

## 9 Thermodynamik III

### Ideales Gas

Wie bekommt man eigentlich das Koffein aus der Kaffeebohne ohne sie zu mahlen? Die Antwort ist in diesem Kapitel zu finden.



Quelle: [wikimedia.org](https://commons.wikimedia.org/)

## Inhaltsverzeichnis

9	Thermodynamik III.....	1
9.6	Ein langer Weg.....	3
9.6.1	Die Untersuchungen von Robert Boyle (1662).....	3
9.6.2	Die Untersuchungen von Guillaume Amontons (1703).....	4
9.6.3	Die Arbeit von Joseph Gay-Lussac (1802) – historische Formulierung ..	4
9.6.4	Die Arbeit von Emile Clapeyron (1834).....	5
9.6.5	Die allgemeine Gasgleichung .....	6
9.6.6	Die Arbeit von Joseph Gay-Lussac (1802) – moderne Formulierung .....	7
9.6.7	Die ideale Gasgleichung .....	8
9.6.8	Das ideale Gasgesetz - Gültigkeitsbereich .....	8
9.6.9	Wie Daniel Bernoulli 1738 den Druck erklärt.....	9
9.6.10	Was ist denn nun Temperatur? .....	10
9.6.11	Die Maxwell – Boltzmann – Verteilung .....	12
9.6.12	Das reale Gas.....	13

## 9.6 Ein langer Weg

Die Erforschung des Verhaltens von Gasen geht zurück bis ins 17. Jahrhundert. Die seitdem erhaltenen Resultate geben uns einen Einblick in die Natur von Gasen und ermöglichten Anwendungen wie Wärmekraftmaschinen. Ohne diese würde unsere Zivilisation sicherlich ganz anders aussehen.

Wir werden im Folgenden die Geschichte der Untersuchungen des Verhaltens von Gasen beleuchten, um zu zeigen, wie die heute gültigen Zusammenhänge entwickelt wurden. Sie werden dabei bekannten Namen begegnen...

### 9.6.1 Die Untersuchungen von Robert Boyle (1662)

Im April 1661 untersuchten die beiden englischen Naturphilosophen Henry Power (1623 – 1668) und Richard Towneley (1629 – 1707) mit einem Barometer – vom gleichen Typ wie es Evangelista Torricelli 1643 erfand – den Druck in Luft als Funktion der Höhe. Sie erkannten einen Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Druck in der Luft und publizierten ihre Resultate 1663 in "Experimental Philosophy". Towneley diskutierte die Resultate bereits 1661 auch mit Robert Boyle (Abbildung 1), der sich mit einer eigenen Apparatur – die wahrscheinlich von seinem Assistenten Robert Hook gebaut wurde – an die Untersuchung von Gasen machte. 1662 publizierte Robert Boyle schliesslich seine Resultate (Abbildung 2).



Abbildung 1 Robert Boyle (1627 - 1691). Quelle: Wikipedia

Die grafische Darstellung dieser Daten zeigt den Zusammenhang zwischen Druck  $p$  und Volumen  $V$  in Luft bei konstanter Temperatur sehr deutlich. Mathematisch lautet Boyle's Resultat

$$p \cdot V = \text{konst.} \quad \rho = \text{konst.} \quad (9.1)$$

Oder das Boyle'sche Gesetz in Worten



Bei einer gegebenen Menge eines idealen Gases und fester Temperatur verhalten sich Druck und Volumen umgekehrt proportional zueinander.

Im Jahre 1676 publizierte der französische Physiker Edme Mariotte dasselbe Gesetz noch einmal. Im deutschen Sprachgebrauch spricht man im Zusammenhang mit obigem Sachverhalt deshalb – fälschlicherweise – vom "Boyle – Mariotte'schen Gesetz". Im Englischen spricht man nur vom "Boyle's Law".

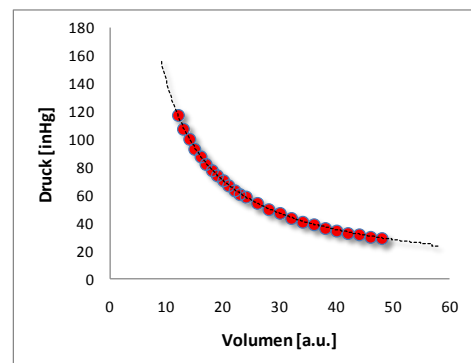


Abbildung 2 Robert Boyles Originaldaten als Grafik. Die gestrichelte Linie zeigt den zu erwartenden theoretischen Verlauf. Datenquelle: [www.chemteam.info](http://www.chemteam.info)

**Aufgabe:** Bei der industriellen Herstellung von Ammoniak wird Stickstoff bis zu einem Druck von etwa 250 atm komprimiert, bevor er mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht wird. Gehen wir von einer Stickstoffmenge aus, die bei einem Druck von 100 kPa ein Volumen von 100 l einnimmt. Welcher Druck ist dann nötig, um diese Gasmenge (bei konstanter Temperatur) auf 10 l zu verdichten?

**Ansatz:** Wir wissen, dass der Druck umgekehrt proportional zum Volumen eines Gases ist. Da wir im Problem eine Volumenabnahme erkennen, muss der Enddruck höher sein, als der Anfangsdruck.

**Lösung:** Gemäss dem Gesetz von Boyle gilt  $p \cdot V = konst.$ , also schreiben wir

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2.$$

Für den gesuchten Druck folgt somit

$$p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = 100 \text{ kPa} \cdot \frac{100 \text{ L}}{10 \text{ L}} = 1000 \text{ kPa}.$$

## 9.6.2 Die Untersuchungen von Guillaume Amontons (1703)

Der französische Physiker und Erfinder von wissenschaftlichen Geräten Guillaume Amontons kam aufgrund eigener Messungen zum Schluss, dass

*der Druck eines festen Luftvolumens um etwa ein Drittel steigt, wenn die Temperatur von derjenigen "kalten Wassers"<sup>1</sup> auf den Siedepunkt von Wasser steigt.*

Er spekulierte daraufhin bereits, dass für eine genügend kleine Temperatur der Druck verschwinden müsste. Er war damit der erste, der sich mit dem Konzept eines absoluten Nullpunktes beschäftigte. Der kam dann allerdings erst rund 150 Jahre später ins Gespräch.



**Abbildung 3** Guillaume Amontons (1663 - 1705).  
Quelle:  
[lifechums.wordpress.com](http://lifechums.wordpress.com)

## 9.6.3 Die Arbeit von Joseph Gay-Lussac (1802) – historische Formulierung

Im Jahre 1802 publizierte der französische Naturphilosoph Joseph Louis Gay-Lussac seine Resultate zu den Gasen in den "Annales de Chimie", basierend auf den Arbeiten von Jacques Alexandre César Charles (1746 – 1823), welche er in der Publikation auch würdigte. In der Veröffentlichung steht<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wenn man es nachrechnet, erhält man dafür etwa 6.5°C

<sup>2</sup> <http://web.lemoyne.edu/~giunta/gaygas.html>

1. All gases, whatever may be their density and the quantity of water which they hold in solution, and all vapors expand equally between the same degrees of heat.

2. For the permanent gases the increase of volume received by each of them between the temperature of melting ice and that of boiling water is equal to  $80/213.33$  of the original volume for the thermometer divided into 80 parts, or to  $100/266.66$  of the same volume for the centigrade thermometer.



**Abbildung 4**  
Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Quelle: Wikipedia

Der erste Punkt bedeutet nichts anderes, als dass die Volumenausdehnungszahl für alle Gase gleich ist und der zweite Punkt gibt den entsprechenden Wert an – jeweils für konstanten Druck. Die beiden Aussagen lassen sich mathematisch wie folgt formulieren und zusammenfassen:

$$V_{100^{\circ}\text{C}} - V_{0^{\circ}\text{C}} = \frac{100}{266.66} \cdot V_{0^{\circ}\text{C}} \quad p = \text{konst.} \quad (9.2)$$

Der Wert 266.66 kommt dem heutigen von 273.15 schon sehr nahe. Wir bleiben aber noch ein wenig bei der historischen Zahl. Rufen wir uns mal die schon bekannte Beziehung für die Volumenausdehnung in Erinnerung:

$$V_1 - V_0 = V_0 \cdot \gamma \cdot \Delta \vartheta \quad (9.3)$$

Durch einen Vergleich von (9.2) und (9.3) fällt sofort auf, dass man (9.2) auch so schreiben kann:

$$V_{100^{\circ}\text{C}} - V_{0^{\circ}\text{C}} = V_{0^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{1}{266.66^{\circ}\text{C}} \cdot 100^{\circ}\text{C} = V_{0^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{1}{266.66^{\circ}\text{C}} \cdot 100^{\circ}\text{C} \quad p = \text{konst.} \quad (9.4)$$

## 9.6.4 Die Arbeit von Emile Clapeyron (1834)

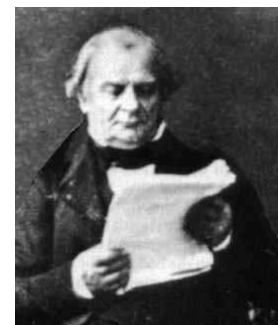
Der französische Physiker Émile Clapeyron kombinierte 1834 das Gesetz von Boyle und die Ergebnisse von Gay – Lussac. Wir folgen nun seinem Weg. Dazu multiplizieren wir beide Seiten von (9.4) mit dem jeweiligen Druck und erhalten

$$p_{100^{\circ}\text{C}} V_{100^{\circ}\text{C}} - p_{0^{\circ}\text{C}} V_{0^{\circ}\text{C}} = p_{0^{\circ}\text{C}} \cdot V_{0^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{1}{266.66^{\circ}\text{C}} \cdot 100^{\circ}\text{C} \quad (9.5)$$

Nun sortieren wir das mal zu

$$p_{100^{\circ}\text{C}} V_{100^{\circ}\text{C}} = p_{0^{\circ}\text{C}} \cdot V_{0^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{1}{266.66^{\circ}\text{C}} \cdot 100^{\circ}\text{C} + p_{0^{\circ}\text{C}} V_{0^{\circ}\text{C}} = \frac{p_{0^{\circ}\text{C}} V_{0^{\circ}\text{C}}}{266.66^{\circ}\text{C}} \cdot (100^{\circ}\text{C} + 266.66^{\circ}\text{C}) \quad (9.6)$$

und ordnen weiter:



**Abbildung 5** Emile Clapeyron (1799 - 1864). Quelle: Wikipedia

$$\frac{p_{100^\circ\text{C}} V_{100^\circ\text{C}}}{100^\circ\text{C} + 266.66^\circ\text{C}} = \frac{p_{0^\circ\text{C}} V_{0^\circ\text{C}}}{0^\circ\text{C} + 266.66^\circ\text{C}}. \quad (9.7)$$

Auf der rechten Seite wurde noch  $0^\circ\text{C}$  hinzugezählt. Verallgemeinert man (9.7), so kommt man schlussendlich zum Resultat von Clapeyron:

$$\frac{p_g \cdot V_g}{266.66^\circ\text{C} + \vartheta} = \frac{p_0 \cdot V_0}{266.66^\circ\text{C} + \vartheta_0}. \quad (9.8)$$

Dabei entsprechen  $p_0$ ,  $V_0$  und  $\vartheta_0$  dem Druck, dem Volumen und der Temperatur eines Gases unter gewissen Standard – Bedingungen.

## 9.6.5 Die allgemeine Gasgleichung

Jetzt setzen wir endlich die heutige genauere Zahl  $273.15^\circ\text{C}$  anstelle von  $266.66^\circ\text{C}$  in (9.8) ein

$$\frac{p_g \cdot V_g}{273.15^\circ\text{C} + \vartheta} = \frac{p_0 \cdot V_0}{273.15^\circ\text{C} + \vartheta_0} \quad (9.9)$$

und sehen sofort, dass im Nenner auf beiden Seiten jeweils die absolute Temperatur steht! Nun kommen wir zur heutigen Schreibweise



$$\frac{p_g \cdot V_g}{T_g} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \text{konst.} \quad (9.10)$$

die als das allgemeine Gasgesetz oder allgemeine Gasgleichung bekannt ist und für eine feste Gasmenge gültig ist.

**Aufgabe** Bei einem Druck von 12 atm setzt ein Tiefseetaucher beim Ausatmen eine Luftblase von 15 ml Volumen frei. Die Temperatur beträgt in dieser Tiefe  $8^\circ\text{C}$ . Welches Volumen nimmt diese Blase ein, wenn sie die Oberfläche erreicht? Dort hat das Wasser eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  und der Druck beträgt 770 Torr.

**Ansatz** Wir gebrauchen (9.10) und lösen nach dem gesuchten Volumen auf.

### Lösung

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$$

Auflösen nach  $V_1$  gibt

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0 \cdot T_1}{T_0 \cdot p_1} = \frac{12 \text{ atm} \cdot 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot (273.15 + 20) \text{ K}}{(273.15 + 8) \text{ K} \cdot 770 \text{ torr} \cdot \frac{1}{760} \frac{\text{atm}}{\text{torr}} \cdot 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 1.85 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \triangleq \underline{\underline{185 \text{ ml}}}$$

## 9.6.6 Die Arbeit von Joseph Gay-Lussac (1802) – moderne Formulierung

Mit (9.10) kann man die Arbeit von Gay – Lussac mit Hilfe der absoluten Temperatur formulieren. Für konstanten Druck gilt

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{konst.} \quad (9.11)$$

Oder in Worten



Bei konstantem Druck verhalten sich Volumen und Temperatur einer festen Gasmenge proportional zueinander.

Das ist als das Gesetz von Gay – Lussac bekannt; im englischen Sprachgebrauch heisst es “Charles’s Law“, weil Gay – Lussacs Publikation ja auf den Arbeiten von Charles beruhte.

**Aufgabe** Ein Heissluftballon steigt auf, weil die heisse Luft in seinem Innern eine geringere Dichte besitzt als die kältere Luft, die den Ballon umgibt. Berechnen Sie das Volumen, auf das sich 1 L Luft (Volumen bei 20 °C) ausdehnt, wenn das Gas auf 40°C erwärmt wird, wobei der herrschende Druck konstant bleiben soll.

**Ansatz:** Da der Druck konstant bleiben soll, verwenden wir das Gesetz von Gay – Lussac.

**Lösung:** Die Ausgangs und Endtemperatur betragen  $(20+273)K=293K$  beziehungsweise  $(40+273)K=313K$ . Es folgt

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Oder aufgelöst nach dem gesuchten Volumen

$$V_2 = T_2 \cdot \frac{V_1}{T_1} = 313K \cdot \frac{1L}{293K} = \underline{\underline{1.07L}}$$

Die Dichte des Gases hat bei der höheren Temperatur also um etwa 7% abgenommen.

## 9.6.7 Die ideale Gasgleichung

Wie beeinflusst aber die Stoffmenge  $n$  eines Gases den Druck und das Volumen? Hier hilft eine Hypothese – die sich bestätigt hat – des italienischen Physikers Amedeo Avogadro von 1811:



Verschiedene Gase beinhalten beim gleichen Druck und bei der gleichen Temperatur, wenn sie dasselbe Volumen einnehmen auch dieselbe Anzahl von Teilchen – unabhängig von der Grösse der Moleküle oder Atome oder deren Masse.



Abbildung 6  
Amedeo Avogadro  
(1776 - 1856)

Diese Aussage ist alles andere als trivial – es spielt also keine Rolle, wie gross die kleinsten Teilchen eines Gases sind. Es kann sich dabei um Atome (z.B. Argon) oder auch Moleküle (z.B. Butan) handeln!

Berücksichtigt man das noch im allgemeinen Gasgesetz (9.10), so lautet dieses nun

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0}{n_0 \cdot T_0} = \text{konst.} \quad (9.12)$$

Nun müssen wir nur noch die Konstante bestimmen. Nehmen wir dazu ein Mol ( $n_0 = 1 \text{ mol}$ ) eines Gases bei den thermodynamischen Standardbedingungen. Der Standarddruck beträgt  $p_0 = 101'325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$  und die Standardtemperatur  $T_0 = 273 \text{ K}$ . Das Standardvolumen beträgt dann  $V_0 = 22.4 \text{ l} \hat{=} 0.0224 \text{ m}^3$ . Damit folgt aus (9.12) nun

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0}{n_0 \cdot T_0} = \frac{101'325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 0.0224 \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (9.13)$$

Diese Grösse wird als allgemeine Gaskonstante mit dem Wert  $R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  bezeichnet. Daraus folgt aber nun sofort



$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T. \quad (9.14)$$

Diese Beziehung ist bekannt als das ideale Gasgesetz oder ideale Gasgleichung.

## 9.6.8 Das ideale Gasgesetz - Gültigkeitsbereich

Der Begriff "ideal" beim Gasgesetz impliziert schon, dass dieses Gesetz nur unter bestimmten Umständen anwendbar ist. Wir machen es kurz.

Für ein ideales Gas gilt:

- Die Bewegungsenergie der Teilchen ist viel grösser als die anziehenden zwischenmolekularen Kräfte. Zwischen den Teilchen wirken also keine Kräfte, ausser sie stossen zusammen.
- Da Gase den gesamten ihnen zur Verfügung stehenden Raum einnehmen, sind die Abstände zwischen den Teilchen sehr gross, deshalb
- werden die Teilchen selbst als Massenpunkte betrachtet, wie wenn sie kein Volumen hätten.

Gase, für welche obige Bedingungen erfüllt sind, nennt man ideal. Man kann unschwer erkennen, dass in obigen Bedingungen die individuellen Eigenarten der Stoffe ausgeschaltet sind und als Konsequenz sich alle idealen Gase – unabhängig vom Stoff – gleich verhalten.

Obige Bedingungen sind für reale Gase weit oberhalb der Temperatur ihres kritischen Punktes und einem Druck weit unterhalb ihres kritischen Punktes näherungsweise erfüllt.

## 9.6.9 Wie Daniel Bernoulli 1738 den Druck erklärt

Isaac Newton zeigte 1687 mathematisch, dass in einem elastischen Fluid, zwischen dessen kleinsten Teilchen (ruhend!) abstossende Kräfte wirken, welche umgekehrt proportional zu deren Abstand sind, die Dichte proportional zum Druck ist. Kurz: Newton erklärte den Druck auf der Basis von abstossenden Kräften zwischen den Teilchen.

1738 publizierte der holländisch – schweizerische Mathematiker Daniel Bernoulli (Abbildung 7) die Idee, dass Gase aus einer Vielzahl sich bewegenden kleinsten Teilchen bestehen und der Druck daher kommt, dass diese mit der Wand eines Gefässes zusammenstossen und das, was wir als Wärme bezeichnen einfach die kinetische Energie der Teilchen ist. Wir wollen seine Überlegungen einmal nachvollziehen.

Als Ausgang soll uns ein würfelförmiger Behälter dienen, in welchem eine gewisse Anzahl von Gasmolekülen eingeschlossen ist (Abbildung 8). Diese sollen völlig regellos umherfliegen. Nun richten wir unser Augenmerk auf Teilchen, welche in x – Richtung schnell genug sind, innerhalb der Zeit  $\Delta t$  die Rückwand zu erreichen. Treffen die Teilchen an die Wand, so erfahren sie je eine Impulsänderung vom Betrage

$$\begin{aligned} |\Delta p_{\text{Teilchen}}| &= |p_1 - p_0| = |m \cdot v_{x,1} - m \cdot v_{x,0}| \\ &= |m \cdot (-v_x) - m \cdot (+v_x)| = 2 \cdot m \cdot |v_x| \end{aligned} \quad (9.15)$$

All diejenigen Teilchen werden die Rückwand



Abbildung 7 Abbildung von Daniel Bernoulli (1700-1782).  
Quelle: Wikipedia

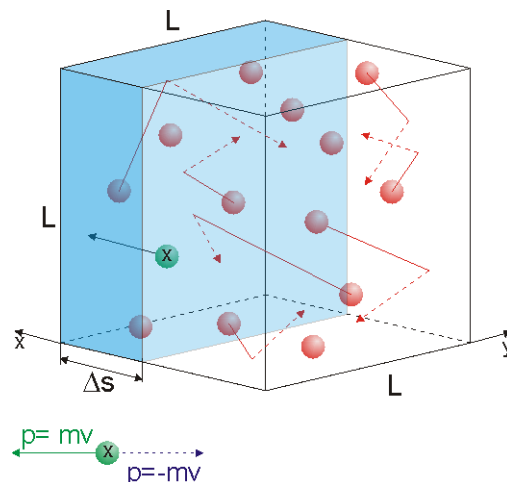


Abbildung 8 Die Stösse der Teilchen eines Gases auf die Wandflächen des Behälters erzeugen nach Bernoulli den Druck.

treffen, welche nicht weiter als die Strecke  $\Delta s = v_x \cdot \Delta t$  von dieser entfernt sind. Das sind potentiell alle Gasteilchen, welche sich innerhalb des Quaders mit dem Volumen  $V_Q = |\Delta s| \cdot L^2 = |v_x| \cdot \Delta t \cdot A$  befinden. Die Teilchendichte im Würfel beträgt  $\frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$ . Somit befinden sich  $N_{\text{Quader}} = \frac{N}{V} \cdot |v_x| \cdot \Delta t \cdot A$  Teilchen im Quader. Davon fliegen aber nur  $\frac{1}{6}$  in Richtung der Rückwand. Diese erleidet somit die Impulsänderung

$$|\Delta p| = \frac{1}{6} \cdot N_{\text{Quader}} \cdot |\Delta p_{\text{Teilchen}}| = \frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot |v_x| \cdot \Delta t \cdot A \cdot 2 \cdot m \cdot |v_x|. \quad (9.16)$$

Die Nettokraft auf diese Wandfläche beträgt damit

$$F = \frac{|\Delta p|}{\Delta t} = \frac{\frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot |v_x| \cdot \Delta t \cdot A \cdot 2 \cdot m \cdot |v_x|}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m |v_x|^2 \cdot A. \quad (9.17)$$

Für den Druck folgt sogleich

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m |v_x|^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2} \cdot m |v_x|^2. \quad (9.18)$$

Da nicht alle Teilchen gleich schnell sind, muss  $|v_x|^2$  durch den Mittelwert  $\overline{v^2}$  ersetzt werden. Dann entspricht der Term  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$  gerade der mittleren kinetischen Energie  $\overline{E}_{kin}$  aller Gasteilchen im Behälter. Für den Druck eines idealen Gases ergibt sich damit

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \overline{E}_{kin} \quad (9.19)$$



Der Druck eines idealen Gases ist proportional zur Teilchendichte und zur mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen.

Leider war Bernoulli kein Erfolg beschieden: Es sollte noch rund hundert Jahre dauern, bis seine Erklärung vom Gasdruck die falsche Vorstellung von Newton ablöste.

## 9.6.10 Was ist denn nun Temperatur?

Nun wollen wir die allgemeine Gasgleichung und Erkenntnis von Bernoulli vergleichen. Nach Bernoulli gilt

$$pV = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E}_{kin} = \frac{2}{3} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{E}_{kin}. \quad (9.20)$$

Wir vergleichen das mit (9.14) und erkennen sofort

$$\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T, \quad (9.21)$$

wobei man die Boltzmann – Konstante  $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{23} \frac{J}{K}$  eingeführt hat. Die wichtige Aussage von (9.21) lautet somit



Die absolute Temperatur ist proportional zur mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen!

Oder anders:



Die absolute Temperatur ist ein Mass für die mittlere Bewegungsenergie der Gasteilchen!

## 9.6.10.1 Die Geschwindigkeit von Gasen

Nun sind wir in der Lage, die mittlere Geschwindigkeit von Gasen zu berechnen. Dazu formen wir (9.21) um und erhalten

$$\bar{v}^2 = 3 \cdot \frac{k}{m} \cdot T, \quad (9.22)$$

respektive unter Berücksichtigung von  $0.848 \cdot \bar{v}^2 = \bar{v}^2$  schliesslich

$$\bar{v} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{k}{m} \cdot T} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{R}{m \cdot N_A} \cdot T} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{R}{M} \cdot T}. \quad (9.23)$$

**Aufgabe:** Wie gross sind die mittleren Geschwindigkeiten von Stickstoffmolekülen respektive Heliumatomen bei einer Temperatur von 25°C?

**Ansatz:** Die molaren Massen betragen  $M_{N_2} = 28 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$  und für Helium  $M_{He} = 4 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}$ . Die Temperatur muss in Kelvin umgerechnet werden, was dann  $T = 298K$  ergibt.

**Lösung:** Einsetzen der Werte in (9.23) gibt für die mittleren Geschwindigkeiten

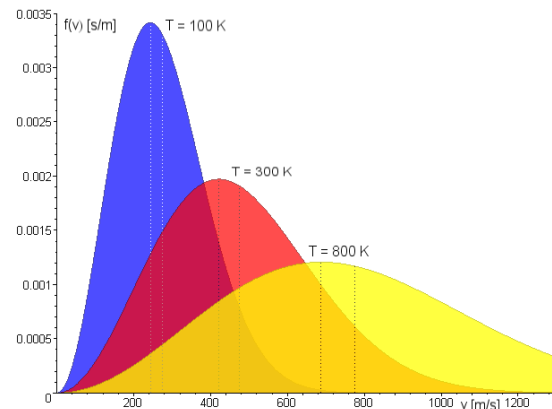
$$\bar{v}_{N_2} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}}{28 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}} \cdot 298K} = \underline{\underline{475 \frac{m}{s}}}$$

respektive

$$\bar{v}_{\text{He}} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot 298 \text{K}} = \underline{\underline{1255 \frac{\text{m}}{\text{s}}}}$$

## 9.6.11 Die Maxwell – Boltzmann – Verteilung

Die mittlere Geschwindigkeit von Teilchen sagt aber nichts über die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen aus. Die Verteilung von Geschwindigkeiten von Teilchen in einem Gas bei gegebener Temperatur wurde 1860 von den beiden Physikern Ludwig Boltzmann und Clerk Maxwell abgeleitet. Ihnen zu Ehren heisst die Verteilung denn auch Maxwell – Boltzmann – Verteilung. In ist die Geschwindigkeitsverteilung von Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) für drei verschiedene Temperaturen abgebildet.



**Abbildung 9** Maxwell – Boltzmann Verteilung für Stickstoff bei 100K, 300K und 800K. Eingezeichnet sind ausserdem die wahrscheinlichste Geschwindigkeit und die mittlere Geschwindigkeit. Quelle: Wikipedia

Obwohl wir hier von Gasen sprechen, kann man mit der Maxwell – Boltzmann – Verteilung erklären, warum Wäsche auf der Wäscheleine auch bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  trocknet: Auch bei dieser Temperatur haben einige Teilchen die notwendige Geschwindigkeit, um die anziehenden Kräfte der Flüssigkeit zu überwinden.

### 9.6.11.1 Warum es auf dem Mond keinen Sauerstoff gibt

Auf unserem Mond wird es tagsüber etwa  $127^\circ\text{C}$  heiss. Das entspricht einer Temperatur von 400K. Bei dieser Temperatur beträgt die *mittlere* Geschwindigkeit von Sauerstoff Molekülen rund

$$\bar{v}_{\text{O}_2} = 0.921 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot 400 \text{K}} = \underline{\underline{514 \frac{\text{m}}{\text{s}}}}$$

Die Fluchtgeschwindigkeit auf dem Mond beträgt  $2380 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Die gerade berechnete mittlere Geschwindigkeit entspricht bereits rund 22% der Fluchtgeschwindigkeit. Ein nicht verschwindender Anteil der Moleküle besitzt aufgrund der Maxwell – Boltzmann – Verteilung deshalb eine Geschwindigkeit, welche grösser ist als die Fluchtgeschwindigkeit. Falls der Mond jemals eine Atmosphäre hatte, konnte er sie über die Jahrmillionen nicht halten. Als Faustformel gilt, dass der thermische Verlust bedeutend wird, falls die *wahrscheinlichste* Geschwindigkeit einige Prozent der Fluchtgeschwindigkeit erreicht.

## 9.6.12 Das reale Gas

Bei unseren bisherigen Experimenten haben wir die Resultate stets auf beliebige Temperaturen und Drücke verallgemeinert. Wir haben festgestellt, dass sich reale Gase bei moderaten Drücken wie ideale Gase verhalten. Bei hohem Druck oder tiefer Temperatur lässt sich aber das Verhalten eines realen Gases nicht mehr mit dem idealen Gasgesetz beschreiben.

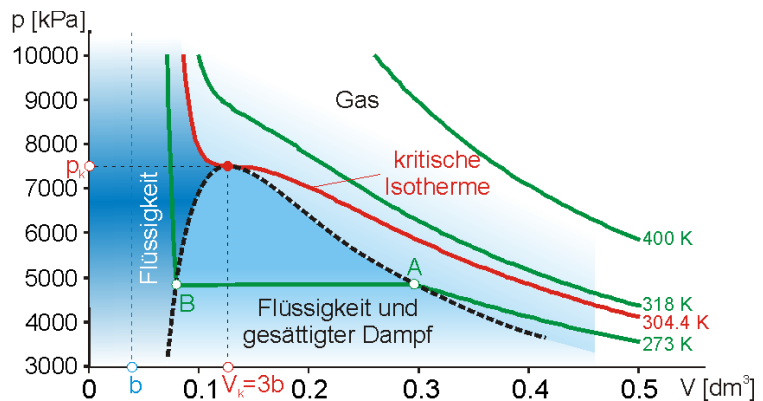


Abbildung 10: p-V Diagramm von Kohlendioxid, berechnet mit der van der Waals Gleichung für reale Gase. Die Stoffmenge beträgt 1mol.

Das Versagen der allgemeinen Gasgleichung in bestimmten Situationen erkennt man sofort, wenn für die Temperatur  $T = 0K$  in (9.14) einsetzt: Das Volumen des Gases würde null werden. Das ist aber unmöglich, da die Gasteilchen ja selbst ein Volumen haben. Ausserdem wirken zwischen den Teilchen anziehende Kräfte, welche im Normalfall dafür sorgen, dass das Gas ab einem bestimmten Druck und Volumen kondensiert.

Im Zustandsdiagramm für ein reales Gases wie Kohlendioxid (Abbildung 10) kann man das erkennen: die Isotherme für die Temperatur von 273K zeigt, dass bei einer Verkleinerung des Volumens der Druck ansteigt. Ab einem gewissen Druck (Punkt A) verläuft die Isotherme schliesslich parallel zur Volumenachse: Trotz kleiner werdendem Volumen steigt der Druck nicht an! Das System weicht aus, indem es kondensiert. Irgendwann ist die gesamte Substanz kondensiert und es ist nur noch Flüssigkeit vorhanden (Punkt B). Jetzt steigt der Druck mit jeder Volumenverkleinerung massiv an, weil sich eine Flüssigkeit nur schwer komprimieren lässt (die Teilchen sind schon nah beisammen).

Es hat viele Ansätze gegeben, das ideale Gasgesetz so anzupassen, dass es das Verhalten eines Gases auch bei hohen Drücken und kleinen Volumina gut reproduziert. Einen sehr guten Ansatz hat der Holländer Johannes van der Waals 1873 (Abbildung 11) geliefert, wofür er 1910 schliesslich den Nobelpreis erhalten hat:

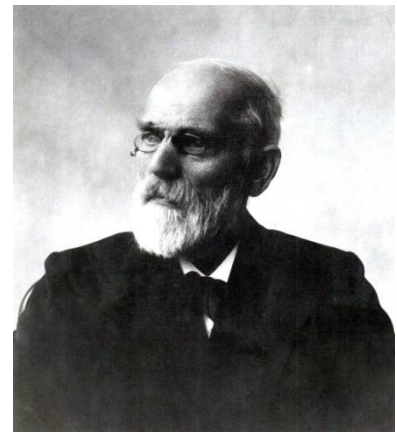


Abbildung 11 Johannes Diderik van der Waals war ein holländischer Physiker (1837 – 1923). Er erhielt 1910 den Nobelpreis für Physik. Quelle: Wikipedia

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (9.24)$$

Man nennt diese Gleichung nach ihrem Entdecker die *Van – der – Waals Gleichung*. Die Konstante  $a$  ist ein Mass für die Anziehungskräfte zwischen den Gasteilchen, die Konstante  $b$  versucht das Eigenvolumen der Teilchen zu berücksichtigen. Die Konstanten  $a$  und  $b$  werden experimentell bestimmt. Tabelle 1 enthält Werte von  $a$  und  $b$  für einige Gase.

**Tabelle 1** Van der Waals Konstanten für einige Gase

	$a \left( \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^6}{\text{mol}^2} \right)$	$b \left( \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)$
Ammoniak	422.42	0.037
Ethen	136.76	0.032
Helium	3.444	0.024
Luft	141.8	0.039
Stickstoff	140.81	0.039
Kohlendioxid	363.7	0.043

Die Isothermen bei 318K, respektive 440K in Abbildung 10 zeigen aber, dass sich das Verhalten von realen Gasen mit steigender Temperatur dem eines idealen Gases annähern. Das ist nicht verwunderlich, spielen doch die Zwischenmolekularen Kräfte bei steigenden Temperaturen zunehmend eine untergeordnete Rolle.

Das Gebiet unter der gestrichelten Kurve in Abbildung 10 markiert das Koexistenzgebiet von Flüssigkeit und Gas, in dem die Isothermen horizontal verlaufen. Allerdings verjüngt sich das Koexistenzgebiet zu höheren Temperaturen hin, so dass bei der kritischen Isotherme die beiden Punkte A und B am kritischen Punkt, bei kritischem Druck und kritischem Volumen, zusammenfallen.

Physikalisch bedeutet der kritische Punkt, dass dort die flüssige nicht mehr von der Gasphase unterschieden werden kann – Flüssigkeit und Gas verschmelzen sozusagen. Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Gas nicht mehr verflüssigt werden – egal, wie hoch der Druck gewählt wird.

Kritische Gase haben interessante Eigenschaften: Sie diffundieren durch Feststoffe wie Gase, besitzen aber die Löslichkeit von Flüssigkeiten. Das macht man sich in der Chemie bei der sogenannten Superkritischen Flüssigkeits – Extraktion zunutze. Dort benutzt man allerdings überkritische Substanzen – der Druck und die Temperatur sind oberhalb der kritischen Werte. Auf die Art kann man das Koffein aus der Kaffeebohne holen ohne auf eventuell giftige Lösungsmittel zurückgreifen zu müssen.