

Ideales Gas

Versuchsziele:

Verständnis der Abhängigkeiten der thermodynamischen Zustandsgrößen beim idealen Gas; Kenntnis von Temperaturskalen und -messverfahren

Vorbereitung:

Temperaturskalen, Zustandsgrößen, ideale Gasgesetze, einfache Vorstellungen der kinetischen Gastheorie, Maxwell-Verteilung.

Für die Versuchsdurchführung müssen Sie von einer gezeichneten Geraden die Steigung bestimmen. Wenn Sie sich nicht sicher sind, wie das geht, schauen Sie sich das bitte an!

1 Einleitung

Die Zustandsgleichung für Gase verknüpft die Zustandsgrößen Druck (p), Volumen (V), Gasmenge (Teilchenzahl (N) oder Stoffmenge in Mol (ν)), und Temperatur (T). Von diesen bedarf das Volumen und die Teilchenzahl keiner weiteren Erläuterung. Das Volumen ist einfach das geometrische Volumen, das einer Gasmenge zur Verfügung steht.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ändern sich die Zustandsgrößen nicht mit der Zeit!

D.h. sobald oder solange eine Änderung beobachtet wird, tauscht das System Energie (oder – nicht in diesem Versuch – Teilchen) mit seiner Umgebung aus.

1.1 Druck eines Gases

Der Druck auf die Wände kommt durch die Übertragung von Impuls ($\vec{p} = m\vec{v}$) zustande, wenn die Atome (Moleküle) der Masse m und Geschwindigkeit \vec{v} an den Wänden reflektiert werden. Bei einer senkrechten Reflexion an der Wand, dreht sich die Geschwindigkeit gerade um: $\vec{v}' = -\vec{v}$, demnach ändert sich der Impuls des Teilchens um: $\vec{p}' - \vec{p} = -2m\vec{v}$. Nach der Impulserhaltung muss dieser Impuls von der Wand (bzw. ihren Teilchen) aufgenommen sein. Der Impuls der Wand ändert sich also um $d\vec{p} = 2m\vec{v}$. Für die Kraft auf die Wand folgt dann nach dem Newton'schen Gesetz der Zusammenhang

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (1)$$

Als Druck definieren wir:

$$p = \frac{|\vec{F}_N|}{A}; \text{ SI-Einheit ist } 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa.}$$

Der Quotient aus der Normalkomponente (senkrechte Komponente) der Kraft F_N bezogen auf die Wand und der Fläche A heißt Druck p (nicht zu verwechseln mit dem Impuls \vec{p} aus Gl. 1). Der Druck ist ein Skalar. p ist proportional zur Anzahl der Stöße der Moleküle und die Impulsübertragung auf die Wand (Stempel) pro Zeiteinheit. Das bedeutet, wenn die Moleküle schneller werden (z.B. durch Erhitzen) oder wenn das Volumen bei gleicher Teilchenzahl kleiner wird (häufigere Stöße mit der Wand), erhöht sich der Druck.

Oft wird der Druck in der Einheit *bar* gemessen. Diese Druckeinheit leitete sich aus der Kraft ab, die eine Masse von 1 kg auf einen cm^2 ausübt:

$$1 \text{ bar} = 10 \text{ N/cm}^2 = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$$

1.2 Definition der Temperatur

Der Mensch hat zwar einen Temperatursinn, allerdings reagiert er vor allem auf Temperaturänderungen. Dies hat sich im Laufe der Evolution deshalb so entwickelt, weil Temperaturänderungen Gefahren signalisieren können. Viele physikalische Größen hängen von der Temperatur ab, wie z.B.:

- Thermische Ausdehnung von Körpern (Festkörpern bzw. Flüssigkeiten)
- Druck eines Gases
- Strahlungsspektrum von glühenden Körpern:
Ein Ofen glüht höchstens schwach rot, während von der Sonne sichtbares und UV-Licht ausgeht
- Spannung eines Thermoelementes
- Widerstand eines geeigneten Materials (Platin-Legierung, Keramik, Halbleiter)

Eine Temperaturmessung bedeutet immer, dass man das Thermometer in Kontakt mit dem zu messenden Körper bringt, bis die Temperatur konstant ist, d.h. bis sich die temperaturabhängige Größe nicht mehr ändert. Erst dann hat das Thermometer das thermische Gleichgewicht mit dem Messkörper erreicht. Für den Alltag hatte es sich bewährt, die physikalische Größe Temperatur über die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten festzulegen. Erwärmt man eine Flüssigkeit, so dehnt sie sich i.a. aus (Flüssigkeitsthermometer). Es gilt in guter Näherung

$$V(\theta) = V_0(1 + \gamma\theta)$$

θ : Temperatur in Grad Celsius

γ : Volumenausdehnungskoeffizient

V_0 : Volumen bei 0 °C

Ähnlich funktioniert das Bimetallthermometer, das auf der Längenausdehnung eines Metalls basiert.

Heute wird die Temperatur meist elektronisch gemessen, weswegen z.B. Widerstandsthermometer zum Einsatz kommen:

$$R(T) = R_0(1 + A\theta + B\theta^2 + C\theta^3 + \dots)$$

Hier müssen also in dem Temperaturbereich der Anwendung die Konstanten A, B, C, \dots genau bestimmt worden sein, und das Anzeigergerät muss aus dem gemessenen Widerstand die Temperatur ermitteln.

Ein weiteres Beispiel für Temperaturmessung ist das Strahlungsthermometer (Pyrometer). Bei jeder Temperatur sendet ein Körper entsprechend seiner Oberflächenbeschaffenheit elektromagnetische Strahlung aus. Dabei definiert die Temperatur die Wellenlänge, bei der das Maximum der ausgesendeten Strahlung auftritt. Bei hohen Temperaturen glühen feste Stoffe. Ein Teil der abgestrahlten Energie wird also in Form von (sichtbarem) Licht abgegeben. Mit ein bisschen Übung kann man Temperaturen recht gut an der Glühfarbe schätzen. (Das Pyrometer nutzt einen Vergleich mit einem Draht bei bekannter Temperatur.) Das dunkelrote Glimmen eines Grillfeuers, das man nur im Dunklen noch erkennt, entspricht etwa einer Temperatur von 600 °C, eine hellrote Glut etwa 850 °C und eine weiße Glut Temperaturen > 1300 °C.

1.3 Einführung der Kelvin-Skala:

Mit allen oben erwähnten Thermometern kann man Temperaturen messen, d.h. man kann immer feststellen, dass ein Körper eine bestimmte Temperatur erreicht hat. Die Einheit, in der man die Temperatur misst, ist zunächst völlig willkürlich. Wir sind die Celsius-Skala gewohnt, die als Fixpunkte die Schmelz- und Siedetemperatur von Wasser verwendet. In Amerika misst man Temperaturen mit Hilfe der Fahrenheit-Skala, die ursprünglich die Temperatur eines Salzwasser-Eisgemisches und die des (gesunden) Menschen verwendete. Letzterer Fixpunkt ist natürlich völlig unreproduzierbar, weswegen heute die Fahrenheit-Skala in der Form verwendet wird, dass $0\text{ °C} = 32\text{ °F}$ und $100\text{ °C} = 212\text{ °F}$ gilt.

Neben diesen beiden Temperatureinheiten kann man sich beliebige andere ausdenken, die genauso gut begründbar sind. Von diesen beliebigen Temperaturskalen ist die Kelvin-Skala unbedingt zu unterscheiden. Sie ist im Grunde eine Energieskala, es gibt einen festen Umrechnungsfaktor zwischen der Temperatur in Kelvin und dem Joule: $1\text{K} = 1.380 \cdot 10^{-23}\text{J}$. Die Temperatur ist dabei nichts anderes als die mittlere kinetische Energie der Bestandteile eines Systems (also Atome eines Gases oder Festkörpers). Für ein einatomiges Gas gilt:

$$\frac{3}{2}k_B T = E_{\text{therm}} = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle \quad (2)$$

Dabei ist T die Temperatur in Kelvin und das Symbol $\langle x \rangle$ bedeutet das Ensemblemittel über die Größe x , d.h. oben also der Mittelwert aller Geschwindigkeitsquadrate der Gasatome. $k_B = 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ist die Boltzmann-Konstante. (Sind die Gasteilchen mehreatomige Moleküle, kann kinetische Energie auch in Form von Rotations- oder Schwingungsbewegung gespeichert sein, dann wird der Faktor $3/2$ durch $f/2$ ersetzt, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade des Moleküls ist.)

Wenn alle Gasatome in Ruhe sind, hat das Gas die tiefste mögliche Temperatur erreicht: 0 K . Dieser absolute Nullpunkt ist zwar aus fundamentalen Gründen nicht erreichbar, er ist aber ein Fixpunkt, der nicht von den Eigenschaften eines speziellen Stoffes (Wasser, etc.) abhängt. Willkürlich ist bei der Kelvin-Skala wiederum die Definition des zweiten Fixpunktes oder der Größe einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 1 \text{ K}$. Im SI wurde vereinbart, dass eine Temperaturdifferenz von 1 K exakt der Differenz von $1 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der Celsius-Skala entspricht. Dadurch hat der Gefrierpunkt von Wasser die Temperatur von 273.15 K . (Die exakte Definition des Kelvins lautet: Das Kelvin ist der 273.16 te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Am Tripelpunkt koexistieren Flüssigkeit, Feststoff und Gas im thermischen Gleichgewicht. Dies passiert nur bei einem bestimmten Druck und Temperatur.)

1.4 Zustandsgleichung idealer Gase

Wir wollen zunächst die Modellvorstellung des idealen Gases einführen.

Das *Ideale Gas* ist charakterisiert durch folgende Eigenschaften:

- Atome und Moleküle sind vernachlässigbar klein verglichen mit ihrem mittleren Abstand in der Gasphase, d.h. ihr Eigenvolumen wird vernachlässigt.
- Die Gasteilchen üben außer beim Stoß keine Kräfte aufeinander auf, sie folgen den Gesetzen der klassischen Kinematik, d.h. sie werden als punktförmige Massen betrachtet, die gemäß Impuls- und Energieerhaltungssatz bei Stößen untereinander oder mit den Wänden Impuls und Energie austauschen.
- Die Stöße sind elastisch.

Aus diesem Modell ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Führt man dem Gas Energie zu (Erhitzen, Stempeldruck), so ändert sich die kinetische Energie, d.h. die thermische Energie der Atome. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} der Atome hängt von der Temperatur ab.
- Die *Beträge* der Geschwindigkeiten haben eine Verteilung um die mittlere Geschwindigkeit (Maxwell-Verteilung)
- Dagegen kommen alle Geschwindigkeitsrichtungen gleich häufig vor.

Man findet, dass der Zustand eines idealen Gases bei fester Teilchenzahl N eindeutig durch die drei Zustandsgrößen p , V und T bestimmt ist. Von diesen sind nur zwei unabhängig wählbar, die Dritte ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz. Die allgemeine Zustandsgleichung lautet

$$pV = Nk_B T \quad (3)$$

Wie erläutert, steht auf der rechten Seite der Gleichung etwas, was proportional zur mittleren kinetischen Energie der Teilchen ist. Man überzeuge sich, dass das Produkt pV ebenfalls eine Energie ist. Wir hatten oben schon gesehen, dass der Druck als Impulsübertrag von der Geschwindigkeit der Teilchen abhängt. Wenn man im Modell des idealen Gases den mittleren Impulsübertrag und daraus den Druck ausrechnet, findet man $p \propto \langle v^2 \rangle$.

Wenn man den Zusammenhang $N = N_A \cdot \nu$ zwischen Teilchenzahl und Stoffmenge ausnutzt ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) (Avogadro-Konstante), erhält man eine alternative Form der Zustandsgleichung:

$$pV = \nu RT \quad (4)$$

ν : Stoffmenge in Mol,

R: allgemeine Gaskonstante ($R = k_B N_A = 8,314 \text{ J/mol K}$)

Aus der Zustandsgleichung kann man nun verschiedene Gesetzmässigkeiten ableiten, die aus historischen Gründen eigene Namen bekommen haben. Im Versuch sind die zwei folgenden Varianten relevant:

Boyle-Mariotte: $p \cdot V = \text{konst.}$
 $p \sim V^{-1}$ ($T = \text{const.}$)

Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen.

Gay-Lussac: $p \sim T$ ($V = \text{const.}$)

Bei konstantem Volumen steigt der Druck proportional zur (absoluten) Temperatur.

2 Aufgaben

Molvolumen (bei 0°C !!): $V_{mol,0} = 22,4 \text{ l}$

1. Prüfen Sie experimentell den Zusammenhang $pV = \text{const.}$ für $T = \text{const.}$ nach. Dazu gehe man folgendermaßen vor:

Von der Gesamtgasmenge in einem Glasrohr wird durch eine genau eingepasste Kugel eine bestimmte Messgasmenge zwischen der Kugel und dem rechten Ende des Rohres abgetrennt. Diese Gasmenge kann man durch Verschieben der Kugel mit einem Magneten einstellen. Verändert man den Druck auf der linken Seite der Kugel, so verschiebt sich die Kugel solange, bis auf beiden Seiten derselbe Druck herrscht. Das zu einem bestimmten Druck gehörige Messvolumen läßt sich aus dem Rohrquerschnitt $A = 0,79 \text{ cm}^2$ und der Entfernung L der Kugel vom rechten Rohrende (ablesbar in cm an der Skaleneinheit neben dem Rohr) berechnen.

Zur Messung bringen Sie die Kugel bei Luftdruck möglichst genau auf die Marke 15 cm. Die Messung soll drei Mal wiederholt werden, um zufällige Fehler zu reduzieren. Dabei kommt es darauf an, dass sie immer mit der gleichen Gasmenge experimentieren (d.h. ursprünglich die Kugel auf der Position 15cm ist). Messen Sie für einen Messdurchlauf die Volumina zu Drücken zwischen 0,5 bar bis 1 bar in 0.1 bar Schritten und anschließend von 2 bar bis 1 bar in 0.2 Bar Schritten. Die Regulierung des Druckes erreichen sie durch Belüften der Apparatur (Ventil vor dem Manometer). Die Messung muss möglichst schnell ablaufen, so dass kein Gas aus dem abgetrennten Volumen austritt oder in es hineinkommt. Verwerfen Sie eine Messreihe, bei der die Kugel am Schluss nicht wieder bei $15 \pm 0.2 \text{ cm}$ liegt. Füllen Sie in ihrem Protokollheft folgende Tabelle aus:

p (bar)	L_1 (cm)	L_2 (cm)	L_3 (cm)	$\langle V \rangle$ (cm^3)	$1/\langle V \rangle$ (cm^{-3})	$p \cdot \langle V \rangle$ (bar cm^3)

Tabelle 1: Meßergebnisse zur der Positionsmessung der Kugel als Funktion des Druckes. Aus dem Mittelwert der drei Positionsmessungen soll das Volumen und der Kehrwert des Volumens bei entsprechendem Druck sowie pV berechnet werden.

- Bestimmen Sie den Umrechnungsfaktor zwischen der Einheit „ bar cm^3 “ und Joule.
- Stellen sie aus ihren Messwerten $p = f(1/V)$ graphisch dar.
- Bestimmen sie aus der Steigung der erhaltenen Geraden die universelle Gaskonstante R in der Einheit $\text{J}/(\text{K mol})$.
- Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Ergebnis, welches Sie aus dem Mittelwert des Produktes pV ihrer Tabelle ermitteln. Wie wirkt sich ein konstanter Fehler (Offset) der Druckmessung bzw. der Temperaturmessung bzw. eine fehlerhafte Bestimmung der Molmenge auf das erhaltene

Ergebniss für R aus? Diskutieren Sie dies, indem Sie in einer separaten Graphik die Auswirkung dieser Fehler auf die Funktion $p = f(1/V)$ skizzieren.

2. Prüfen Sie experimentell den Zusammenhang $p \propto T$ bei $V = \text{const}$: Dazu wird ein in einer Dose abgeschlossenes Luftvolumen ($V = \text{const}$.) im Wasserbad langsam erhitzt. Der Druck wird mit einem Manometer gemessen. Bestimmen Sie $p = f(T)$ im Bereich von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $90\text{ }^\circ\text{C}$. Achten Sie dabei darauf, dass sie die Temperatur des Wasserbads in der Nähe der Dose und nicht die der Heizplatte bestimmen. Damit das Gas in der Dose auch die gleiche Temperatur annimmt, muss die Messung langsam erfolgen. Heizen Sie das Bad auf eine Temperatur auf, warten eine Weile (Wasser gelegentlich umrühren) und messen erst dann Druck und Temperatur.
 - (a) Stellen Sie das Ergebnis graphisch dar und diskutieren Sie die erhaltene Kurve. Man beachte, dass das Manometer den Überdruck mißt: $p = p_{\text{ü}} + p_L$ mit $p_{\text{ü}}$: Überdruck, p_L : Luftdruck ≈ 1 bar.
 - (b) Berechnen Sie aus der Steigung des Graphen $p = f(T)$ und dem gemittelten Wert von p/T die universelle Gaskonstante R und vergleichen Sie diesen mit dem aus Aufgabe 4. Wie beeinflusst der tatsächliche Luftdruck das Ergebnis?