

4.1.6 Zusammenhang zwischen mittlerer Teilchenenergie und absoluter Temperatur.

Teilchenenergie und Temperatur

Aus dem bereits früher gefundenen Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eines einatomigen idealen Gases und der mittleren Teilchenenergie

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot \overline{W_{\text{kin}}} \quad \text{bzw.} \quad p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{W_{\text{kin}}}$$

sowie der universellen Gasgleichung

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

lässt sich mühelos ein Ausdruck für den Zusammenhang zwischen der absoluten Temperatur T und der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\overline{W_{\text{kin}}}$ eines Teilchens herleiten. Durch gleichsetzen der rechten Seiten beider Gleichungen folgt

$$n \cdot R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot n \cdot N_A \cdot \overline{W_{\text{kin}}} \quad \text{bzw.}$$

$$T = \frac{2 \cdot N_A \cdot \overline{W_{\text{kin}}}}{3 \cdot R} \quad \text{oder} \quad \overline{W_{\text{kin}}} = \frac{3 \cdot R \cdot T}{2 \cdot N_A}$$

Wegen $R = k \cdot N_A$ folgen schließlich die Zusammenhänge

$$T = \frac{2 \cdot \overline{W_{\text{kin}}}}{3 \cdot k} \quad \text{oder} \quad \overline{W_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Zusammenfassung: Die absolute Temperatur eines idealen Gases ist der mittleren kinetischen Translationsenergie seiner Teilchen direkt proportional.

Anmerkungen:

1. Die (absolute) Temperatur ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle.
2. $\overline{W_{\text{kin}}}$ ist die mittlere kinetische Energie eines Teilchens. Zur Berechnung der Gesamtenergie von N Molekülen einer Gasmenge muss der vorstehende Term mit der Teilchenzahl N multipliziert werden. Dann ergibt sich

$$W_{\text{kin,ges}} = N \cdot \overline{W_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Ein Berechnungsbeispiel: Die gesamte Translationsenergie von 1 mol eines einatomigen idealen Gases beträgt bei $T = 273 \text{ K}$ etwa 3400 J.

3. Bisher wurde immer der Begriff "Translationsenergie" verwendet, weil nur sie für den Gasdruck verantwortlich ist. Daneben kann ein mehratomiges Gas auch Rotationsenergie sowie Schwingungsenergie besitzen.

Versuche zur Stützung der kinetischen Deutung der Temperatur

Die Annahmen zur Formulierung der kinetischen Gastheorie und ihre Folgerungen werden durch einige eindrucksvolle Versuche gestützt:

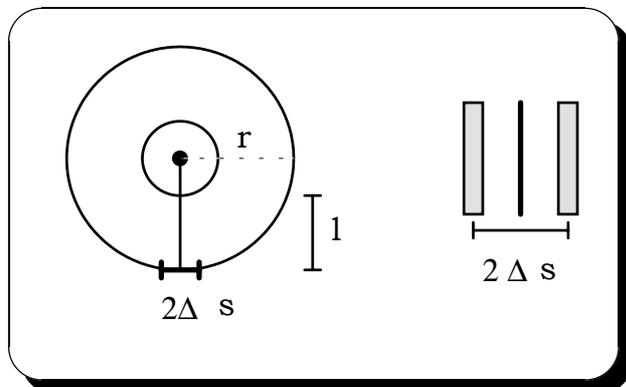
Das Crookes'sche Rad (Lichtmühle): Auf einer Nadelspitze ist ein leicht drehbares Flügelrädchen angebracht, dessen Flügel aus einseitig beruhten

Glimmerblättchen bestehen. Die berußten Seiten der vertikal angebrachten Blättchen weisen in dieselbe Drehrichtung. Die ganze Anordnung ist in eine weitgehend evakuierte Glaskugel eingeschlossen.

Ergebnis: Bei Beleuchtung dreht sich das Rädchen in die Richtung, in die die blanken Flächen der Flügel zeigen.

Erklärung: Trifft Wärmestrahlung auf die Blättchen, so werden deren geschwärzte Seiten stärker erwärmt als die blanken. Dadurch erfahren die auf der geschwärzten Seite aufprallenden Gasmoleküle einen stärkeren Impuls und üben einen stärkeren Rückstoß auf die Flächen aus als die auf die blanken Seiten aufprallenden Gasmoleküle. Die Folge ist eine fortlaufende Bewegung des Rades.

Der Versuch von Stern (1888-1969, dt. Phys., NP 1943): Otto Stern konnte bereits 1920 die Geschwindigkeiten von Atomen unmittelbar im Experiment messen:



In einem hochevakuierten Gefäß befindet sich in der Symmetrieachse ein versilberter Platindraht, der elektrisch geheizt werden kann. Bei genügend hoher Temperatur dampfen Ag-Atome vom Draht weg und fliegen geradlinig in den Raum. Durch die spaltförmige Blende A wird ein schmales Bündel von Atomstrahlen ausgeblendet, das auf dem Außenzylinder strichförmig kondensiert. Dreht man die ganze Apparatur mit der Drehfrequenz f um ihre Symmetrieachse, zuerst im positiven, dann im negativen Drehsinn, dann erhält man zwei Striche im Abstand $2 \cdot \Delta s$ auf der Zylinderwand, die um jeweils Δs von dem Strich bei ruhender Apparatur entfernt sind.

Auswertung: Ein Silberatom mit der Geschwindigkeit v gelangt im Zeitintervall Δt von B nach A; dabei gilt

$$v = \frac{l}{\Delta t} \text{ bzw. } \Delta t = \frac{l}{v}.$$

Im gleichen Zeitabschnitt bewegt sich auf der rotierenden Apparatur der Punkt A um Δs weiter; es gilt also

$$v_{\text{rot}} = 2 \cdot r \cdot \pi \cdot f = \frac{\Delta s}{\Delta t} \text{ bzw. } \Delta t = \frac{\Delta s}{2 \cdot r \cdot \pi \cdot f}.$$

Für die Geschwindigkeit v eines Atoms folgt daraus

$$v = \frac{2 \cdot r \cdot \pi \cdot f \cdot l}{\Delta s}.$$

Anmerkungen:

1. Aus den Versuchen von Stern folgte, dass die Atome keine einheitliche Geschwindigkeit hatten. Die Striche waren nämlich bei rotierender Apparatur verwaschen.

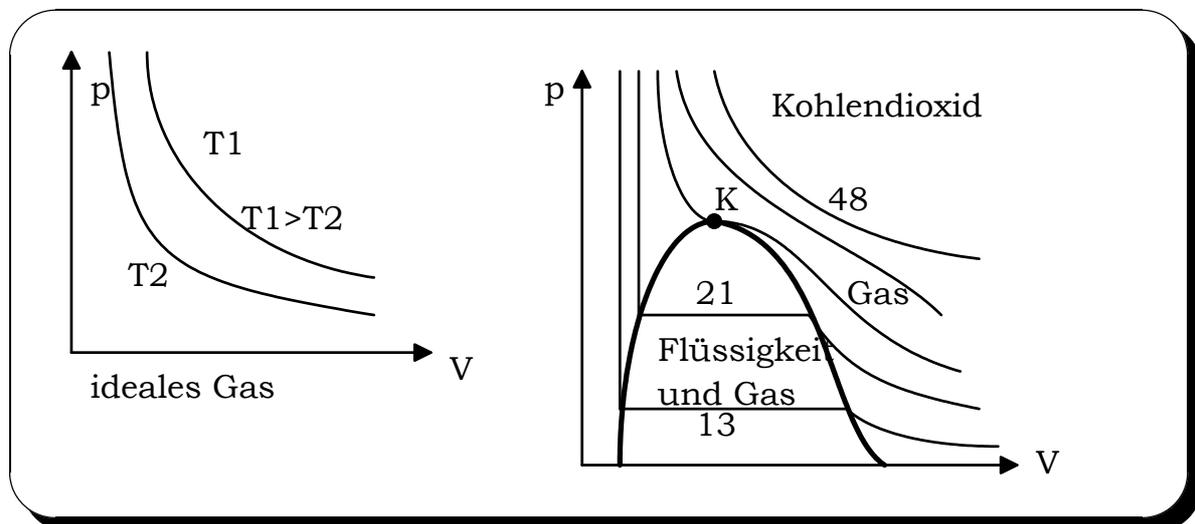
2. Stern gelang es auch, mit verbesserter Apparatur die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung zu bestätigen.

Vergleich des idealen Gases mit dem Verhalten realer Gase

Der Zustand eines idealen Gases lässt sich graphisch zum Beispiel dadurch darstellen, dass man in einem Diagramm für jeweils konstante Temperaturen den Druck über dem Volumen aufträgt. Die Temperatur hat die Rolle eines Scharparameters; die Kurven heißen Isothermen.

Für ideale Gase erhält man für die Isothermen wegen des Zusammenhangs $p \cdot V = \text{const.}$ bzw. $p = \frac{c}{T}$ für konstante Temperaturen Hyperbeln.

Skizzen:



Reale Gase weichen, wenn sie in extreme Zustände übergeführt werden, von diesem Verhalten mehr oder weniger stark ab. Betrachtet man etwa die V-p-Diagramme von CO₂, so erkennt man, dass bei relativ tiefen Temperaturen sich das Gas bei geringem Druck bzw. großem Volumen wie ein ideales Gas verhält; bei zunehmender Volumenverkleinerung steigt der Druck aber entgegen dem Boyle-Mariotte-Gesetz nicht weiter an: in diesem Gebiet hat das Gas den Charakter eines gesättigten Dampfes. Die flüssige Phase beginnt sich auszuscheiden. Schließlich ist das ganze CO₂-Gas verflüssigt, und als Folge steigt die Isotherme wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeit steil an. Bei höheren Temperaturen ähneln die Isothermen immer besser denen idealer Gase.

Die Temperatur, oberhalb der eine Verflüssigung durch Anwendung noch so hoher Drücke nicht mehr möglich ist, weil die flüssige Phase oberhalb dieser Temperatur nicht existiert, heißt kritische Temperatur. Die zugehörige Isotherme hat dann einen Wendepunkt mit waagrechter Tangente (kritischer Punkt) beim kritischen Druck. Dort hat die Dampfdruckkurve ein Ende.

Die Isothermen von realen Gasen werden in guter Näherung durch die sog. van-der Waals-Zustandsgleichung richtig wiedergegeben:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = n \cdot R \cdot T.$$

a und b sind Materialkonstanten. b trägt dem Eigenvolumen der Gasmoleküle Rechnung, durch $\frac{a}{V^2}$ wird der Zusatzdruck berücksichtigt, der bei kleinen Abständen durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle entsteht. Bei Vernachlässigung von a und b geht die van-der-Waals-Gleichung in die allgemeine Gasgleichung über.