

Wir beginnen mit dem einfachsten Vielteilchensystem, dem idealen Gas!

► **Ideales Gas** Das ideale Gas ist durch die folgenden Eigenschaften charakterisiert:

- Die Teilchen des idealen Gases besitzen selbst kein Eigenvolumen.
- Die Teilchen des idealen Gases haben außer direkte Stoßwechselwirkung keinerlei weitere Wechselwirkung mit anderen Teilchen oder mit den Begrenzungen des Systems.

Wie beschreibt man nun ein solches System? Es zeigt sich, dass man die Eigenschaften eines solchen Systems durch die folgenden Parameter beschreiben kann:

- Masse (Menge des Gases)
- Volumen (Raum, der dem Gas zur Verfügung steht)
- Druck
- Temperatur.

Es bleibt allerdings zu klären, was „Temperatur“ oder „Druck“ überhaupt ist. Dabei zeigt es sich rein empirisch, dass diese Parameter zur Beschreibung des Systems ausreichen.

Als Nächstes stellt sich folgende Frage: Wenn wir diese Parameter zur Systembeschreibung benutzen wollen, wie können wir sie messen? Die Naturwissenschaft ist eine *Erfahrungswissenschaft*! Dies ist äquivalent mit der Aussage, dass wir stets in der Lage sein müssen, theoretische Vorhersagen durch das Experiment bestätigen zu können. Ist dies nicht möglich, dann macht eine Theorie keinen Sinn, denn eine Entscheidung darüber, ob sie wahr oder nicht wahr bzw. richtig oder falsch ist, lässt sich nicht treffen.

► **Messen** Messen bedeutet: Vergleichen mit einer Maßeinheit.

Dem Leser sollte bekannt sein, wie die oben genannten Größen bestimmt werden können:

- Masse: Kraftmessung bzw. Waage; Vergleich mit Kalibriermassen
- Volumen: Ausmessen mit einem Metermaß
- Druck: Kraftmessung mittels eines Manometers
- Temperatur: Thermometer oder elektrische oder optische Temperaturmessvorrichtungen.

2.1 Empirische Ergebnisse

Wir suchen eine Gleichung, die uns den *Zustand* eines idealen Gases liefert, der beschrieben bzw. bestimmt ist durch die Parameter Druck, Volumen und Temperatur:

$$f = f(p, V, T) \quad (2.1)$$

Eine solche Gleichung nennt man eine *Zustandsgleichung*. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Systemmasse unveränderlich und damit fest vorgegeben ist. Damit ist die Masse keine *Variable* mehr.

Die Grenzen des Systems sind festgelegt durch die Wände des Systems, die damit das Volumen festlegen.

Wie geht man nun vor, um die gewünschte Gleichung aufzufinden? Es wäre nicht geschickt, alle Variablen gleichzeitig zu ändern! Sinnvoll ist es, neben der Masse des Systems eine weitere „Variable“ konstant zu halten, eine weitere zu verändern und die Wirkung dieser Variable auf die jeweils dritte zu untersuchen.

Wir halten zunächst die Temperatur T fest und variieren die anderen Variablen und untersuchen somit folgenden funktionalen Zusammenhang

$$f = f(p, V)_{T=\text{const.}} \quad (2.2)$$

Die entsprechenden Messungen wurden bereits im 17. Jahrhundert durchgeführt und die Ergebnisse unabhängig voneinander von Robert Boyle¹ (siehe Abb. 2.1) und Edme Mariotte² (siehe Abb. 2.2) veröffentlicht (1662 von Boyle bzw. 1676 von

¹ Robert Boyle (* 4. Februar 1627 in Lismore; † 10. Januar 1692 in London) war ein britischer Naturforscher. Er war Mitbegründer des modernen Elementbegriffs, der modernen Physik und Chemie, sowie der auf detailliert veröffentlichten Experimenten beruhenden Naturwissenschaften allgemein. Quelle: Wikipedia.

² Edme Mariotte (* um 1620 wahrscheinlich in Dijon; † 12. Mai 1684 in Paris) war ein französischer Physiker. Mariotte war zunächst katholischer Geistlicher in Dijon, wo er als Prior von St. Martin sous-Beaume wirkte. Seit der Gründung der Akademie der Wissenschaften 1666 lebte er in Paris und arbeitete zu Problemen der Flüssigkeiten und Gase. Mariotte gilt als Erfinder des Kugelstoßpendels, daneben entdeckte er den blinden Fleck im menschlichen Auge. Mariotte interessierte sich auch für die Erdatmosphäre, für deren Verständnis er den Wasserkreislauf, den Regen (wie entstehen Regentropfen?) und den Höhendruck untersuchte. Quelle: Wikipedia.

Abb. 2.1 Robert Boyle**Abb. 2.2** Edme Mariotte

Mariotte). Nach diesen beiden Forschern ist das gefundene Gesetz auch als *Gesetz von Boyle-Mariotte* benannt. Wichtiges Resultat ist, dass bei konstanter Gasmenge und konstanter Temperatur Volumen und Druck umgekehrt proportional sind:

$$\boxed{V \propto \frac{1}{p} \Leftrightarrow p \cdot V = \text{const.} \quad (\text{für } T = \text{const.})} \quad \text{Boyle-Mariotte-Gesetz} \quad (2.3)$$

Eine alternative Schreibweise für das Boyle-Mariotte-Gesetz lautet:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3 = \dots \quad (2.4)$$

Wie kann ein solches Experiment durchgeführt werden? Man schließt das Gas in ein Rohr ein, dessen Volumen durch Verschieben eines Kolbens verändert werden kann (siehe Abb. 2.3). Innerhalb des Systems werden Druck und Temperatur gemessen, das Volumen wird durch die Stellung des Kolbens festgelegt. Das System kann nur beheizt bzw. gekühlt werden, sodass im Moment der Messung die richtige Temperatur eingestellt ist. Gemessen wird der Druck in Abhängigkeit von der Stellung des Kolbens.

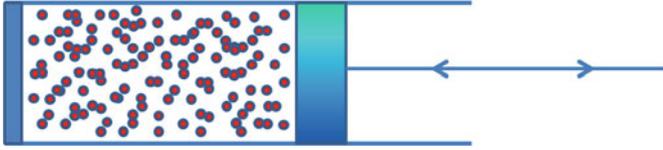


Abb. 2.3 Prinzipieller Experimentaufbau zum Boyle-Mariotte-Versuch

Im nächsten Schritt halten wir den Druck konstant und variieren bei gleicher Gasmenge Volumen und Temperatur. Als Versuchsausrüstung können wir wieder die in Abb. 2.3 gezeigte Apparatur verwenden.

Auch die Ergebnisse dieser Versuche wurden bereits früh erarbeitet, und das dem Verhalten idealer Gase zugrunde liegende Gesetz zur Beschreibung des entsprechenden Zusammenhangs ist heute als *Gesetz von Gay-Lussac*³ (Abb. 2.4) bekannt. Danach zieht sich das Gas bei Abkühlung zusammen und dehnt sich bei Erwärmung aus:

$$\boxed{V \propto T} \quad \text{Gesetz von Gay-Lussac (1802)} \quad (2.5)$$

Es sei aber erwähnt, dass gleicher Zusammenhang bereits 1787 von Jacques Charles⁴ (Abb. 2.5) erkannt wurde.

Was liefern uns nun diese beiden Gesetze? Können wir mithilfe dieser Gesetze das Verhalten des Druckes in allen Fällen vorhersagen? Fassen wir dazu die beiden Gesetze zusammen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Boyle-Mariotte : } pV = \text{const.} \\ \text{Gay-Lussac : } V \propto T \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{p \propto T} \quad \text{Gesetz von Amontons} \quad (2.6)$$

³ Joseph Louis Gay-Lussac (* 6. Dezember 1778 in Saint-Léonard-de-Noblat; † 9. Mai 1850 in Paris) war ein französischer Chemiker und Physiker. Er entdeckte die gleichmäßige Wärmeausdehnung von Gasen (Gay-Lussac-Gesetz). Mit Alexander von Humboldt ermittelte er die Gasmengen, die bei der Elektrolyse von Wasser freigesetzt werden (Wasserstoff/Sauerstoff = 2/1) und ermittelte umgekehrt das Verhältnis der Gasmengen, die zur Bildung von Wasser aus den Gasen benötigt werden. Ferner stellte er fest, dass bei der Reaktion von unterschiedlichen Gasen die Volumenanteile der Einzelgase in einem ganzzahligen Verhältnis stehen müssen (Gesetz der multiplen Volumina). Er entwickelte auch die erste sichere Methode zur Durchführung von Elementaranalysen für organische Stoffe, ferner führte er erstmals eine Titrimetrie (Maßanalyse) aus. Quelle: Wikipedia.

⁴ Jacques Alexandre César Charles (* 12. November 1746 in Beaugency; † 7. April 1823 in Paris) war ein französischer Physiker. Im Jahr 1785 wurde er in die Académie française gewählt und wurde später Professor für Physik. Er hielt in Paris Vorlesungen zur Experimentalphysik. Im Jahre 1787 entdeckte er noch vor Gay-Lussac bei Gasen den Zusammenhang von Temperaturänderung und Volumenänderung, weshalb man die hieraus resultierende Gesetzmäßigkeit auch oft als Gesetz von Charles bezeichnet. Jaques Charles ist zudem der Erfinder des Wasserstoffballons, weshalb dieser auch als Charlière bezeichnet wird. Quelle: Wikipedia.

Abb. 2.4 Joseph Louis Gay-Lussac



Abb. 2.5 Jacques Alexandre Césaire Charles



Der hier durch Zusammenfassen der Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac deduktiv aufgefundene Zusammenhang wurde durch Guillaume Amontons⁵ (Abb. 2.6) experimentell nachgewiesen.

Aus diesen Zusammenhängen können wir somit die Relation

$$pV \propto T \quad \Rightarrow \quad pV = \hat{R} \cdot T \quad (2.7)$$

mit der Proportionalitätskonstante \hat{R} aufstellen. Dabei ist die Gasmenge bzw. Gasmasse bislang noch nicht variiert worden.

Wir haben aber die Möglichkeit, die Gasmenge als Variable zu betrachten, zum Beispiel als Vielfaches n einer Grundmenge N_A bzw. als Vielfaches der Molmasse.

$$\hat{R} = nR \quad (2.8)$$

⁵ Guillaume Amontons (* 31. August 1663 in Paris; † 11. Oktober 1705 in Paris) war ein französischer Physiker und Statthalter von Lille. Er entdeckte die bei idealen Gasen gültige Proportionalität von Druck und Temperatur bei konstantem Volumen, das Gesetz von Amontons und verbesserte die Konstruktion von Thermometern, Hygrometern und Barometern. Amontons postulierte das Vorhandensein eines absoluten Nullpunktes. Der Mondkrater Amontons wurde nach ihm benannt. Quelle: Wikipedia.

Abb. 2.6 Guillaume Amon-
tons



Auf diese Weise können wir die gefundenen Relationen zu einer neuen Gleichung zusammenfassen, die das Verhalten des Gases in Abhängigkeit der Änderung *aller* Variablen beschreibt:

$$\boxed{pV = nRT} \quad \text{allgemeine Gasgleichung} \quad (2.9)$$

Die allgemeine Gasgleichung ist die gesuchte Funktion, die das Verhalten des idealen Gases als Funktion $f = f(p, T, V)$ beschreibt, und damit die gesuchte *Zustandsgleichung des idealen Gases*.

Die allgemeine Gasgleichung sagt somit auch das Verhalten des Systems als Funktion der Gasmenge voraus. Dies gilt es nun wieder im Experiment zu überprüfen! Die hierzu erforderlichen Versuche wurden von Amedeo Avogadro⁶ (Abb. 2.7) durchgeführt, welche das theoretisch abgeleitete Resultat bestätigen:

$$\boxed{V \propto n \quad \text{für } p, T = \text{const.}} \quad \text{Gesetz von Avogadro} \quad (2.10)$$

⁶ Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, Conte di Quaregna e Cerreto (* 9. August 1776 in Turin; † 9. Juli 1856 in Turin) war ein italienischer Physiker und Chemiker. 1809 wurde er Professor für Naturphilosophie am Real Collegio in Vercelli, wo er seine Molekularhypothese entwickelte. Avogadro beschäftigte sich mit dem Zusammenhang der elektrochemischen Spannungsreihe und der Affinität der Elemente, der spezifischen Wärme von Gasen und Atom- und Molvolumina. Sein Ziel war es, die chemischen Eigenschaften der Verbindungen durch physikalische Eigenschaften zu beschreiben. 1811 veröffentlichte er seine Hypothese, dass gleiche Volumina verschiedener idealer Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Teilchen (Moleküle) enthalten (Avogadro'sches Gesetz). Quelle: Wikipedia.

Abb. 2.7 Amedeo Avogadro

2.2 Temperaturskalen

Die absolute Temperaturskala

Betrachten wir noch einmal das Gay-Lussac-Gesetz. Danach gilt $V \propto T$ für $p = \text{const.}$ Proportional bedeutet „bis auf eine Konstante gleich“. Präziser ausgedrückt sollte das Verhalten des Volumens als Funktion der Temperatur einer Geradengleichung folgen. Die Gerade ist festgelegt durch den Achsenabschnitt und durch die Steigung. Normieren wir die Gasmenge auf das Einheitsvolumen, damit wir stets (für alle idealen Gase) die gleiche Steigung erhalten, dann ist:

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{V(T) - V_0}{T - T_0} = \gamma \quad (2.11)$$

Damit ist eine solche Geradengleichung, welche das Volumen als Funktion der Temperatur beschreibt, gegeben durch folgende Gleichung:

$$V(T) = \gamma \cdot V_0 \cdot (T - T_0) + V_0 \quad (2.12)$$

Legt man die Celsius-Temperaturskala zugrunde, ergibt sich der Wert der Steigung γ zu $\gamma = \frac{1}{273,15}$ [1/Grad].

Bei Betrachtung der Gleichung fällt aber eines sofort auf: Reduziert man die Temperatur immer weiter, reduziert sich nach obiger Gleichung auch das Gasvolumen proportional dazu. Irgendwann erreicht nach der Gleichung das Volumen den

Abb. 2.8 Anders Celsius

Wert null! Weiter kann das Volumen sicher nicht verkleinert werden! Ein negatives Volumen kann es nicht geben!

Dies ermöglicht es, eine neue Temperaturskala auf Basis absoluter Temperaturen zu definieren! Ausgehend von der Celsius-Temperaturskala erreicht das Volumen den Wert null bei einer Temperatur von $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$; dies sieht man, wenn man in (2.12) für $T_0 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ einsetzt. Diese Temperatur wird zu 0 K festgelegt, wobei die Einheit [K] Kelvin bedeutet, benannt nach William Thomson, dem späteren Lord Kelvin, der mit 24 Jahren diese Temperaturskala einführte. Der Temperaturabstand von 1 K ist der gleiche wie bei der Celsius-Temperaturskala. Genauer ist die Skala festgelegt durch den Tripelpunkt des Wassers bei 273,16 K und durch den Temperaturabstand zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt des Wassers, wobei dieser Abstand in 100 gleiche Teile unterteilt wird.

Die Celsius-Temperaturskala

Welche Temperaturskalen kennen wir? Grundsätzlich sind die Temperaturskalen durch Fixpunkte sowie durch eine (gleichmäßige) Einteilung der Skala festgelegt. Bei der Celsius-Temperaturskala dienen als Fixpunkte bei Standardbedingungen ($p = 1\text{ bar}$) der Gefrierpunkt des Wassers, der zu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesetzt wird, und der Siedepunkt des Wassers, der bei Standardbedingungen zu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgesetzt ist.

Die Celsius-Temperatur ist zur thermodynamischen Temperatur äquivalent. Die Zahlenwerte von Temperaturdifferenzen stimmen bei der Verwendung der Einheiten Kelvin und Grad Celsius überein. Die Celsius-Skala geht auf den schwedischen Astronomen Anders Celsius⁷ (Abb. 2.8) zurück, der diese 1742 einführte. Anders als bei der modernen Celsius-Skala ordnete Celsius jedoch dem Siedepunkt von Wasser den Wert 0° und dem Gefrierpunkt den Wert 100° zu. Die moderne Celsius-Skala, bei der dem Siedepunkt von Wasser der Wert 100° und dem Gefrierpunkt der

⁷ Anders Celsius * 7. Dezember 1701 in Uppsala; † 6. Mai 1744 in Uppsala war ein schwedischer Astronom, Mathematiker und Physiker. Quelle: Wikipedia.

Wert 0° zugeordnet wird, wurde durch Carl von Linné, einem Freund von Celsius, kurz nach dessen Tod im Jahr 1744 eingeführt. 1948, ca. 200 Jahre nach der Einführung der Skala, wurde zu Ehren Celsius der Skalenabstand bei einem Celsius-Thermometer von einem Zentigrad bzw. Zentesimalgrad durch die 9. internationale Generalkonferenz für Maß und Gewicht offiziell in die Temperatureinheit Grad Celsius umbenannt. Durch die Neudefinition der Celsius-Skala über die Kelvin-Skala liegen der Schmelz- und der Siedepunkt von Wasser nicht mehr genau bei 0°C und 100°C , sondern bei $0,002519^\circ\text{C}$ und $99,9839^\circ\text{C}$ ($99,9743^\circ\text{C}$ nach ITS-90).

Die Fahrenheit-Temperaturskala

Die Fahrenheit-Temperaturskala ist eine nach Daniel Gabriel Fahrenheit⁸ benannte Temperaturskala. Fahrenheit wählte als Nullpunkt seiner Temperaturskala die tiefste Temperatur des strengen Winters 1708/1709 in seiner Heimatstadt Danzig. Mit einer Mischung aus Eis, Wasser und Salmiak (Kältemischung) konnte er danach den Nullpunkt bzw. ersten Fixpunkt wieder herstellen ($-17,8^\circ\text{C}$). Fahrenheit wollte dadurch negative Temperaturen vermeiden. Als zweiten und dritten Fixpunkt legte er 1714 den Gefrierpunkt des reinen Wassers (Eispunkt) bei 32°F und die Körpertemperatur eines gesunden Menschen bei 96°F fest. Der Nachteil dieser Skala bestand darin, dass insbesondere der untere und der obere Fixpunkt nach heutigen Maßstäben nicht hinreichend genau reproduzierbar sind. Es wurde daher eine neue Definition notwendig.

Zur Definition einer Temperaturskala benötigt man zum einen nur zwei verschiedene, dafür aber möglichst genau reproduzierbare Temperaturen, zum anderen die willkürliche Festlegung der Einteilung der Temperaturdifferenz in Skalenteile und eines Skalennullpunkts. Als neue Fixpunkte wählte man den Gefrierpunkt und den Siedepunkt des Wassers (Celsius-Temperaturskala). Um eine möglichst gute Übereinstimmung mit der bisherigen Fahrenheit-Definition zu erreichen, teilte man dieses Intervall in 180 Skalenteile und behielt für den Gefrierpunkt den Skalenwert von 32°F bei. Auf dieser neuen Skala beträgt die normale Temperatur eines menschlichen Körpers $98,6^\circ\text{F}$ (37°C) und nicht 96°F , wie von Fahrenheit ursprünglich festgelegt.

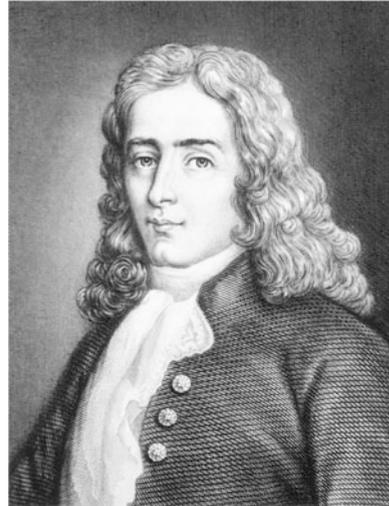
Die Fahrenheit-Skala war lange Zeit in Europa in Gebrauch, bis sie durch die Celsius-Skala abgelöst wurde. Heutzutage wird sie nur noch in den USA und in wenigen anderen englischsprachigen Ländern verwendet.

Die Réaumur-Temperaturskala

Die Réaumur-Temperaturskala ist ähnlich aufgestellt wie die Celsius-Temperaturskala. Als unterer Fixpunkt dient der Gefrierpunkt des Wassers, der zu 0°R festgelegt ist, als oberer Fixpunkt der Siedepunkt des Wassers bei Normaldruck

⁸ Daniel Gabriel Fahrenheit (* 24. Mai 1686 in Danzig; † 16. September 1736 in Den Haag) war ein deutscher Physiker und Erfinder von Messinstrumenten. Quelle: Wikipedia.

Abb. 2.9 René-Antoine Ferchault de Réaumur



(1013,25 hPa), der zu 80°R festgesetzt ist. Eingeführt wurde diese Skala 1730 vom französischen Naturforscher René-Antoine Ferchault de Réaumur⁹ (Abb. 2.9).

Réaumurs Arbeit war nicht sonderlich genau, da er seine Temperaturmessergebnisse anhand der Ausdehnung von Ethanol ermittelte, das kein lineares Volumenausdehnungsverhalten aufweist. So ist die eigentlich als gleich groß gedachte Temperaturdifferenz eines Grades Réaumur in unterschiedlichen Temperaturbereichen unterschiedlich groß.

Die Réaumur-Temperaturskala war in Europa, insbesondere in Frankreich und Deutschland, weit verbreitet, wurde aber nach und nach wegen der besseren Berechenbarkeit durch die Celsius-Skala abgelöst. Nachdem man 1901 die amtliche Temperaturmessung von Grad Réaumur auf Grad Celsius umgestellt hatte, wurde die Réaumur-Temperaturskala nahezu bedeutungslos. Sie wird heute nur noch sehr selten verwendet, so zum Beispiel in der Süßwarenindustrie und häufiger noch bei der Alpkäseherstellung in der Schweiz oder in Italien. Sie stellt im heutigen Messwesen gemäß dem Einheiten- und Zeitgesetz und der Richtlinie 80/181/EWG weder eine gesetzliche noch eine gebräuchliche Einheit dar.

Weitere Temperaturskalen

Die Rankine-Skala ist eine Temperaturskala, die wie die Kelvin-Skala beim absoluten Temperaturnullpunkt ihren Nullwert hat, jedoch im Gegensatz zu dieser den Skalenabstand der Fahrenheit-Skala verwendet. Sie ist nach dem schottischen Inge-

⁹ René-Antoine Ferchault de Réaumur (* 28. Februar 1683 in La Rochelle; † 17. Oktober 1757 auf Château de la Bermondière in Bermondière) war ein französischer Natur- und Materialforscher mit einem weiten Interessen- und Arbeitsgebiet. So beschäftigte er sich unter anderem mit der Entstehung der Schalen der Schalentiere, der Temperaturmessung sowie mit der Herstellung von Stahl, Glas und Papier. Große Beiträge leistete er besonders zur Entomologie (Insektenkunde).
Quelle: Wikipedia.



<http://www.springer.com/978-3-662-46228-7>

Thermodynamik

Eine Einführung

Lauth, G.J.; Kowalczyk, J.

2015, XVIII, 380 S. 165 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-46228-7