

KAPITEL E

Zustandsänderungen

1. Zustandsänderungen in idealen Gasen

a) Versuch von Gay-Lussac (freie Expansion)

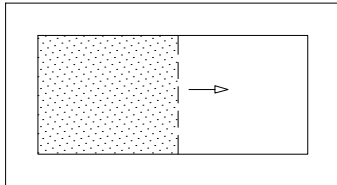


Abb. 220: Die freie Expansion eines Gases

Um den ersten Hauptsatz zu illustrieren und um den Begriff reversibler Prozesse vorzubereiten, werden im folgenden verschiedene Prozesse besprochen, bei denen ein Gas expandiert. Zunächst betrachten wir einen thermisch isolierten Behälter mit einer Trennwand. In der einen Hälfte sei ein ideales Gas, in der anderen Vakuum. Die Trennwand wird beseitigt, und das Gas strömt in das Vakuum, dabei wird keine Wärme abgegeben ($\delta Q = 0$) und keine Arbeit geleistet. Nach dem ersten Hauptsatz $\delta Q = dU + \delta W$ folgt dann, daß die innere Energie konstant bleibt. Dies verstehen wir auch mikroskopisch sofort, da für alle Teilchen die Summe aus kinetischer und potentieller Energie sich nicht ändern darf. Im allgemeinen Fall ist U eine Funktion von T und V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

und die Temperaturänderung hängt von $U(V)$ ab. Beim idealen Gas ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die potentielle Energie der Teilchen keine Rolle spielt, da diese vom gegenseitigen Abstand und damit von V abhängen würde. Bei der freien Expansion eines idealen Gases bleibt also die Temperatur konstant. Bei einem realen Gas ist der Effekt so klein, daß er mit der Anordnung von Gay-Lussac nicht meßbar ist.

b) Innere Energie eines idealen Gases

Bei konstant gehaltenem Volumen gilt für ein beliebiges Gas, dem Wärme zugeführt wird, nach dem ersten Hauptsatz

$$\delta Q = dU$$

Andererseits nach der Definition der spezifischen Wärme bei konstant gehaltenem Volumen

$$\delta Q = C_V dT$$

d.h.

$$U = \int C_V dt + U_0$$

Bei einem idealen Gas ist C_V konstant und U nur von T abhängig, d.h. U_0 ebenfalls konstant, daher erhält man

$$U = C_V T + U_0$$

Bei einem realen Gas hängt U_0 im allgemeinen noch von den anderen Zustandsvariablen, z.B. V , ab

c) Adiabatische Expansion

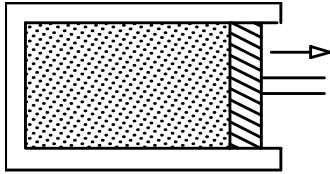


Abb.221: Modellversuch zur adiabatischen Expansion

Der Gay-Lussac Prozeß ist streng von der adiabatischen Expansion zu unterscheiden. Hier wird ein Kolben, gegen den das Gas eine Arbeit leistet, aus einem Zylinder gezogen. Die Wärmezufuhr soll wieder gleich Null sein, aber die vom Gas geleistete Arbeit soll nicht verschwinden. Man kann sich z.B. vorstellen, außerhalb vom Kolben sei Vakuum. Dann ist es möglich, mit dem Zylinderhub ein Gewicht zu heben, was wir als Kriterium für geleistete Arbeit angesehen haben. Mikroskopisch erkennt man die Tatsache, daß vom Gas Arbeit geleistet wird, daran, daß beim Stoß eines Teilchens auf den bewegten Kolben die mittlere kinetische Energie abnimmt.

Aus dem ersten Hauptsatz mit $\delta Q = 0$ und $dU = C_v dT$ folgt

$$0 = C_v dT + p dV$$

$$\underline{C_v dT = -p dV} \quad (1)$$

Wir schreiben eine ähnliche Gleichung für $C_p dT$, indem wir benutzen (s. Kap. C/2c) $C_p - C_v = \nu R$ (ν ist die Zahl der Mole, R die Gaskonstante).

$$(C_p - \nu R) dT = -p dV$$

wegen $pV = \nu RT$ ist $p dV + V dp = \nu R dT$. Ersetzen wir damit $\nu R dT$, ergibt sich

$$C_p dT - p dV - V dp = -p dV$$

$$\underline{C_p dT = V dp} \quad (2)$$

Durch Division der Gleichungen (2) und (1) wird dT eliminiert, und man erhält eine gewöhnliche Differenzialgleichung

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = -\frac{V dp}{p dV}$$

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

die integriert den Zusammenhang von p und V für adiabatische Zustandsänderung ergibt.

$$\boxed{pV^\kappa = \text{const}}$$

κ ist der Adiabatenkoeffizient, der durch die Freiheitsgrade des Moleküls ausgedrückt werden kann.

$$C_v = \frac{f}{2} R; C_p = C_v + R = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

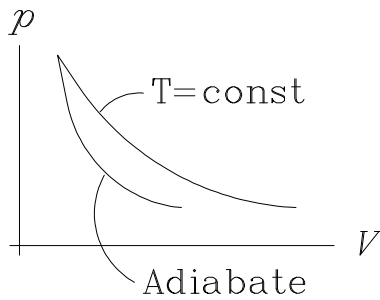


Abb. 222: adiabatische und isotherme Zustandsänderung im Verlauf

Im pV -Diagramm ist die Kurve für adiabatische Zustandsänderung steiler als eine Isotherme. Auf der Adiabaten ändert sich die Temperatur. Möchte man die Temperaturänderung berechnen, kann man in der Adiabatengleichung p über das ideale Gasgesetz durch T und V ausdrücken

$$p = \frac{nRT}{V}; \quad \frac{nRT}{V} V^\kappa = \text{const}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}$$

In der Natur sind viele Zustandsänderungen nicht streng adiabatisch. Man kann dann noch $pV^\pi = \text{const}$ schreiben. Solche Zustandsänderung heißt polytrop. Der Polytropenexponent ist ungleich κ .

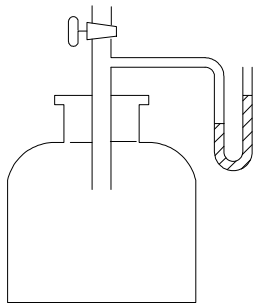


Abb. 223: Versuch von Clement und Desormes

κ kann mit verschiedenen Methoden experimentell bestimmt werden. Abb. 223 zeigt die Anordnung nach Clement und Desormes (Charles Bernard Desormes 1777 - 1862, Nicolas Clement 1779 - 1841). In einem größeren Behälter wird ein erhöhter Druck des zu untersuchenden Gases hergestellt und der Temperatúrausgleich mit der Außentemperatur abgewartet. Der Druck im Gefäß sei dann p_a , das Volumen V_a und die Temperatur T_0 . Durch Öffnen des Hahnes läßt man das Gas adiabatisch expandieren. Der Druck nimmt auf p_0 ab, das Volumen vergrößert sich auf V_e . (Ein Teil davon ist nicht mehr in der Flasche.) Jetzt schließt man den Hahn und wartet den Temperatúrausgleich ab. Der Druck wird dabei p_e . Zwischen dem Zustand ganz am Anfang des Versuches und am Ende hat man also eine isotherme Zustandsänderung

$$p_a V_a = p_e V_e$$

bei der adiabatischen Expansion gilt

$$p_a V_a^\kappa = p_e V_e^\kappa$$

Durch Potenzieren der ersten Gleichung zum Exponenten κ und Division beider Gleichungen eliminiert man V und erhält eine Gleichung, die die gemessenen Drücke und κ verknüpft

$$\frac{p_a}{p_a^\kappa} = \frac{p_e}{p_e^\kappa}$$

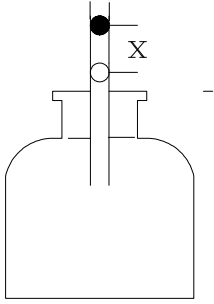


Abb.224: Der Versuch von Rüchardt zur Bestimmung von c_p/c_v

Abb. 224 zeigt die Anordnung von Rüchardt. Eine Metallkugel paßt so genau in ein Rohr, das in einem Gefäß sitzt, daß sie auf dem Luftpolster schwingt. Wegen der Schnelligkeit des Vorgangs ist dieser adiabatisch. Die rücktreibende Kraft ergibt sich also aus dem Adiabatenengesetz

$$\frac{dp}{p} = -\kappa \frac{dV}{V}$$

Man erkennt, daß man für kleine Änderungen von p und V dp durch Δp und dV durch ΔV ersetzen kann (Linearisierung!) Für die Kraft auf die Kugel bei Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ergibt sich

$$F = A\Delta p = -\kappa \frac{p}{V} \Delta V A = -\kappa \frac{p}{V} A^2 x$$

Die Bewegungsgleichung der Kugel ist also eine Schwingungsgleichung

$$m \ddot{x} = -\frac{p}{V} A^2 \kappa x$$

mit der Schwingungsfrequenz

$$\omega^2 = \frac{p A^2 \kappa}{m V}$$

p und V sind die Daten für den Gleichgewichtsfall.

d) Der Joule-Thomson Prozeß (Gedrosselte Expansion)

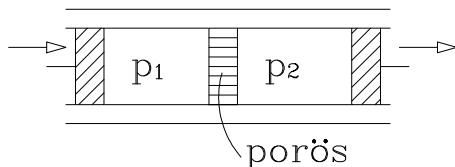


Abb.225: Anordnung zur gedrosselten Expansion

(William Thomson (Lord Kelvin) 1824 - 1907)

Beim Joule-Thomson Prozeß wird ein Gas durch eine poröse Zwischenwand gedrückt. Dadurch entsteht ein Druckunterschied in den beiden Hälften des Gefäßes. Nach außen hin ist das Gefäß thermisch isoliert. Durch den engen Kontakt der porösen Zwischenwand mit dem durchströmenden Gas nimmt diese die Temperatur des Gases an, so daß auch hier der erste Hauptsatz mit $\delta Q = 0$ gilt.

Die Arbeit an dem Kolben ist $\int p dV = pV$. Wegen $\delta Q = 0$ wird diese ganz in innere Energie überführt.

$$U_2 - U_1 = pV_1 - pV_2$$

Beim Joule-Thomson-Prozeß ist also $U + pV$ konstant. Man nennt

$$H = U + pV$$

die Enthalpie eines Gases. Da U , p und V Zustandsfunktionen sind, ist auch H eine Zustandsfunktion. In einem idealen Gas ist

$$H = U(T) + nRT$$

d.h. nur eine Funktion von T . Daher findet für ein ideales Gas beim Joule-Thomson-Prozeß keine Temperaturänderung statt.

Nach der Definition von H ist $dH = dU + pdV + Vdp$, nach dem 1. Hauptsatz $\delta Q = dU + pdV$, daher

$$dH = \delta Q + Vdp$$

Für einen Prozeß mit konstant gehaltenem Druck ist $dp = 0$ und daher

$$dH = \delta Q = C_p dT$$

$$H = C_p T + H_0$$

Bei einem adiabatischen Prozeß ist $dH = Vdp$.

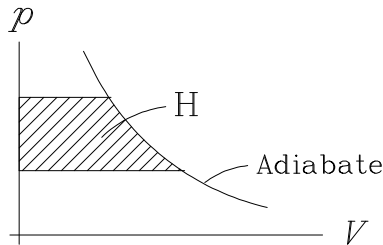


Abb. 226: Graphische Deutung der Enthalpie

H ist also die Fläche zwischen einer Adiabaten und der p -Achse.

2. Zustandsänderungen realer Gase

a) Allgemeinste Zustandsgleichung

Da sich ein reales Gas für kleine Drücke wie ein ideales Gas verhält, liegt es nahe, die Zustandsgleichung für ideale Gase durch eine Taylorentwicklung nach p zu erweitern. Eine solche Entwicklung kann z.B. die Form haben

$$\frac{pV}{VRT} = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

B , C , D sind Koeffizienten, die von der Gasart abhängen. Man nennt sie Virialkoeffizienten. B , C , D lassen sich theoretisch aus dem Gesetz, das die Kraft zwischen den Molekülen bestimmt, begründen. Umgekehrt gibt die Messung der Virialkoeffizienten Aufschluß über das Kraftgesetz. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nach $1/V$ zu entwickeln. Die entsprechenden Koeffizienten werden ebenfalls Virialkoeffizienten genannt. Neben der Änderung der Zustandsgleichung ist beim Übergang vom idealen zum realen Gas eine Änderung des Gesetzes, das die innere Energie angibt, notwendig.

b) Die van der Waals'sche Zustandsgleichung

Eine universelle, wenn auch oft nicht sehr genaue Zustandsgleichung für reale Gase ist die van der Waals Gleichung. Sie wird gewöhnlich für ein Mol eines Gases hingeschrieben. Das in ihr auftretende Volumen ist also das Volumen eines Mols. Wir schreiben es daher klein. v im idealen Gas wird ersetzt durch $(v-b)$, wobei das "Kovolumen" b die Größe der Moleküle

berücksichtigt. Da bei einem Stoß der Wirkungsquerschnitt durch $\pi(2r)^2$ gegeben ist, ist das effektive Volumen der Molekeln $v_{\text{eff}} = 4v_m$, wobei v_m das Volumen einer Molekel ist. Daher kann man etwa rechnen

$$b = 4N_A v_m$$

(N_A ist die Avogadrozahl). Messung von b durch Anpassen der van-der-Waals Kurven an die eines Gases gestattet also die grobe Bestimmung von Molekülgrößen. Der Druck im idealen Gasgesetz wird durch $p + p_B$ ersetzt, wobei der Binnendruck p_B durch die Anziehung der Moleküle untereinander stammt. Die Molekülkräfte gehen häufig mit $F \sim \frac{1}{r^6}$, wobei r der gegenseitige Abstand ist. Dies liegt daran, daß Moleküle neutral sind und in erster Näherung ein Dipolfeld haben, das mit $1/r^3$ geht. Die Kraft zwischen Punktladung und Molekül geht also mit $1/r^3$, zwischen zwei Molekülen mit $1/r^6$. Da $v \approx N_A r^3$, geht die Kraft mit $1/v^2$. Damit hat die van-der-Waals Gleichung die Form

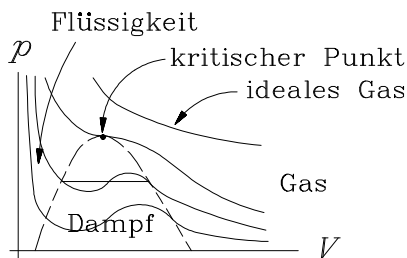


Abb.227: Isothermen nach der van der Waalschen Zustandsgleichung

$$(v - b) \left(p + \frac{a}{v^2} \right) = RT$$

Im pV -Diagramm erhält man die Kurvenschar von Abb. 227. Der Scharparameter ist die Temperatur. Für hohe Temperaturen ergeben sich die Hyperbeln des idealen Gases. In der Nähe des Kondensationspunktes weichen sie immer stärker hiervon ab. Bei kleinen Temperaturen hat man Kurven 3. Ordnung mit zwei Extremwerten. Es treten also formal Bereiche auf mit $dp/dV > 0$, d.h. je größer das Volumen gemacht wird, desto größer wird der Druck, der das Volumen vergrößert, d.h. diese Situation ist instabil. In Realität liegen die Gase in diesem Bereich im Gleichgewicht mit Flüssigkeiten vor. Man nennt das Gas dann Dampf. Der Druck bleibt für eine isotherme Zustandsänderung konstant, da eine Volumenverkleinerung zur Verflüssigung führt. Um diese Zustandsänderung korrekt zu beschreiben, ersetzt man nach Maxwell die aus dem van-der-Waals Gesetz folgende Kurve durch eine waagerechte Gerade, so daß gleiche Flächen oberhalb und unterhalb der Isothermen umrandet werden. Die Grenzkurve, bei der statt zweier Extremwerte eine horizontale Tangente an einem Wendepunkt ist, heißt die kritische Isotherme, der Wendepunkt der kritische Punkt mit T_c , v_c , p_c . Für den Bereich oberhalb von T_c läßt sich das Gas nicht in einem isothermen Prozeß verflüssigen. Aus den Bedingungen $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0$ lassen sich die kritischen Daten durch a und b ausdrücken. Das Verhältnis $RT_c/p_c v_c$ ist universell $8/3$. Experimentell ergibt sich für Helium 3,13, für Wasser 4,46. Die Umgebung des kritischen Punktes wird also nicht sehr genau durch die van-der-Waals Gleichung beschrieben. Es gibt Zustandsgleichungen, die die Umgebung des kritischen Punktes oder andere Bereiche besser beschreiben. Im "Handbuch der Physik", Hrg. Flügge, werden 56 solcher Gleichungen angegeben.

Beispiele: Callendar-Gleichung: $(v - b) = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T^n}$ geeignet für überhitzten Dampf
 Dieterici-Gleichung: $p = \frac{RT}{v - b} e^{-a/RTv}$

c) Gay-Lussac-Prozeß bei van-der-Waals Gasen

Beim Gay-Lussac Prozeß, d.h. dem freien Ausströmen eines Gases ist U konstant. Zur Berechnung der Temperaturänderung durch diesen Prozeß ist es also notwendig, U für ein van-der-Waals Gas zu bestimmen

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \text{ (für ein Mol)}$$

Die Thermodynamik kann die Funktion der inneren Energie aus der Zustandsgleichung ableiten (s. Kap. G/2). Wir benutzen zunächst ein anschauliches Verfahren. Beim idealen Gas ist die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur. Daher vermuten wir, daß die Änderung der Zustandsgleichung gegenüber dem idealen Fall durch einen kleinen Zusatzterm hervorgerufen wird, der nur vom Volumen abhängt. Dieser Zusatzterm kann aus der Arbeit gegen den Binnendruck berechnet werden.

$$dW = \frac{a}{v^2} dv$$

$$W = -\frac{a}{v}$$

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + u_0$$

Beim Gay-Lussac-Prozeß ist $u = \text{const.}$, d.h.

$$dT = -\frac{a}{c_v} \cdot \frac{1}{v^2} dv$$

d.h. bei einer Volumenvergrößerung erhält man eine Temperaturniedrigung.

d) Der Joule-Thomson-Prozeß bei einem van-der-Waals Gas

Beim Joule-Thomson-Prozeß bleibt h konstant. (Die kleinen Buchstaben u und h werden verwendet, da der Einfachheit halber ein Mol eines Gases betrachtet wird.) Wir gewinnen einen Ausdruck für h aus der Definition der Enthalpie

$$h = u + pv$$

wobei wir u aus dem vorigen Abschnitt verwenden und p aus der van-der-Waals-Gleichung ersetzen

$$h = u_0 + c_v T - \frac{a}{v} + \left(\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}\right)v$$

Der dritte und der letzte Term lassen sich zusammenfassen. Die Schwierigkeit bei der folgenden Ableitung besteht darin, daß wir uns nur für den ersten nicht verschwindenden Term in der Taylorentwicklung interessieren. Dieser ergibt sich als Differenz zweier kleiner Terme, in denen a und b als Faktoren auftreten. An allen Stellen, wo diese Differenz berührt wird, müssen Terme der Ordnung a oder b beibehalten werden. In allen übrigen Fällen kann $v - b$ durch v ersetzt werden. Differentiation ergibt

$$\begin{aligned}\Delta h &= c_v \Delta T + \frac{2a}{v^2} \Delta v + \frac{Rv}{v-b} \Delta T + \frac{RT}{v-b} \Delta v - \frac{RTv}{(v-b)^2} \Delta v \\ &= (c_v + R) \Delta T + \frac{2a}{v^2} \Delta v + \frac{RT(v-b)}{(v-b)^2} \Delta v - \frac{RTv}{(v-b)^2} \Delta v\end{aligned}$$

Der Faktor von ΔT ergibt c_p , da $c_p - c_v = R$. Die beiden letzten ergeben

$$-\frac{RTb \Delta v}{(v-b)^2} \approx \frac{RTb}{v^2} \Delta v$$

$$\Delta h = c_p \Delta T + \left(\frac{2a}{v^2} - \frac{RTb}{v^2} \right) \Delta v$$

Da die Druckänderung interessiert, ersetzen wir über das ideale Gasgesetz Δv durch Δp

$$\begin{aligned}p &= \frac{RT}{v}; & \Delta p &= -\frac{RT}{v^2} \Delta v; & \frac{\Delta v}{v^2} &= -\frac{\Delta p}{RT} \\ \Delta T &= \Delta p \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)\end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)}$$

Man nennt $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \mu$ den Joule-Thomson Koeffizient.

Da eine Differenz von zwei positiven Größen vorkommt, kann μ positiv oder negativ sein. Für $\frac{2a}{RT} > b$ d.h. $T < \frac{2a}{Rb}$ ist $\mu > 0$ und für abnehmenden Druck ergibt sich eine abnehmende Temperatur.

Für $\frac{2a}{RT} < b$, d.h. $T > \frac{2a}{Rb}$ ist $\mu < 0$ und die Temperatur steigt bei abnehmendem Druck.

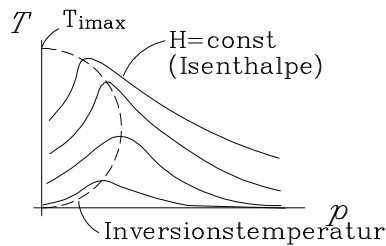


Abb. 228: Zur Erklärung der Inversionstemperatur

$T_i = \frac{2a}{Rb}$ heißt die Inversionstemperatur. Die Inversionstemperatur liegt im Maximum der Isenthalpen im Tp Diagramm. Die Verhältnisse bei realen Gasen werden in Abb. 228 dargestellt.

μ wird erst innerhalb einer Grenzkurve, die durch die Inversionstemperatur im Tp -Diagramm gegeben ist, positiv. Um Gas durch gedrosselte Expansion abzukühlen, muß also die Anfangstemperatur kleiner sein als $T_{i \max}$. Wie man aus der Tabelle für $T_{i \max}$ entnimmt, ist dies für Stickstoff am einfachsten zu verwirklichen, da die maximale Inversionstemperatur deutlich über Raumtemperatur liegt, während für He eine starke Vorkühlung erforderlich ist.

Stoff:	He	H ₂	N ₂
T _{i max}	34 K	202 K	625 K

3. Erzeugung tiefer Temperaturen

a) Einleitung

Es ist selbstverständlich, daß man bestrebt ist, die Eigenschaften der Materie auch außerhalb des bis dahin zugänglichen Erfahrungsbereiches zu erforschen. Bei tiefen Temperaturen wurde eine ganze Reihe neuer Phänomene entdeckt: die Supraleitfähigkeit, Superfluidität, die Abnahme der Wärmekapazität bei Festkörpern. Entweder treten Quantenphänomene deutlicher hervor als bei Normaltemperaturen oder Effekte werden gesehen, weil sie nicht von der thermischen Bewegung der Teilchen überdeckt werden. Im täglichen Laborbetrieb benötigt man tiefe Temperaturen, um Detektoren zur Unterdrückung des thermischen Rauschens zu kühlen oder zur Kondensation von Gasen und damit zur Verbesserung des Vakuums. Es gibt unzählige technische Anwendungen, z.B. die Herstellung reiner Gase durch fraktionierte Destillation, den Transport von verflüssigten Gasen als Brennstoff usw. In der Teilchenphysik benutzt man riesige Tanks mit flüssigem Wasserstoff als sogenannte Blaskammern, um Teilchenbahnen zu verfolgen.

b) Kühlmethoden

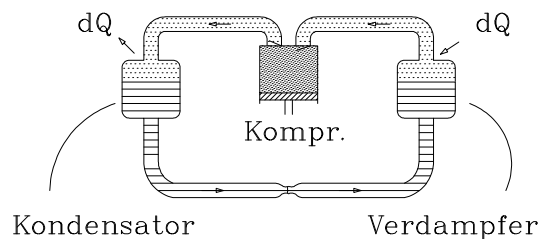


Abb. 229: Kompressorkühlmaschine

Einfache Methoden zur Kühlung kann man über die Verdampfungswärme finden. In heißen Gegenden kühlt man Getränke über das Verdunsten durch die Behälterwände. Dies kann man auch zur Erniedrigung der Temperatur in verflüssigten Gasen anwenden. Eine einfache Demonstration ist die Bildung von Kohlesäureschnee beim Ausströmen von CO₂-Gas aus Druckflaschen. Kältemischungen wie Salz in Schnee nutzen die Lösungswärme aus, z.B.

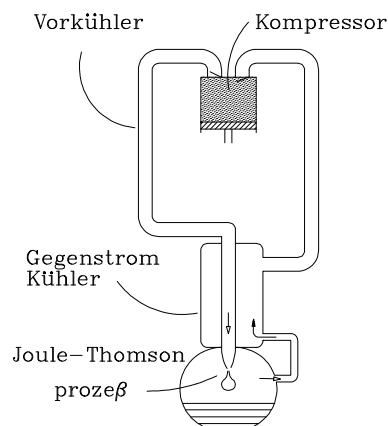


Abb. 230: Funktionsweise der Lindeschen Kühlmaschine

kann man mit einer Mischung von 10 Teilen $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ mit 7 Teilen Schnee -51° erreichen.

Eine Kompressionskühlmaschine benutzt eine leicht flüchtige Substanz wie Frigen, komprimiert sie, wobei die überschüssige Wärme über Kühlflächen abgegeben wird und das Gas sich verflüssigt. Es wird über ein Drosselventil einem zweiten Behälter zugeführt, in dem es unter Unterdruck steht und deshalb verdunstet. Hier wird der Umgebung Wärme entzogen.

Das Herz aller Tieftemperaturphysik ist die Gasverflüssigungsanlage. Diese arbeiten nach dem Lindschen Verfahren (Carl v. Linde 1842 - 1934). Das Gas wird einer gedrosselten Expansion unterworfen, wobei es geringfügig abkühlt. Das gekühlte Gas wird zum Vorkühlen verwendet, so daß sich der Prozeß bis zur Verflüssigung aufschauelt.