

## T4 ZUSTANDSGLEICHUNG IDEALER GASE

### PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

**Grundbegriffe:** Boyle-Mariottesches Gesetz, Gay-Lussacsches Gesetz, Zustandsgleichung idealer Gase (thermodynamisch und molekular kinetisch), Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung, Gleichverteilungssatz, Gasthermometer.

1. Zustandsgleichung: Unter der Zustandsgleichung eines Stoffes (Gas, Flüssigkeit, Festkörper) versteht man eine Gleichung, die es gestattet, aus dem funktionalen Zusammenhang zwischen geeigneten Koordinaten - den Zustandsvariablen - das physikalische Verhalten eines Systems zu beschreiben. Als Zustandsgrößen für ein thermodynamisches System kann man den Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$  wählen. Für Gase konnte eine in einem weiten Bereich dieser makroskopischen Zustandsvariablen gültige thermodynamische Zustandsgleichung experimentell abgeleitet werden sowie später molekular kinetisch aus den Eigenschaften der Gasatome, mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, theoretisch begründet werden.

2. Thermodynamische Zustandsgleichung: Aus den experimentell ermittelten Zusammenhängen zwischen Druck  $p$ , Volumen  $V$  und der Temperatur  $t$  (gemessen in Celsiusgraden) erhält man die Zustandsgleichung

$$p_t V_t = p_o V_o (1 + \gamma t), \quad (1)$$

wobei sich der Druck  $p_o$  und das Volumen  $V_o$  auf  $0^\circ\text{C}$  beziehen und  $\gamma = 1/273,15 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  der Spannungskoeffizient ist. Führt man anstelle der Celsius temperatur die absolute Temperatur  $T$  (gemessen in Kelvin) ein

$$\frac{T}{\text{K}} = 273,15 + \frac{t}{^\circ\text{C}}, \quad (2)$$

so ergibt sich

$$p_t V_t = \frac{p_o V_o}{273,15 \text{ K}} T = CT. \quad (3)$$

Die Konstante  $C$  ist der Stoffmenge des Gases proportional, denn unter konstanten Bedingungen von Druck und Temperatur benötigt die doppelte Stoffmenge eines Gases das doppelte Volumen. Benutzt man als Stoffmengeneinheit des Gases die Anzahl  $\nu$  der Mole und lässt die Indizes  $t$  fallen, erhält man als allgemeine Zustandsgleichung der idealen Gase

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

wobei  $R$  die auf das Mol bezogene allgemeine Gaskonstante ist, die sich aus den Normalbedingungen für Druck  $p = 760 \text{ Torr} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und Temperatur  $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$  sowie dem Molvolumen  $V_m = 22,41 \text{ l}$  zu

$$R = \frac{pV}{\nu T} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 22,41 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 8,313 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (5)$$

ergibt. Als ideale Gase bezeichnet man alle Gase, die diese allgemeine Zustandsgleichung (Gl. (4)) streng erfüllen, was um so eher für ein Gas zutrifft, je kleiner der Druck und je höher die

Temperatur ist. Treten Abweichungen von dieser Zustandsgleichung auf, spricht man von realen Gasen (vgl. Versuch T5). Die Diskussion der Zustandsgleichung (Gl. (1)) bezüglich spezieller Zustandsänderungen eines idealen Gases ergibt:

Zustandsänderung	Gleichung	Gesetz	
Isotherm $T = \text{const}$	$pV = \text{const}$	Boyle-Mariotte	(6)
Isochor $V = \text{const}$	$p_t = p_o(1 + \gamma t)$	Gay-Lussac	(7)
Isobar $p = \text{const}$	$V_t = V_o(1 + \gamma t)$		(8)

Den bei konstantem Druck gemessenen Wert von  $\gamma$  nennt man den Volumenausdehnungskoeffizienten, den bei konstantem Volumen gemessenen Wert nennt man den Druck- oder Spannungskoeffizienten des Gases.

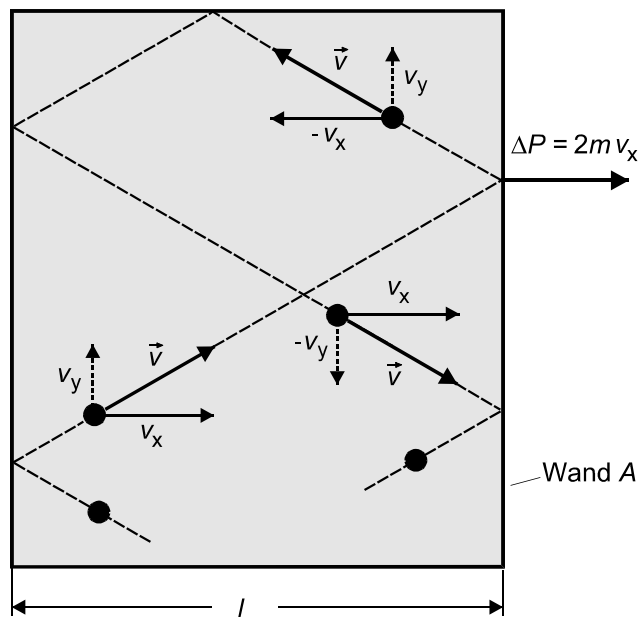


Abb.1 IMPULSÜBERTRAGUNG AUF EINE WAND

### 3. Molekularkinetische Ableitung der Gasgleichung:

In der kinetischen Gastheorie nimmt man die Gasatome als Kugeln der Masse  $m$  mit verschwindendem Eigenvolumen an (Massenpunktmodell), die aufeinander keinerlei Kräfte ausüben, solange sie sich nicht berühren. Stöße der Atome mit der Gefäßwand (oder untereinander) werden als vollkommen elastisch angenommen. Die Atome bewegen sich mit der Geschwindigkeit  $v = \{v_x, v_y, v_z\}$ , die zunächst für alle Atome dem Betrag nach als gleich und deren Richtung als isotrop verteilt angenommen wird. Der Druck auf die Wand A (Abb. 1) eines als quaderförmig angenommenen Behälters

mit dem Volumen  $V$  kann dann dadurch erklärt werden, dass eine Kraftwirkung entsteht, weil jedes auf das Flächenelement treffende Atom den Impuls

$$\Delta P_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

auf die Wand A überträgt. Die Zeit zwischen 2 Stößen eines Teilchens mit der Wand A beträgt

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

und die Kraft, die das Teilchen auf die Wand A ausübt, ist

$$F = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x \cdot v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}.$$

Alle  $N$  Teilchen im Kasten übertragen dann im Mittel die Kraft

$$F = N \frac{mv_x^2}{l}. \quad (9)$$

Mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit  $\overline{v_x^2}$  wird berücksichtigt, dass im Unterschied zur eingangs angenommenen Vereinfachung die Geschwindigkeit der Teilchen infolge elastischer Stöße untereinander nicht einheitlich ist, sondern gemäß der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung alle Werte zwischen Null und Unendlich mit unterschiedlicher

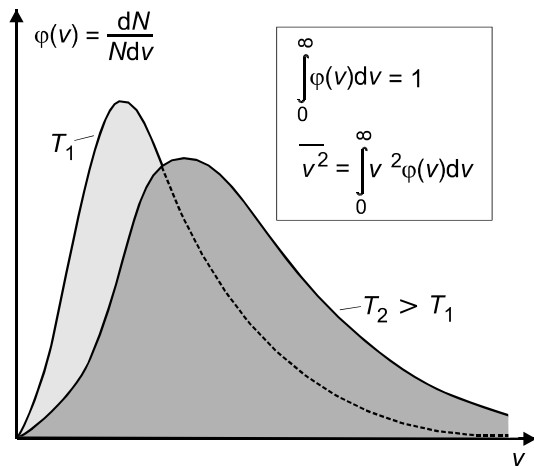


Abb.2 MAXWELL-BOLTZMANNSCHE GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG

Wahrscheinlichkeit (welche von der Temperatur abhängt) annehmen kann. Abb. 2 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Geschwindigkeit für zwei verschiedene Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ .

Für den Druck folgt aus Gl.(9)

$$p = \frac{F}{A} = \frac{N}{A l} m \overline{v_x^2} = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2}$$

mit der Teilchenzahldichte

$$n = \frac{N}{V} \quad (10)$$

ergibt sich

$$p = n m \overline{v_x^2}. \quad (11)$$

Da keine der Richtungen  $x, y, z$  bevorzugt ist, die Teilchen also in gleicher Weise gegen alle 6 Wände stoßen, gilt  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$  und aus  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$  folgt

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \quad \text{bzw.} \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

Ersetzt man in Gl.(11)  $\overline{v_x^2}$  durch  $1/3 \overline{v^2}$ , so folgt für den Druck

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (12)$$

unabhängig von der Form des Behälters.

Ersetzt man in der Beziehung für den Druck die Atomzahldichte (Gl. (10)), so erhält man

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}, \quad (13)$$

wobei auf der rechten Seite Größen stehen, die sich bei konstanter Temperatur nicht verändern, d.h., diese Gleichung begründet im molekularkinetischen Modell die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes (Gl. (6)). Vergleicht man die rechten Seiten von Gl. (4) und (13), so ergibt sich

$$\nu R T = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \overline{E_{\text{kin}}}, \quad (14)$$

wobei  $\overline{E_{\text{kin}}}$  der Mittelwert der kinetischen Energie eines Gasatoms ist. Da  $\nu$ ,  $R$  und  $N$  unabhängig von der Natur des Gases sind, ist also die absolute Temperatur der kinetischen Energie der Gasatome proportional, womit auch die absolute Temperatur eine molekularkinetische Deutung gefunden hat. Aus Gl. (14) folgt

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} R \frac{\nu}{N} T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T, \quad (15)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro'sche Konstante ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) und  $k$  die Boltzmann-Konstante ist. Da sich jedes Atom im dreidimensionalen Raum in drei unabhängigen Raumrichtungen  $x, y, z$  bewegen kann, sagt man, es hat 3 Freiheitsgrade der Translation. Aus Gl.(15) folgt damit für die mittlere kinetische Energie eines Atoms bei der Temperatur  $T$  in Übereinstimmung mit dem **Gleichverteilungssatz**

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} kT \quad \text{pro Freiheitsgrad.}$$

Im Gleichverteilungssatz wird über das bisher betrachtete einatomige Gas hinausgehend berücksichtigt, dass Moleküle zusätzlich zur Translationsenergie auch Rotations- und Schwingungsenergie aufnehmen können, so dass die Zahl ihrer Freiheitsgrade auch  $>3$  sein kann.

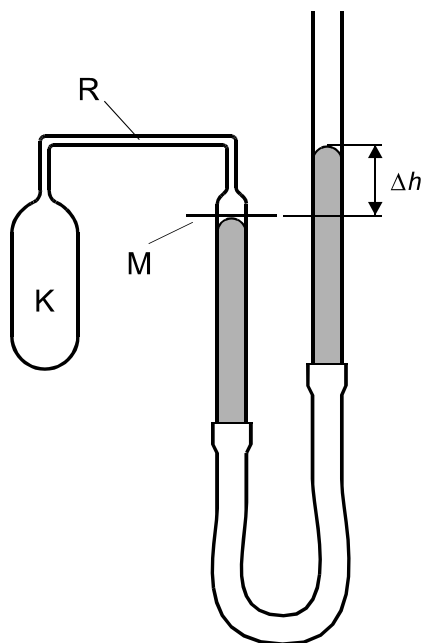


Abb. 3 GASTHERMOMETER

4. Jollysches Gasthermometer: Das Jollysche Gasthermometer ist ein wichtiges Gerät zur Eichung von Thermometern und zur Festlegung der Temperaturskale. In diesem Versuch wird es zur Messung des Spannungskoeffizienten benutzt. Das Gasthermometer besteht aus einem mit Luft gefüllten Glasballon K (Abb. 3), der über eine enge Kapillare R mit einem Quecksilber-Manometer in Verbindung steht. Der rechte Schenkel des Manometers kann mit einer Stellschraube gehoben und gesenkt werden. Durch Einstellen der Quecksilberkuppe im linken Schenkel des Manometers auf die Marke M, welche auf einem kleinen Spiegel markiert ist, kann bei jeder Temperatur ein ganz bestimmtes Volumen eingestellt werden. Der Druck, unter dem die Luft in diesem Volumen steht, ist gleich dem äußeren Luftdruck  $p_a$  plus

dem aus der jeweiligen Höhendifferenz  $\Delta h$  der beiden Quecksilberkuppen errechneten Druck. Die Höhendifferenz  $\Delta h$  wird in Millimetern Quecksilbersäule abgelesen und in Pascal (SI-Einheit für Druck) umgerechnet:

$$1 \text{ mm Hg-Säule} \hat{=} 133,3 \text{ Pascal.}$$

## AUFGABEN

1. Messung der Höhendifferenz  $\Delta h$  am Gasthermometer bei Zimmertemperatur, für Eiswasser und siedendes Wasser, jeweils 10 Messwerte.
2. Berechnung des Spannungskoeffizienten (Gl. (16)).
3. Berechnung der Zimmertemperatur mit Hilfe des in Aufgabe 2 ermittelten Spannungskoeffizienten und Vergleich mit der Temperatur eines Zimmerthermometers.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für Aufgabe 1 wird die Höhendifferenz  $\Delta h$  zunächst bei Zimmertemperatur gemessen. Dann wird der Glasballon K (Abb. 2) in Eiswasser (Temperatur  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ , Druck  $p_0$ ) und später in siedendes Wasser (Temperatur  $t_s$  (Gl. (17)), Druck  $p_s$ ) gebracht und es wird jeweils die Höhendifferenz  $\Delta h_i$  bestimmt. Die Höhendifferenz wird für alle drei Messpunkte je zehnmal bestimmt, wobei auch die Einstellung auf die Marke M zehnmal erfolgen muss.

Für Aufgabe 2 berechnet man den Spannungskoeffizienten nach Gl.(7) aus

$$\gamma = \frac{p_s - p_0}{p_0 t_s} \quad (16)$$

mit der genauen Siedetemperatur nach der empirischen Formel

$$t_s / ^\circ\text{C} = 100 + 2,81 \cdot 10^{-4} (p_a / \text{Pa} - 10,13 \cdot 10^4). \quad (17)$$

Die Messunsicherheit schätze man aus den Messfehlern für den Luftdruck  $p_a$  und die Höhendifferenzen  $\Delta h_i$  ab.

Für Aufgabe 3, die Bestimmung der Zimmertemperatur  $t_z$ , benötigt man eine weitere Druckmessung bei Zimmertemperatur (Druck  $p_z$ ). Diese Messung führt man zweckmäßigerweise als erste durch. Die Zimmertemperatur  $t_z$  ergibt sich dann ebenfalls aus Gl. (7), wobei für  $\gamma$  der in Aufgabe 2 bestimmte Wert einzusetzen ist.

Die Fehler der Ergebnisse in Aufgabe 2 und 3 werden durch die Fehler der Druckmessung bedingt; man lege daher größte Sorgfalt auf die Messungen von  $\Delta h$  und  $p_a$  (auf  $\pm 0,2$  mm genau messen!). Als systematische Fehlerquellen diskutiere man den Einfluss der Wärmeausdehnung des Glasgefäßes und den Einfluss des Volumens der Kapillare usw., welches nicht auf Messtemperatur gebracht wurde.

### **ACHTUNG!**

Beim Arbeiten mit dem Gasthermometer ist größte Vorsicht geboten.

Man tauche den Glasballon nicht in siedendes Wasser, da dann der Druck so plötzlich ansteigt, dass das Hg aus dem offenen Schenkel des Manometers herausspritzt. Das Wasser muss mit dem Glasballon allmählich bis zum Sieden erwärmt werden. Nach der Druckmessung bei  $100^\circ\text{C}$  muss vor dem Entfernen des Siedegefäßes der Quecksilberspiegel an der Marke M (Abb. 2) unbedingt so weit gesenkt werden, dass kein Hg in die Kapillare oder gar in den Glasballon K hinübertreten kann.

## FRAGEN

1. Wie ist die thermodynamische Temperaturskala, die der absoluten Temperatur zugrunde liegt, definiert?
2. Nennen Sie andere Temperaturmessverfahren und erläutern Sie die physikalischen Grundlagen dazu!
3. Welchen Einfluss hat der äußere Luftdruck auf die Messergebnisse?