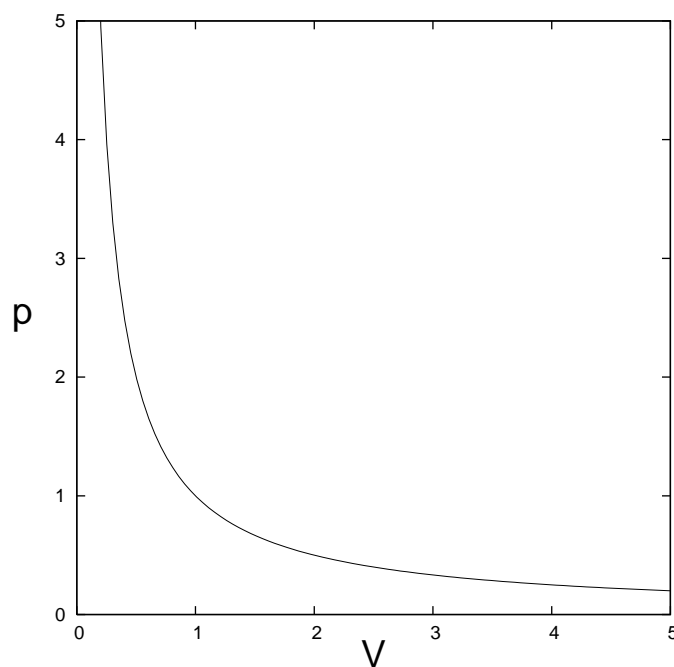
Mit $T_0 := 0^\circ\text{C} = \frac{1}{\gamma}$ ist dann

$$\begin{aligned} V_{(p=p_0)} &= V_0 \frac{T}{T_0} \\ p(V=V_0) &= p_0 \frac{T}{T_0}. \end{aligned}$$

Hält man jetzt die Temperatur konstant, dann folgt hieraus

$$pV_{(T=T_1)} = p_0 V_0 \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^2 = \text{const.}$$

Dies ist das **Gesetz von Boyle-Mariotte** (Robert Boyle, 1627–1691; Edme Mariotte, 1620–1684. In einem $p - V$ -Diagramm ist dies ein hyperbelförmiger Verlauf wie in der folgenden Abbildung gezeigt.



Die Gesetze von Gay-Lussac und von Boyle-Mariotte lassen sich zusammenfassen zu der **Zustandsgleichung idealer Gase**, z. B. in der Form

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{const.}$$

Mit den Normwerten gemäß DIN 1343, nämlich $p_0 = 1013.25 \text{ hPa}$, $T_0 = 1/\gamma = 0^\circ\text{C}$ ergibt sich für ein Mol des Gases, das dann das Volumen $V_0 = 22.414 \text{ l}$ hat, als Konstante der Wert

$$R := \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8.31441 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

Dies ist die **universelle (molare) Gaskonstante**. Sie ist für alle Gase gleich.

Die Zustandsgleichung verknüpft die drei Zustandsvariablen Druck, Volumen und Temperatur miteinander. In zweidimensionalen Diagrammen, die zustandsändernde Vorgänge beschreiben, muß man daher eine weitere Bedingung verwenden, die die Zahl der Variablen auf zwei reduziert. Wir kommen darauf zurück.

Für ein beliebiges Ausgangsvolumen $V = nV_0$ lautet die Zustandsgleichung

$$pV = nRT.$$

In dieser Form hat sie die Dimension einer Energie.

Die **individuelle** Gaskonstante ist definiert als

$$R_i := \frac{R}{M},$$

worin M die Molmasse des Gases ist.

Beispiel: Stickstoff N_2 hat die Molmasse 0.028 kg. Damit ist $R_i = R_{N_2} = 8.31441 / 0.028 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = 296.94 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

Frage: Wie groß ist die individuelle Gaskonstante von Luft, bestehend aus 78.08 % Stickstoff N_2 , 20.95 % Sauerstoff O_2 und 0.934 % Argon Ar mit den relativen Atommassen 14.007, 15.999 und 39.948.

Mit $\varrho = nM/V$ wird $pV = pnM/\varrho$. Damit ergibt sich zwischen Druck und Dichte die Beziehung

$$\frac{p}{\varrho} = R_i T.$$

In einem Mol sind nach dem Satz von Avogadro (Amadeo Avogadro, 1776–1856) unabhängig von der Gasart gleichviele Teilchen. Deren

Zahl $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ heißt **Avogadro-Zahl** oder auch **Loschmidt-Zahl** (Joseph Loschmidt, 1821–1895).

Man kann mit der Teilchenzahl $N = nN_A$ und der Konstanten

$$k := \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

daher auch schreiben

$$pV = \left(\frac{N}{N_A} \right) (N_A k) T = NkT.$$

Die Konstante k heißt **Boltzmann-Konstante** (Ludwig Boltzmann, 1844–1906). Sie ist von zentraler Bedeutung in der kinetischen Gastheorie.

Reale Gase

Die Zustandsgleichung

$$pV = nRT$$

gilt in dieser Form für **ideale Gase**, d. h. Gase, in denen die Teilchen kein Volumen haben und sich kräftefrei aneinander vorbeibewegen.

Bei **realen Gasen** ist jedoch zu berücksichtigen

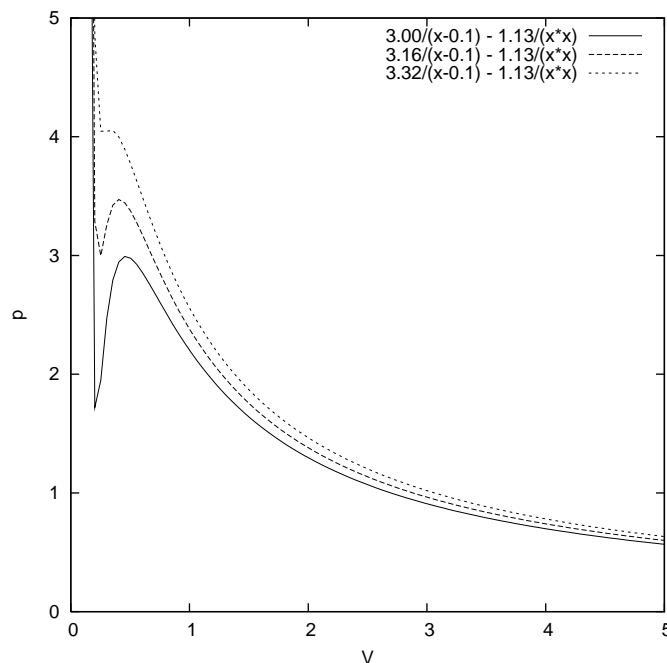
- deren Eigenvolumen,
- die gegenseitige Anziehung der Moleküle (Kohäsion).

Dies führte J. D. van der Waals (1837–1923) dazu, zwei Korrekturen in der Gasgleichung vorzunehmen. Er schrieb (pro Mol)

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

mit dem Binnendruck a/V^2 , der die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen berücksichtigt,

und dem sogenannten van-der-Waalschen Kovolumen b . Die hyperbelförmigen Isothermen im p - V -Diagramm des idealen Gases bekommen dadurch eine Einsenkung bei kleinen V -Werten, wie das folgende Diagramm für verschiedene Temperaturen zeigt.



Ganz links ist das Gas bis zur Verflüssigung komprimiert entsprechend einem sehr steilen Anstieg des Druckes bei weiterer Verdichtung.

Dann gibt es einen Druckbereich, zu dem drei Volumenwerte gehören. Hier können Gas und Flüssigkeit koexistieren. Diejenige Temperatur, bei der gerade bei T_c mehr auftritt, heißt kritische Temperatur.

Joule-Thomson-Effekt

Bei der adiabatischen ($dQ = 0$) Entspannung ohne Arbeitsverrichtung (s. u.) kühlt sich ein reales Gas stärker ab als ein ideales Gas, weil nämlich innere Energie aufgewendet werden muß, um die van-der-Waalschen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zu überwinden. Dieser sogenannte **Joule-Thomson-Effekt** wird ausgenutzt bei der Verflüssigung von Luft.

Wärme – eine Form der Energie

Ein Körper, fest, flüssig oder gasförmig, kann Wärmeenergie auf verschiedene Art aufnehmen, etwa durch Wärmeleitung, Strahlung, durch elektrische Heizung oder auch durch mechanische Arbeit. Für seine **innere Energie** U besteht die Bilanz

$$dU = dQ - dW.$$

Darin ist dQ die zugeführte Wärmeenergie und $dW = p dv$ die nach außen geleistete Arbeit[†], von großer praktischer Bedeutung in Verbrennungsmotoren. Das Attribut 'innere' bedeutet, daß wir absehen etwa von der potentiellen und kinetischen Energie des Massenschwerpunktes.

Dieser Energieerhaltungssatz ist in differentieller Form **der erste Hauptsatz der Thermodynamik**, entdeckt 1842 von dem Arzt Robert

*Gelegentlich wird stattdessen auch $dU = dQ + dW$ und $dW = -pdV$ definiert.

Mayer (1814–1878). Wesentliche Beiträge haben James Joule (1818–1889) und Hermann von Helmholtz (1821–1889) geliefert.

Der Hauptsatz wird oft formuliert als

Keine Maschine kann mehr mechanische Arbeit liefern, als ihr als Wärmeenergie zugeführt wird.

Oder auch:

Es gibt kein ‘perpetuum mobile erster Art’ (lat. etwas, das sich ewig bewegt).

Allerdings wäre es nach dem ersten Hauptsatz möglich, daß eine Maschine der Umgebung Wärme entzieht und dafür mechanische Arbeit liefert. Man würde dies ein ‘perpetuum mobile zweiter Art’ nennen. Darauf ist noch zurückzukommen.

Da beide Arten von perpetua mobilia traumhafte Möglichkeiten versprechen, hat es sehr viel – vergebliche – Versuche gegeben, solche zu konstruieren.

Spezifische Wärmekapazität

Zugeführte Energie erhöht die Temperatur eines Körpers. Die Erhöhung hängt von seiner sogenannten Wärmekapazität C ab. Je größer sie ist, um so mehr Energie muß für eine Temperaturerhöhung eingespeist werden. Wir betrachten dazu zwei spezielle Möglichkeiten, die innere Energie U um dU zu ändern:

- Die Änderung geschieht bei konstantgehaltenem Volumen ($dV = 0$). Man nennt einen solchen Vorgang isochor. Es gilt dann für n Mole

$$dU = nC_V dT.$$

- Die Änderung geschieht bei konstantem Druck ($dp = 0$). Das erfordert, daß das Volumen sich ändern darf. Man spricht dann von einem **isobaren** Prozeß, und es gilt dann für die gleiche Änderung der inneren Energie

$$dU = nC_V dT = nC_p dT - p dV.$$

Es sind also zwei verschiedene Wärmekapazitäten zu unterscheiden, nämlich C_V und C_p . Offenbar ist C_p größer als C_V , denn wegen der Zustandsgleichung für ideale Gase ($pV = nRT$) ist im isobaren Fall ($dp = 0$)

$$p dV = nR dT,$$

und es folgt

$$nC_V dT = nC_p dT - nR dT$$

und somit

$$C_p - C_V = R.$$

Das Verhältnis $\kappa := C_p/C_V$ ist von Bedeutung bei adiabatischen Prozessen.

Kinematische Deutung der Wärmekapazität

Der sogenannte Adiabatenexponent κ hängt von der Zahl f der **Freiheitsgrade** der Gasteilchen ab. Man legt die Vorstellung zugrunde, daß sich die innere Energie im Mittel gleichmäßig auf die Freiheitsgrade eines Moleküls verteilt. Jeder Freiheitsgrad hat die thermische Energie

$$U = \frac{1}{2} kT.$$

Dies folgt aus der Gleichheit von

$$pV = \frac{1}{3} N \mu \overline{v^2} \quad \text{und} \quad pV = nRT = NkT.$$

Die kinetische Energie eines massepunktartigen Moleküls mit der Masse μ ist deshalb

$$\overline{E_{\text{kin}}} = U = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

bei drei Freiheitsgraden. Entsprechend hat ein Molekül mit f Freiheitsgraden die Energie

$$U = \frac{f}{2} kT.$$

Daraus folgt mit $Q = C_V T = N \frac{f}{2} kT = \frac{f}{2} RT$

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

$$C_p = C_V + R = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R$$

pro Mol. Somit ist

$$\kappa := \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{2}{f}.$$

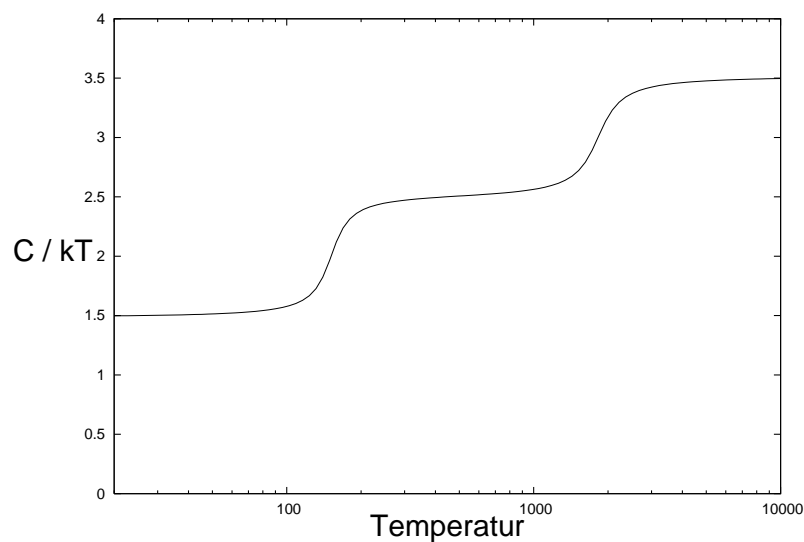
Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse für verschiedene Molekültypen:

| Molekültyp | f | κ |
|------------|-----|----------|
| einatomig | 3 | 5/3 |
| zweiatomig | 5 | 7/5 |
| mehratomig | 6 | 4/3 |

Hierbei sind die Atomabstände innerhalb eines Moleküls als fest angenommen. Andernfalls erhöht sich die Zahl der Freiheitsgrade. So bringt die Abstandsschwingung bei zweiatomigen Molekülen weitere zwei Freiheitsgrade, die

man der mittleren kinetischen und potentiellen Energie zuschreiben kann.

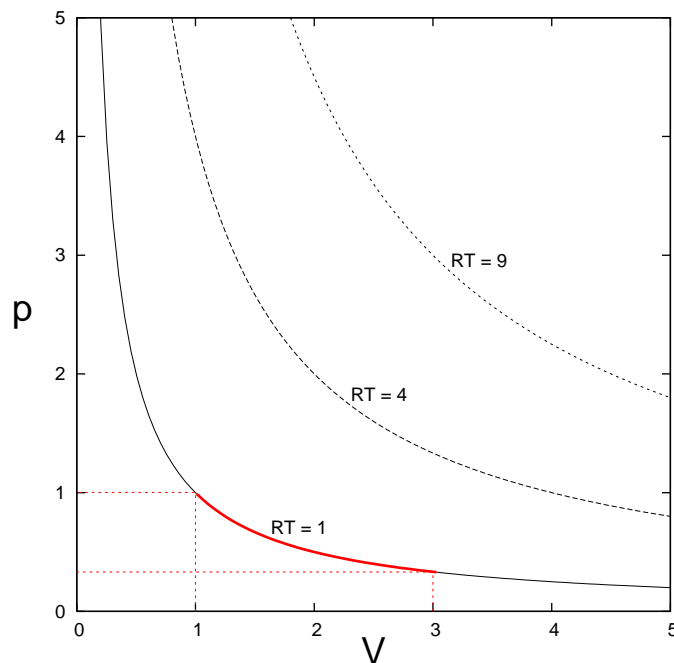
Tatsächlich ist die Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr konstant, sondern geht gegen Null. Dies ist erst mit Hilfe der Quantenphysik dadurch zu erklären, daß Freiheitsgrade nach und nach 'einfrieren', d. h. daß bei tiefen Temperaturen die thermische Energie kleiner wird als die Größe der aufnehmbaren Energiequanten. Das folgende Bild zeigt die typische Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bei zweiatomigen Gasen.



Arbeit bei speziellen Zustandsänderungen

Isotherme Zustandsänderungen

Bei ihnen ist $dT = 0$ bzw. $T = \text{const.}$ In einem p - V -Diagramm ändert sich der Zustand für ein Mol entsprechend der allgemeinen Zustandsgleichung entlang einer Hyperbel $p = RT/V$. Um die Temperatur dabei konstanthalten zu können, muß das System Wärme mit der Umgebung austauschen können.



Die Inhalte der rot gezeichneten Rechtecke bleiben entlang der Hyperbel gleich RT .

Bei einer Änderung von V_1 nach V_2 leistet das System die mechanische Arbeit

$$\begin{aligned} W_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \end{aligned}$$

Bei Kompression ist $V_2/V_1 < 1$ bzw. $p_2/p_1 > 1$ und die geleistete Arbeit negativ. Es wird also Arbeit zugeführt. Umgekehrt liefert das System mechanische Arbeit bei einer Expansion. Die Arbeit W_{12} wird durch die Fläche unter der Kurve zwischen den Volumina V_1 und V_2 repräsentiert.

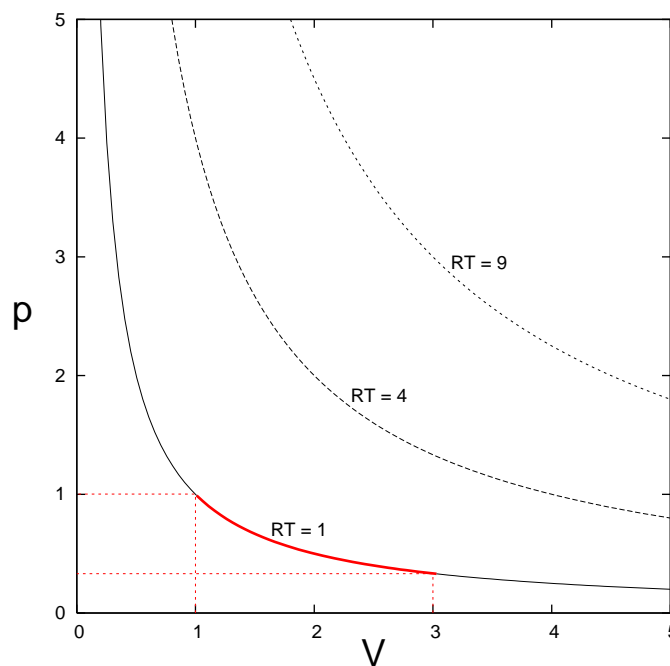
Isobare Zustandsänderungen

Sie sind durch $dp = 0$ bzw. $p = \text{const}$ gekennzeichnet. Dazu ist nötig, daß sich das Volumen

gemäß der allgemeinen Zustandsgleichung proportional zur Temperatur ändern kann:

$$V = \frac{R}{p} T \quad (\text{Gay-Lussac}).$$

Im p - V -Diagramm bewegt sich der Zustand entlang einer waagerechten Geraden.



Hier leistet das System bei einer Änderung von V_1 nach V_2 die Arbeit

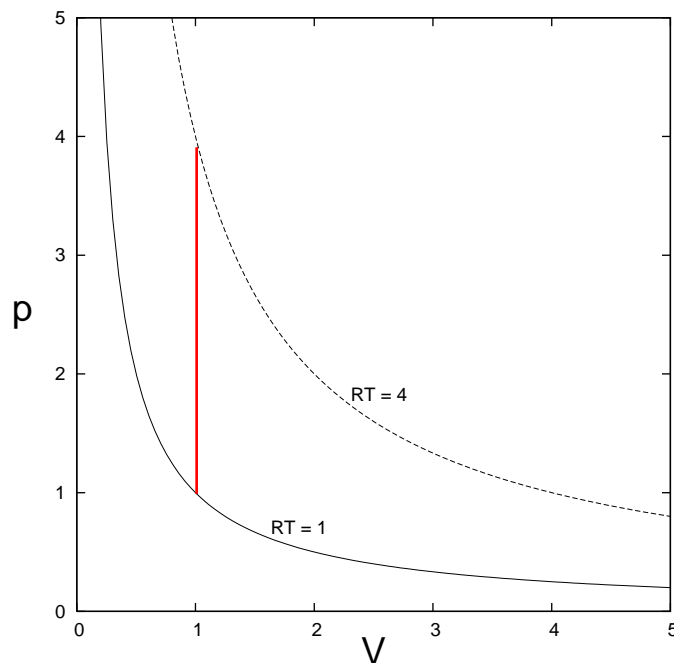
$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p (V_2 - V_1) = R (T_2 - T_1).$$

Sie ist also um so größer, je höher der konstante Druck ist, bei der sie stattfindet. Auch hier muß zur Kompression Arbeit zugeführt werden.

Isochore Zustandsänderungen

gekennzeichnet durch $dV = 0$ bzw. $V = \text{const.}$. Der Druck ändert sich mit der Temperatur als $p = RT/V$.

Im p - V -Diagramm bewegt sich der Zustand entlang einer senkrechten Geraden.



Bei isochoren Zustandsänderungen wird keine Arbeit geleistet, weil in 'Arbeit gleich Kraft mal Weg' der Weg Null ist.

Adiabatische Zustandsänderungen

Adiabatisch bedeutet, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, d. h. $dQ = 0$. Dann gilt mit $p = RT/V$ für die innere Energie eines Mols

$$dU = \underbrace{dQ}_0 - dW = -p dV = -\frac{RT}{V} dV.$$

Allgemein ist

$$dU = C_V dT.$$

Aus der Gleichheit beider Ausdrücke für dU folgt nach Division durch T

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

oder nach Umformung mit $R = C_p - C_V$ und $\kappa := C_p/C_V$

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

mit der Lösung

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}$$

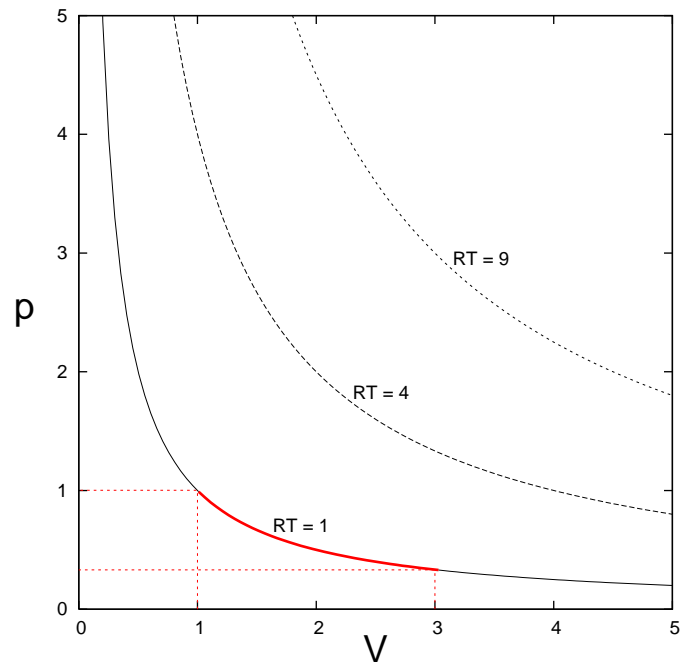
sowie (mit $pV = RT$)

$$\frac{T^{\kappa}}{p^{(\kappa-1)}} = \text{const}$$

und

$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

Der letzten Beziehung entspricht im p - V -Diagramm ein hyperbelähnlicher Verlauf, der aber etwas steiler ist als die Isothermenhyperbel.



Bei adiabatischen Prozessen mit $pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa$ ist die Arbeit

$$\begin{aligned}
 W_{12} &= \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\kappa dV \\
 &= p_1 V_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} \left(V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right) \\
&= \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \\
&= \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right).
\end{aligned}$$

Wird das Volumen komprimiert ($V_2 < V_1$) und die Temperatur dabei erhöht ($T_2 > T_1$) und der Druck erhöht ($p_2 > p_1$), dann ist die Arbeit negativ, muß also hineingesteckt werden.

Isotherme Zustandsänderungen ($pV^1 = \text{const}$) und adiabatische Zustandsänderungen ($pV^\kappa = \text{const}$) sind idealisierte Situationen. In der Realität geschehen Zustandsänderungen oft **polytrop** mit einem sogenannten Polytropenexponenten n zwischen 1 und $1 + 2/f$ (Beispiel Atmosphäre: $n = 1.235$ statt 1.4 durch Kondensationswärme von Wasserdampf).