

3.3 Responsefunktionen des idealen Gases

Für das ideale Gas lassen sich sämtliche Responsefunktionen bestimmen. Gegeben sei die Zustandsgleichung

$$pV = nRT \quad (3.53)$$

$$\Rightarrow Vdp + pdV = nRdT$$

Bei konstantem Druck gilt daher $pdV \stackrel{p=\text{const}}{=} nRdT$,

woraus wir den isobaren Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \quad (3.54)$$

berechnen können. Für den isochoren Spannungskoeffizienten halten wir das Volumen konstant, $Vdp \stackrel{V=\text{const}}{=} nRdT$.

Es folgt

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \quad (3.55)$$

Beim idealen Gas sind also Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient gleich.

Ähnlich erhalten wir die isochore Kompressibilität, denn bei $T = \text{const}$ gilt $V dp + p dV = 0$

$$\Rightarrow \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{P} \quad (3.56)$$

Damit können wir die allgemeine Beziehung aus (3.38) (erste Gleichung) verifizieren:

$$\underline{\alpha} = \frac{1}{T} = \underline{p\beta\kappa_T} = \cancel{p} \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{\cancel{p}} \quad \checkmark$$

(NB: Ein Vergleich von (3.54) mit experimentellen Werten

für Gase, die erst bei sehr tiefen Temperaturen kondensieren, ist sehr instruktiv. Bei 0°Celsius finden wir z.B.

$$\alpha = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,15 \text{K}} = 0,00366 \text{K}^{-1} \quad (3.57)$$

Experiment (bei Atmosphärendruck):

$$\alpha_{\text{H}_2} \approx 0,0036613$$

$$\alpha_{\text{CO}} \approx 0,0036688$$

$$\alpha_{\text{CO}_2} \approx 0,0037099$$

Aus den bisherigen Resultaten und (3.38), dritte Gl.,
folgt eine bekannte Beziehung:

$$C_p - C_v = pVT\alpha\beta = \frac{pV}{T} \stackrel{\text{Zustands-}}{=} \stackrel{\text{gleich}}{=} n \cdot R, \quad (3.58)$$

bzw. für die spezifischen molaren Wärmern $C_x = n C_x^{\text{mol}}$,

$$c_p^{\text{mol}} - c_v^{\text{mol}} = R, \quad (3.59)$$

also der universelle Zusammenhang mit der Gaskonstante.

Um die adiabatische Kompressibilität κ_S zu erhalten,
benötigen wir nach (3.38), zweite Gl., noch eine
absolute Information über C_p , bzw. mit (3.58)

über C_v . Aus der Definition (3.36) wissen wir,

$$\text{dass} \quad C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \stackrel{1.\text{-HS}}{dV=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.60)$$

Mit dem Gleichverteilungssatz

$$\left\langle U \right\rangle = \frac{f}{2} N k_B T \quad (3.61)$$

Für ein ideales Gas mit f Freiheitsgraden pro Teilchen,

folgt

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} N k_B \stackrel{\substack{\text{Def von } k_B \\ \text{bzw } R}}{\downarrow} = \frac{f}{2} n R \quad (3.62)$$

bzw für die molaren Wärmen:

$$\underline{\underline{C_V^{\text{mol}} = \frac{f}{2} R}}$$

und mit (3.59):

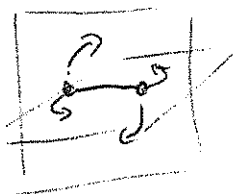
$$\underline{\underline{C_P^{\text{mol}} = C_V^{\text{mol}} + R = \frac{f+2}{2} R}} \quad (3.63)$$

Damit hängen die (makroskopisch messbaren) Wärmekapazitäten direkt mit der Zahl der mikroskopischen Freiheitsgrade zusammen.

Als Nebenprodukt erhalten wir eine ähnliche Eigenschaft für die adiabatische Kompressibilität:

$$K_S \stackrel{(3.38)}{=} K_T - \frac{VT\alpha^2}{C_P} = \frac{1}{p} - \frac{2VT}{(f+2)nRT^2} = \frac{f}{(f+2)p} \quad (3.64)$$

Besteht das Gas aus strukturlosen Punktkörpern, hat es $f=3$ Freiheitsgrade der Bewegung im 3d-Raum (Translationen). Mehr Möglichkeiten ergeben sich bei komplexerer innerer Struktur. Bei z.B. 2-atomigen Gasen kommen noch 2 Rotationsfreiheitsgrade hinzu



(Für punktförmige Atome nimmt die Rotation um die Achse keine Energie auf.) $\Rightarrow f=5$

Sind Schwingungen der Atome gegeneinander möglich, erhöht sich die Zahl auf $f=7$ (Schwingungen zählen "doppelt", da das Molekül neben kinetische auch potentielle Energie aufnimmt. Beim harmonischen Oszillator gilt $\langle T \rangle = \langle V \rangle$.)

Rotations und Vibrationsfreiheitsgrade müssen allerdings erst gezeigt werden, wenn sie energetisch angeregt werden können. Wegen deren Quantisierung muss dies bei niedriger Temperatur nicht unbedingt der Fall sein.

Ebenso gilt ein solcher Mikro- / Makro Zusammenhang
für den Adiabatenindex

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \stackrel{(3.62)}{=} \frac{f+2}{f} \quad (3.65)$$

Der Adiabatenindex für trockene Luft ^{bei Normalbedingungen} beträgt ≈ 1.4 .

Dies entspricht $f \approx 5$, d.h. 3 Translations-

und 2 Rotationsfreiheitsgrade (N_2, O_2). Die Vibrations-
freiheitsgrade werden erst oberhalb mehrerer $100^\circ C$ angeregt.

So gilt für trockene Luft bei $2000^\circ C$: $\gamma \approx 1.3 \approx \frac{9}{7}$

$$\Rightarrow f = 7.$$