

11. Ideale Gasgleichung

Definition eines idealen Gases:

Gasmoleküle sind harte punktförmige Teilchen, die nur elastische Stöße ausführen und kein Eigenvolumen besitzen.

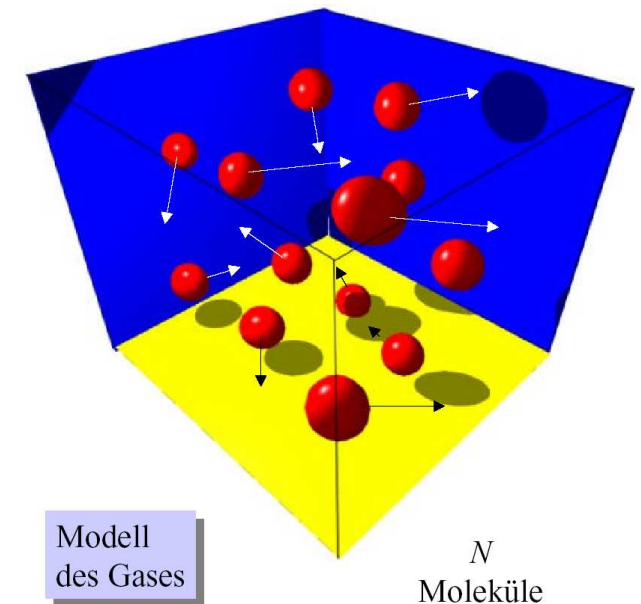
Viele Gase zeigen ideales Verhalten bei hohen, aber nicht zu hohen T .

Die Zustandsgrößen wie:

Druck p [Pa], Temperatur T [K]

Volumen V [m³], Stoffmenge n [mol]

lassen sich unter dieser Annahme auf Mittelwerte oder Gesamtwerte von Eigenschaften der Moleküle zurückführen.



Variiert man T , V und p bei fester Stoffmenge n , so beobachtet man:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{const}$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K, Normdruck } p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$$

Gesetz von Avogadro:

Gleiche Volumina Gas von gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleich viele Moleküle, unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit. Das Volumen eines Mols einer Substanz nennt man molares Volumen $V_0 = 0.02241 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ (22.41 Liter/mol)

Allgemeine Gasgleichung für ideale Gase:

$$pV = \frac{p_0V_0}{T_0} T = R \cdot T$$

R = allgemeine Gaskonstante = 8.32 J/(mol·K)

$$R = k \cdot N_A$$

$$p \cdot V = n R T$$

n : Stoffmenge in [mol]

verknüpft Zustandsgrößen eines idealen Gases

Es geht weiter mit Zustandsänderungen idealer Gas.
Im wesentlichen Anwendung der allgemeinen Gasgleichung
und altgriechischer Vokabeln.

Allgemeine Gasgleichung:

$$pV = nRT$$

p = Druck; Einheit Pa=Pascal

V = Volumen; Einheit m^3 = Kubikmeter

n = Stoffmenge; Einheit mol = Mol

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur; Einheit K=Kelvin

Zustandsänderungen

- Stoffmenge n sei jeweils konstant

(a) Isotherme Zustandsänderung ($T = \text{const.}$)

$$p = n R T \cdot \frac{1}{V} = \text{const} \cdot \frac{1}{V}$$

Boyle-Mariotte-Gesetz:

$$p_0 \cdot V_0 = p_1 \cdot V_1 = \text{const.}$$

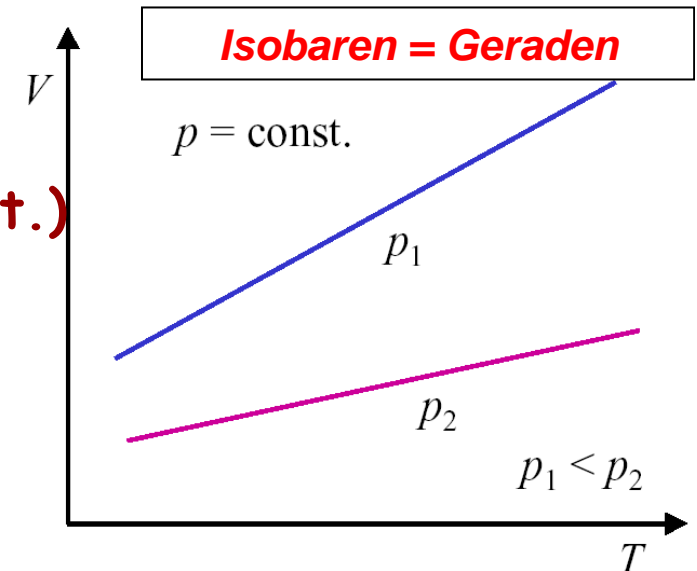
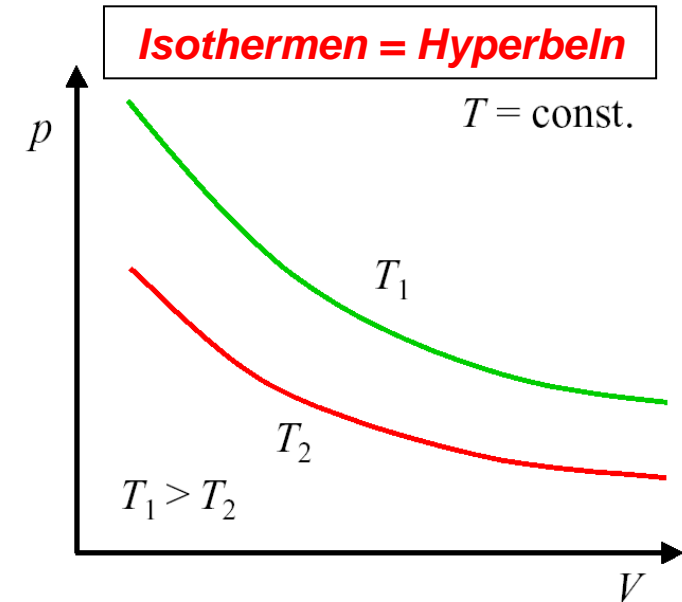
(b) Isobare Zustandsänderung (Druck $p = \text{const.}$)

Gay-Lussac Gesetz:

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \text{const}$$

bzw.:

$$V = \left(\frac{n \cdot R}{p} \right) \cdot T$$



(c) Isochore Zustandsänderung (Volumen $V = \text{const.}$)

$$p = \left(\frac{n \cdot R}{V} \right) \cdot T$$

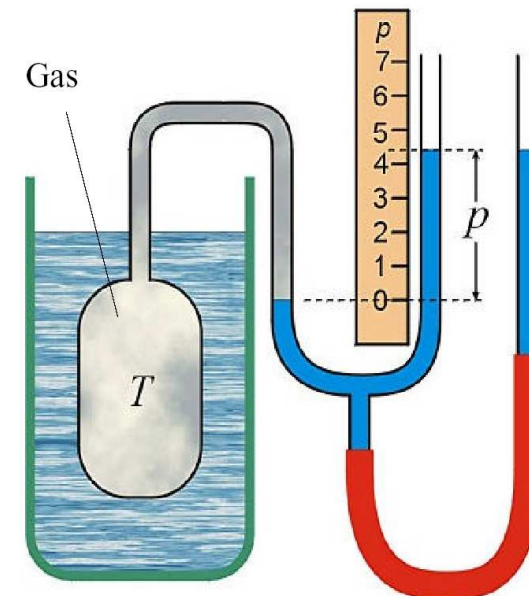
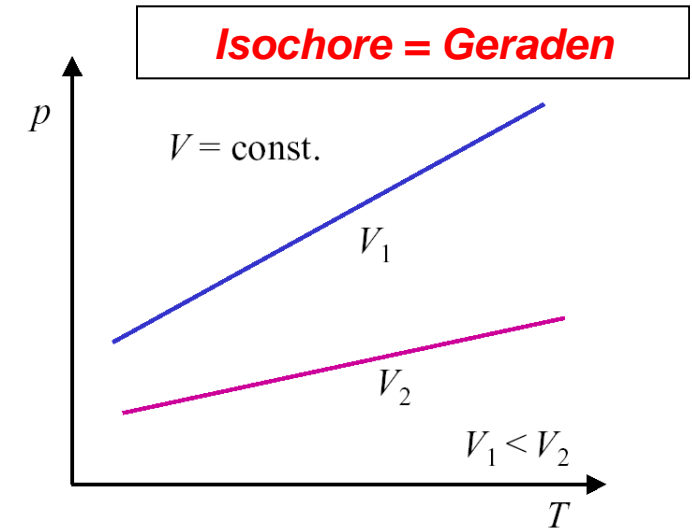
hieraus kann man durch Extrapolation $p \rightarrow 0$ den absoluten Nullpunkt bestimmen

Charles-Gesetz:

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T_1} = \text{const}$$

Anwendung: Gasthermometer

$$p = p_0(1 + \gamma \cdot \Delta T) = p_0 \frac{T}{T_0} = p_0 \cdot \frac{T}{273.15K}$$



d) adiabatische Zustandsänderung

Verhalten eines Systems, das ohne Wärmeaustausch zusammengedrückt oder entspannt wird, mechanische Arbeit wird geleistet →

adiabatische Kompression

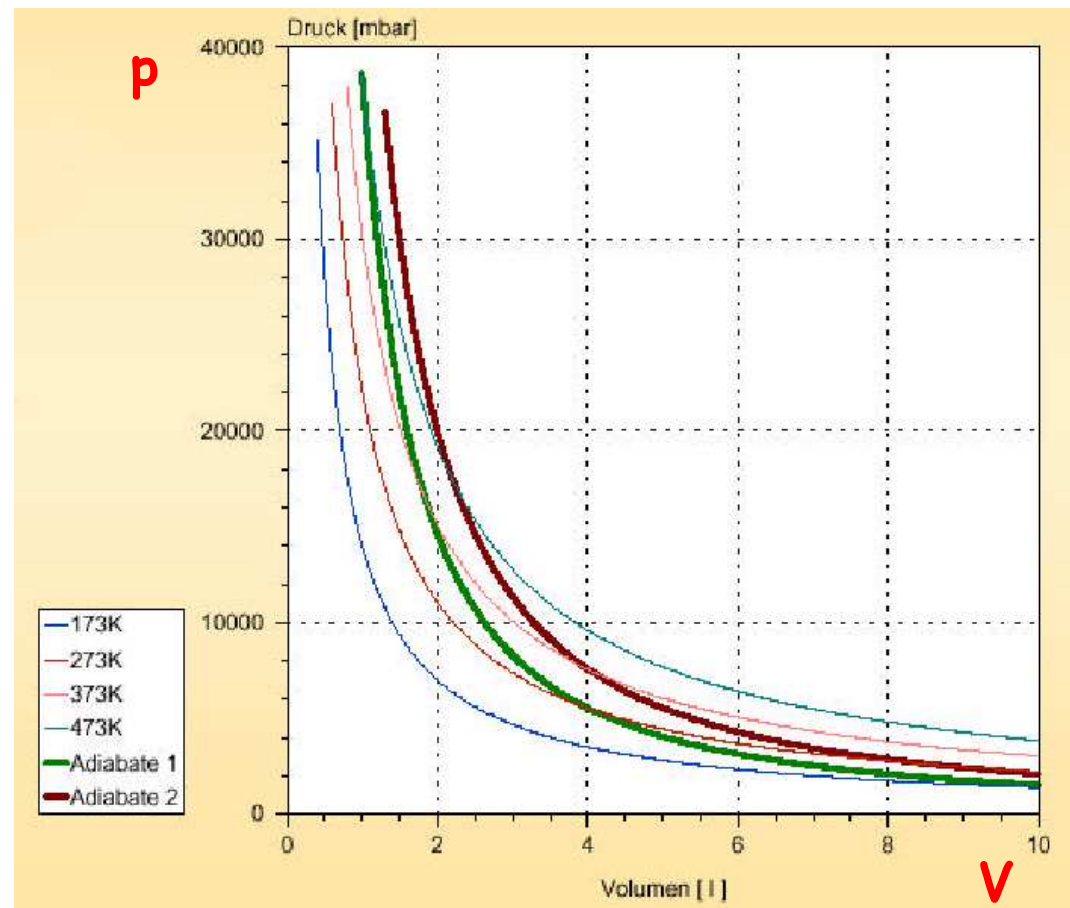
Wichtige Voraussetzung:

Kompressionszeit \ll Zeit für Wärmeaustausch, wie z.B. bei Schallausbreitung

$$p \cdot V^\kappa = \text{const}$$

κ = Adiabatenkoeffizient

Bild rechts zeigt vier „Isothermen“ und zwei „Adiabaten“



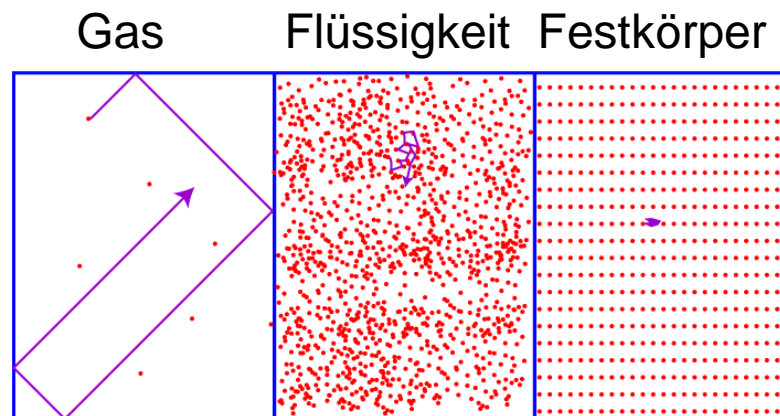
Kinetische Gastheorie:

„Wärme“: ungeordnete Bewegung der Moleküle in einer Substanz.

erkennbar an: Brownscher Molekularbewegung von Schwebstoffen

Bisher: Verhalten von Gasen mit makroskopischen Variablen (p , V , T) beschrieben.

Frage: Wie sind diese mit dem mikroskopischen Zustand des Gases (kinetische Energie, Verteilung im Raum) verknüpft?



Gase:

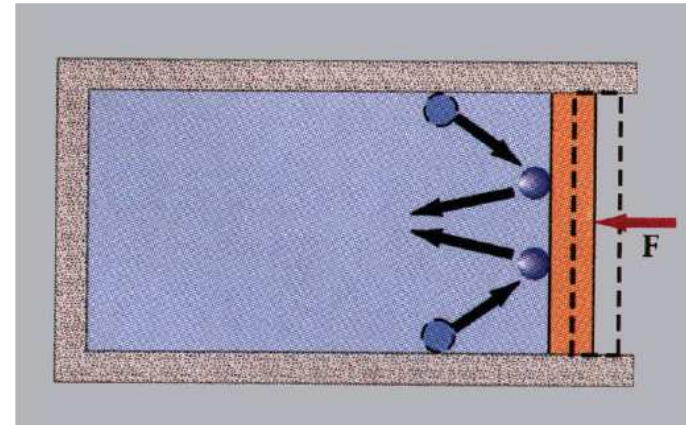
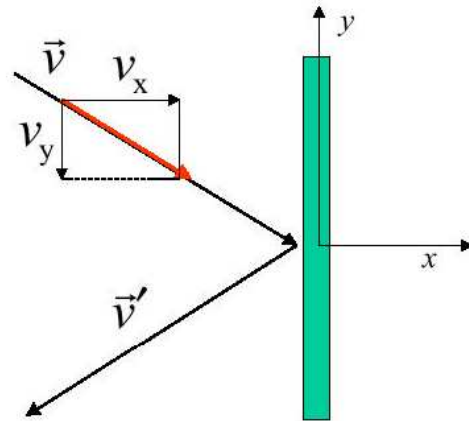
Gasdruck wird verursacht durch Stöße der einzelnen Gasmoleküle mit der Wand.

Die Teilchen (Moleküle) im Gas bewegen sich mit verschiedenen

Geschwindigkeiten: **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung**

Stoß eines Teilchens mit Wand (elastisch, $m_{\text{Teilchen}} \ll m_{\text{Wand}}$):

Impulsänderung: $\Delta P = 2P_x = 2m \cdot v_x$ (siehe Stoßgesetze)



- Angenommen, man würde die gesamte kinetische Energie der N Gasteilchen in einem Volumen kennen, dann wäre die mittlere Geschwindigkeit:

$$\frac{E_{\text{kin}}^{\text{gesamt}}}{N} = \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2}$$

- Auf jede der drei Raumrichtungen x , y oder z entfällt $1/3$ der Energie: $\frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \cdot (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$

Mit diesen Annahmen kann man berechnen, wie viele Moleküle pro Zeit auf eine Wand der Fläche treffen und wie gross die gesamte Impulsänderung pro Zeit ist. Da Impulsänderung pro Zeit eine Kraft ergibt (Newtonsches Axiom) und Kraft pro Fläche ein Druck ist, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Druck und mittlerer kinetischer Energie der Teilchen .

Die Masse der Moleküle m spielt dabei eine Rolle, ebenso die Anzahl der Moleküle pro Volumen N/V .

Auf der nächsten Seite wird die Herleitung der Zusammenhänge explizit gezeigt. Das Resultat sieht man am Ende der Seite. Es zeigt: Das Produkt pV ist proportional zur mittleren kinetischen Energie der Moleküle. Der Vergleich mit der allgemeinen Gasgleichung $pV = nRT$ liefert eine fundamentale Erklärung der Temperatur.

Wieviele Teilchen stoßen nun pro Zeitintervall Δt auf die Oberfläche A ?

$$\Delta N = \frac{N}{V} \cdot \bar{v}_x \cdot \Delta t \cdot A \cdot \frac{1}{2}$$

(1/2: Annahme symmetr. Verteilung)

Von den Molekülen mit \bar{v}_x erreichen nur die Moleküle aus einer Schicht der Dicke $\bar{v}_x \cdot \Delta t$ in der Zeit Δt die Wand

Damit ist die Gesamtimpulsänderung:

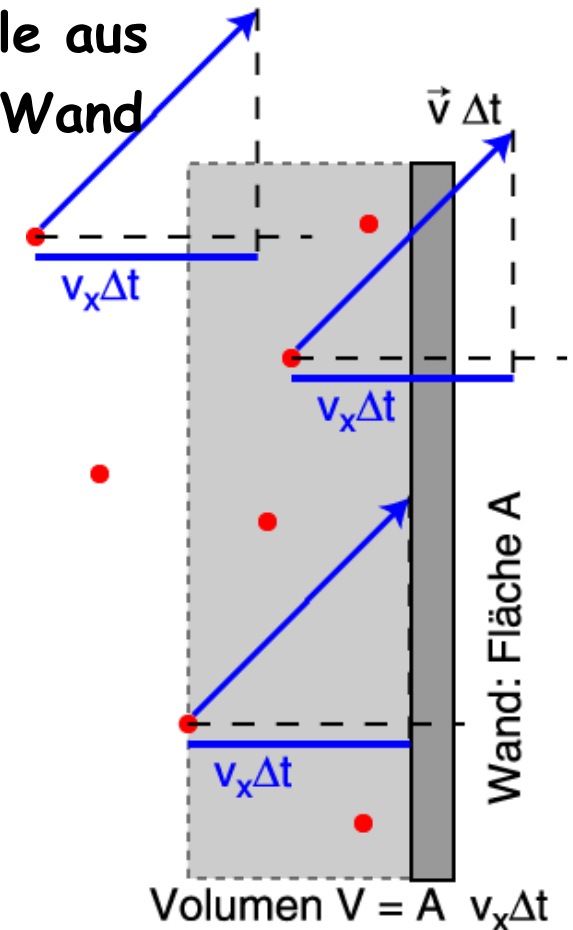
$$\Delta P = \Delta N \cdot 2m \cdot \bar{v}_x = \frac{mN \cdot A \cdot \overline{v_x^2} \cdot \Delta t}{V}$$

Und somit ist der Druck auf die Oberfläche:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{mN \cdot \overline{v_x^2}}{V} = \frac{mN \cdot \overline{v^2}}{3V}$$

oder

$$p \cdot V = \frac{mN \cdot \overline{v^2}}{3} = n \cdot R \cdot T$$



-> Zusammenhang zwischen der mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen und der Temperatur des Gases:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{m \cdot \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} (Rn / N) T = \frac{3}{2} kT$$

$\overline{E_{kin}}$ = mittlere kinetische Energie **pro Teilchen**,

$$N/n = N_A$$

k = Boltzmannkonstante = $1.38 \cdot 10^{-23}$ [J/K] :

$$R = k \cdot N_A$$

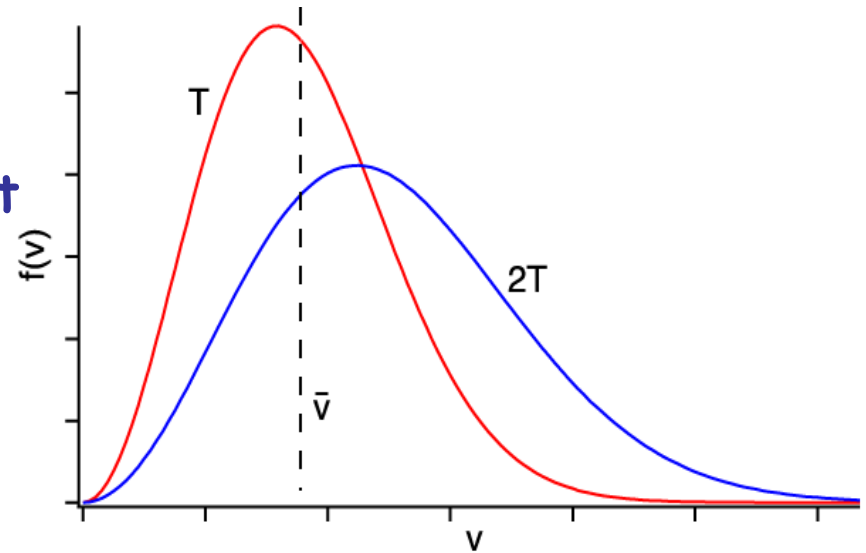
Damit hat man eine exakte Definition der Temperatur T beim idealen Gas.

Einzelne Teilchen (Moleküle) im Gas bewegen sich jedoch mit verschiedenen $v \rightarrow$ **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, siehe Bild**

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left(-\frac{m v^2}{2kT} \right)$$

$\Delta N(v) = N \cdot f(v) \Delta v =$ Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeitsbetrag zwischen $v + \Delta v$

Teilchen stoßen untereinander
 \rightarrow Änderung von v und der Richtung
 (Brownsche Molekularbewegung!)



Mit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung lassen sich **mittlere Geschwindigkeit** und **mittleres Geschwindigkeitsquadrat** berechnen:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv ; \quad \overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} ; \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

Mittl. Geschw. bei 273 K: H_2 : 1700 m/s ; N_2 : 453 m/s ; O_2 : 447 m/s

Bisherige Bewegungsformen der Teilchen (Moleküle etc.) im Gas:

-> nur Translation in den 3 Raumrichtungen: 3 **Freiheitsgrade**

Thermische Energie pro Freiheitsgrad:

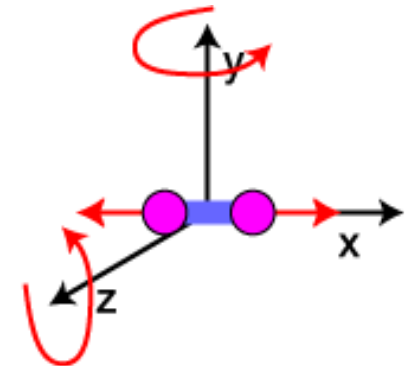
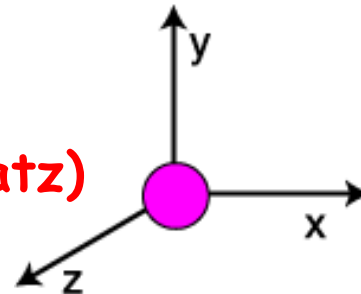
$$\bar{E}_{kin,FG} = \frac{1}{2}kT$$

Formel gilt auch für zusätzliche Freiheitsgrade (z.B. Rotation) der Moleküle im Gas:

Bei i Freiheitsgraden gilt:

$$\bar{E}_{kin,gesamt} = \frac{1}{2} \cdot i \cdot k \cdot T$$

(Gleichverteilungssatz)



kugelsymmetrische Teilchen (z.B. Argon-Atome):

kein Rotationsfreiheitsgrad

hantelförmige Moleküle (z.B. N_2 , O_2): **2 Rotationsfreiheitsgrade**

kompliziertere Moleküle (z.B. H_2O): **3 Rotationsfreiheitsgrade**

“Prozessgrösse” Wärmemenge (Seite nach Vorlesung eingefügt)

Historisch: 1 cal (1 Kalorie) = Wärmemenge , die nötig ist, um 1g Wasser von 14.5 auf 15.5 °C zu erwärmen.

Später fand man Äquivalenz von Energie und Wärmemenge, siehe Hauptsatz, weiter unten. Wärme ist eine Form von Energie. Die Gaskinetik lieferte einen direkten Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Teilchen und der Temperatur, siehe oben.

Neue Einheit der Wärmemenge ist die Energieeinheit Joule = J:

Umrechnung: **1 cal = 4.187 Joule**

Wärmekapazität: Wird einer Substanz Energie in Form von Wärme Q zugeführt, steigt die Temperatur, ausser bei Phasenübergang, s. unten

$$Q = \frac{1}{2} R (T_2 - T_1) \quad \text{pro Freiheitsgrad und pro Mol}$$

Allgemein: Wärmezufuhr \rightarrow Temperaturänderung ΔT

$$\Delta Q = c_{\text{masse}} \cdot m \cdot \Delta T = c_{\text{Mol}} \cdot n \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$$

C: Wärmekapazität eines bestimmten Körpers [J/K]

c: Spezifische Wärmekapazität (bezogen auf Masse, Stoffmenge)

$$[c_{\text{mol}}] = \left[\frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right] \quad \text{oder} \quad [c_{\text{Masse}}] = \left[\frac{J}{\text{kg} \cdot K} \right] \quad c_{\text{mol}} = c_{\text{Masse}} \cdot M$$

mit $M = \text{molare Masse [kg/mol]}$

Wärmekapazität hängt davon ab, unter welchen Bedingungen das Experiment durchgeführt wird. Man definiert **zwei Wärmekapazitäten:**

c_p = spezifische Wärme bei konstantem Druck (Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$)

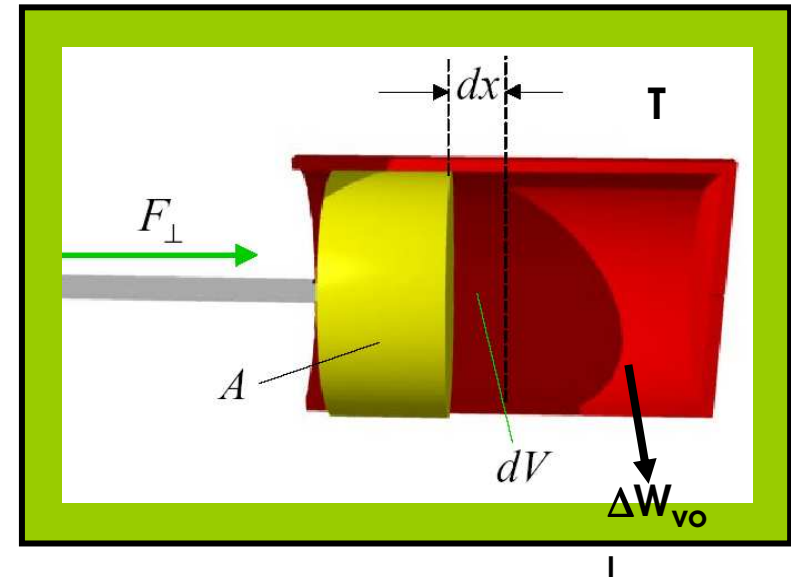
c_v = spezifische Wärme bei konstantem Volumen (isochor, $p \cdot \Delta V = 0$)

$c_p > c_v$: bei isobarer Erwärmung wird zusätzlich Volumenarbeit geleistet

Prozessgrösse Volumenarbeit (Seite geändert nach Vorlesung):

- mit Volumenänderung um ΔV ist mechanische Arbeit ΔW verbunden
- Kolben-Fläche $A \rightarrow F = p \cdot A$
($p = \text{const.}$ für isobaren Prozess)
- Beim Verschieben um Δs wird von aussen „Volumenarbeit“ geleistet:

$$\Delta W_{\text{Vol}} = F \cdot \Delta s = -p \cdot \Delta V$$



Das negative Vorzeichen ist eine Folge der Definition:

Bei Volumenverkleinerung, ΔV negativ, wird positive Arbeit von aussen am System geleistet. In diesem Fall soll die Volumenarbeit am System positiv gerechnet werden

Die Energie des Systems erhöht sich.

Geschieht die Volumenänderung sehr schnell (adiabatisch), so kann kein Wärmeaustausch stattfinden und damit erhöht sich die Temperatur des Gases.

Bei isothermer Zustandsänderung, $T = \text{const.}$: Volumenarbeit geht in das Wärmebad über, das mit dem Systemvolumen in Kontakt steht.

c_p und c_v beim idealen Gas:

c_v (isochore Temperaturänderung): $\Delta W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 0$

c_p (isobare Temperaturänderung): Volumenarbeit tritt zusätzlich auf
 $\Delta W_{\text{vol}} = -p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$

isobare Wärmezufuhr = isochore Wärmezufuhr + Volumenarbeit




$$\Delta Q = n \cdot c_p \Delta T = n \cdot c_v \Delta T + p \cdot \Delta V = n \cdot c_v \Delta T + n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$c_p - c_v = R$$

Wärmemenge zur Erwärmung von einem Mol Gas mit i Freiheitsgraden:

$$\Delta Q_{mol} = \Delta \overline{E}_{kin,mol} = \frac{i}{2} R \Delta T$$

isochor: $\Delta Q_{mol} = c_v \cdot \Delta T$: $c_v = \frac{i}{2} \cdot R$
 isobar: $\Delta Q_{mol} = c_p \cdot \Delta T$: $c_p = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R$

		c_v	c_p	i
	1-atomig	3/2 R	5/2 R	3 Translation
	2-atomig	5/2 R	7/2 R	3 Translation, 2 Rotation
	3-atomig, nicht linear	6/2 R	8/2 R	3 Translation, 3 Rotation

Bei höheren Temperaturen können noch Schwingungen (Vibrationen) wichtig werden (Anstieg von c_p und c_v).

Festkörper (Zimmertemperatur): $c_p \cong c_v$ (Volumenausdehnung sehr klein)

$i=6 \rightarrow c_v = 3 \cdot R = 24.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ **Dulong-Petit Gesetz**

Beispiel:

Blei: $c_{Pb} = 129 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ oder $25.6 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$, $M_{Pb} = 0,199 \text{ kg/mol}$

Aluminium: $c_{Al} = 896 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$ oder $23.3 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$, $M_{Al} = 0,026 \text{ kg/mol}$

Beispiele: Flüssigkeiten

Alkohol 1410 J/(kgK)

Benzol 1720 "

CCl₄ 860 "

Wasser 4180 "

$c_p \approx c_v$ in Einheiten von $\left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right]$

Vergleich mit Kaloriedefinition:

$$\Delta Q = c_{H_2O} \cdot m \cdot \Delta T =$$

$$c_{H_2O} \cdot 0.001 \text{ kg} \cdot 1\text{K} = 4.18 \text{ J}$$

Bestimmung der Wärmekapazität eines Körpers mit Mischungskalorimeter

Körper gibt Wärme an das Bad und das Gefäß ab:

$$\Delta Q_K = c_K \cdot m_K \cdot (T_K - T_M)$$

Badflüssigkeit nimmt auf:

$$\Delta Q_B = c_B \cdot m_B \cdot (T_M - T_B)$$

Kalorimetergefäß nimmt auf:

$$\Delta Q_{KA} = W_{KA} \cdot (T_M - T_B)$$

W_{KA} : Wasserwert = Wärmekapazität des Kalorimeters

(berechnet aus einem Mischexperiment mit bekannten Wärmekapazitäten)

$$\Delta Q_K = \Delta Q_B + \Delta Q_{KA} \Rightarrow \Delta Q_K = c_K \cdot m_K \cdot (T_K - T_M) = c_B \cdot m_B \cdot (T_M - T_B) + W_{KA} \cdot (T_M - T_B)$$

$$c_K = \frac{(c_B \cdot m_B + W_{KA})(T_M - T_B)}{m_K (T_K - T_M)}$$

