

Gasketetik

Alfons Reichert



1. Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Inhaltsverzeichnis | 2 |
| 2. Einleitung..... | 3 |
| 3. Allgemeines Gasgesetz | 4 |
| 3.1 Qualitative Aussagen | 4 |
| 3.2 Experimentelle Herleitung | 5 |
| 3.2.1 p-V-Gesetz | 5 |
| 3.2.2 V-T-Gesetz | 8 |
| 3.2.3 P-T-Gesetz | 11 |
| 3.2.4 Allgemeines Gasgesetz | 12 |
| 3.3 Statistische Deutung..... | 15 |
| 3.4 Zustandsänderungen..... | 19 |
| 3.4.1 Isotherm | 20 |
| 3.4.2 Isobar..... | 20 |
| 3.4.3 Isochor..... | 22 |
| 3.4.4 Adiabatisch | 23 |
| 4. Geschwindigkeitsverteilung | 26 |
| 4.1 Einleitung..... | 26 |
| 4.2 Verteilung | 26 |
| 4.3 Mittlere Geschwindigkeit | 37 |
| 4.4 Wahrscheinliche Geschwindigkeit | 39 |
| 5. Anwendungsbeispiele | 41 |
| 5.1 Ausströmungsgesetz | 41 |
| 5.2 Stirlingmotor | 45 |
| 5.2.1 Grundsätzliches | 45 |
| 5.2.2 Experiment | 47 |
| 5.2.3 Theorie | 47 |
| 5.3 Wärmepumpe | 50 |
| 5.3.1 Theorie | 50 |
| 5.3.2 Beispiel | 51 |
| 6. Literatur..... | 53 |

2. Einleitung

Das Gasgemisch Luft ist allgegenwärtig. Dementsprechend vielfältig und facettenreich sind die Geschichten, die einem die Schüler erzählen, wenn man sie nach Alltagserfahrungen mit Luft bzw. Gasen fragt. Drei Beispiele mögen diese Aussage verdeutlichen. Eine Schülerin berichtete vom Urlaub mit ihren Eltern in den Alpen. Sie hätten zwei Plastikflaschen mit Eistee mit auf einen Berg genommen. Oben angekommen hätten sie ihren großen Durst gelöscht und dann die Flaschen wieder fest verschlossen. Als sie die Flaschen abends im Tal aus dem Rucksack genommen hätten, wären sie ganz zusammengedrückt gewesen.

Ein Schüler gab voller Begeisterung folgende Begebenheit zum Besten. Am Tag der offenen Tür hätte er mit seinem Vater die Feuerwehr besucht. Ein Feuerwehrmann hatte einen Metallständer gebastelt, mit dem er Spraydosen wie Raketen in den Himmel geschossen hätte. Sie wären bestimmt 30 m hoch geflogen. Dazu hätte er die Dosen nur mit einem Propangasbrenner erhitzt. Gleichzeitig hätte er aber dringend davor gewarnt, Spraydosen einfach ins offene Feuer zu werfen. Sie könnten dann unkontrolliert durch die Gegend fliegen und schwere Verletzungen verursachen.

Ein Schüler erzählte von einem Taucherkurs, den er in den Ferien absolviert hätte. Vor allem habe der Tauchlehrer immer wieder darauf hingewiesen, nicht zu schnell aufzutauchen und beim Auftauchen unbedingt auszuatmen. Sonst könnte die Lunge reißen oder es könnten sich Luftbläschen im Blut bilden, die die Adern verstopfen könnten. Und das könnte lebensgefährlich werden.

Beim Versuch, diese Beobachtungen zu erklären, fallen meist Begriffe wie Temperatur, Druck, Wärme, Luftdruck, Ausdehnung von Gasen. Damit ist der Weg gewiesen, sich dem Verhalten von Gasen physikalisch exakt zu nähern. Offenbar besteht für Gase ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den physikalischen Größen Druck, Temperatur und Volumen. Und dieses Gesetz gilt es nun herauszufinden und zu erklären.

Stolberg, im März 2007 und im Februar 2021

3. Allgemeines Gasgesetz

3.1 Qualitative Aussagen

Mit einer Reihe einfacher qualitativer Versuche lassen sich die Grundaussagen des allgemeinen Gasgesetzes demonstrieren. Stellvertretend seien hier zwei näher vorgestellt.

Versuch 1:

Versuchsaufbau:

Die Abb.1 und 2 zeigen den Aufbau des Versuches zu Beginn und während des Versuches.



Abb. 1 :
zu Beginn des Versuches



Abb.2 :
während des Versuches

Durchführung:

Ein schwach aufgeblasener Luftballon wird unter eine luftdicht schließende Glasglocke gelegt. Dann saugt man mit einer Ölpumpe die Luft aus der Glasglocke. Anschließend lässt man wieder Luft unter die Glocke strömen. Statt eines Luftballons kann man auch einen Mohrenkopf verwenden.

Beobachtung:

Der Luftballon dehnt sich scheinbar von alleine aus und zieht sich wieder zusammen.

Erklärung:

Durch das Absaugen der Luft sinkt der äußere Luftdruck auf den Ballon. Der höhere Druck im Innern des Ballons bläst ihn auf. Beim Einströmen der Luft steigt der äußere Druck wieder und drückt den Ballon wieder zusammen.

Folgerung:

Gase dehnen sich bei sinkendem äußerem Druck aus und ziehen sich bei steigendem äußerem Druck zusammen.

Versuch 2:

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung:

Eine leere Sprudelflasche aus Plastik wird für einige Stunden in die Gefriertruhe gelegt. Danach lässt man sie einige Zeit im warmen Zimmer stehen.



Abb. 3:
frisch aus der Truhe



Abb.4:
nach einiger Zeit

Beobachtung:

In der Truhe schrumpft die Plastikflasche, nach einiger Zeit nimmt sie in der warmen Luft wieder ihre ursprüngliche Form an.

Erklärung:

Die Luft in der Plastikflasche kühlt in der Truhe ab und zieht sich dabei zusammen, in der Wärme dehnt sie sich wieder aus.

Folgerung:

Gase ziehen sich bei sinkender Temperatur stark zusammen und dehnen sich bei Erwärmen stark aus.

Im folgenden Kapitel werden diese qualitativen Ergebnisse durch Versuche quantitativ erfasst.

3.2 Experimentelle Herleitung

3.2.1 p-V-Gesetz

Versuch 1:

Versuchsaufbau:

Abb.1 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem man den quantitativen Zusammenhang zwischen Druck p und Volumen V untersuchen kann. Das Gerät besteht aus einem kleinen Kolbenprober aus Plastik, der in einen Holzklötzchen eingelassen wurde. Den Kolben bedeckt man mit einer kleinen Metallplatte. Er hat einen Durchmesser von $d = 2,17$ cm. Die Metallplatte wiegt $m_p = 28$ g. Sie wird mit Massestücken bis maximal $m_G = 5$ kg belastet.



Abb.1:
Herleitung des V-P-Gesetzes

Durchführung:

Man stellt auf die Metallplatte verschieden schwere Massestücke und liest jeweils das zugehörige Volumen ab. Dann errechnet man aus der Masse des Wägestückes m_G und der Metallplatte m_P die Gesamtmasse m_{ges} und mit dem Durchmesser d des Kolbens den Druck auf die eingeschlossene Luft. Den absoluten Druck erhält man, indem man zum Druck der Gewichte P_G noch den Luftdruck P_L hinzuaddiert. Ferner misst man mit einem elektrischen Thermometer die Umgebungstemperatur.

Ergebnisse:

Tabelle 1 enthält die Messergebnisse:

| | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m_{ges} [kg] | 0,028 | 0,528 | 1,028 | 2,028 | 5,028 |
| V[ml] | 23 | 20 | 18 | 15 | 10 |

Tabelle 1: Messergebnisse

Die Temperatur betrug $T = 20\text{ °C}$.

Auswertung:

Für den Druck der Gewichte gilt:

$$p_G = \frac{m_{ges} * g}{\pi * (d/2)^2}$$

mit g als Ortsfaktor. Er beträgt in unseren Breiten

$$g = 9,81 \text{ N/kg.}$$

Der gesamte Druck auf die eingeschlossenen Luft errechnet sich dann zu

$$p = p_G + p_L,$$

wobei p_L zum Zeitpunkt des Versuches einen Wert von

$$p_L = 1010 \text{ hPa}$$

aufwies. Setzt man alle Angaben in die Gleichungen für den Druck P ein, so entsteht aus der Tabelle 1 folgende Tabelle 2:

| | | | | | |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P[hPa] | 1017 | 1150 | 1283 | 1548 | 2344 |
| V[ml] | 23 | 20 | 18 | 15 | 10 |
| p*V[hPa*ml] | 23391 | 23000 | 23094 | 23220 | 23440 |

Tabelle 2: Zusammenhang Druck/Volumen

Aus der letzten Zeile der Tabelle kann man ablesen, dass das Produkt aus Druck P und Volumen V konstant ist, d.h. V ist antiproportional zu P:

$$V \sim \frac{1}{p}$$

Somit gilt:

$$p * V = a \quad (1)$$

mit a als Proportionalitätskonstante. Dieses Ergebnis bestätigt sich, wenn man die Tabelle 2 mit Excel grafisch auswertet. Abb. 2 enthält die Ergebniskurve. Die Auswertung liefert für die Proportionalitätskonstante a einen Wert von

$$\begin{aligned} a &= 23229 \text{ hPa} * \text{ml} \\ &= 2322900 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} * 1 * 10^{-6} \text{ m}^3 \\ &= 2,32 \text{ Nm} \\ &= 2,32 \text{ J.} \end{aligned}$$

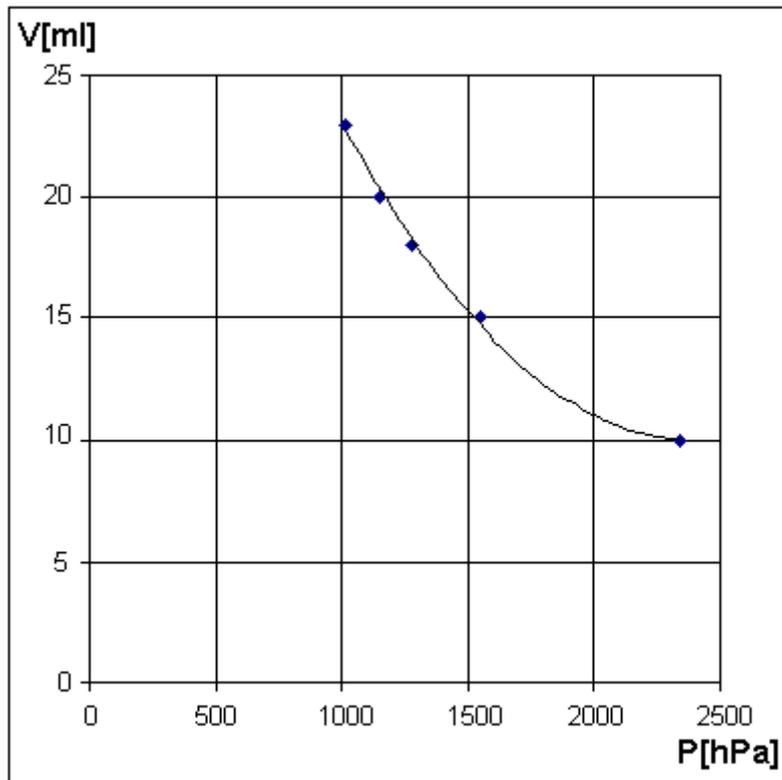


Abb.2: Druck-Volumen-Gesetz

3.2.2 V-T-Gesetz

Versuch 1:

Versuchsaufbau:

Abb. 1 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem man den quantitativen Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Volumen V untersuchen kann.

Durchführung:

Man füllt den äußeren Mantel des Gerätes mit Wasser, stellt unter den seitlichen Ausfluss ein Becherglas, reguliert über die Schlauchklemme das im Kolbenprober enthaltene Luftvolumen auf $V = 60$ ml und startet die Heizplatte. Da Glas die Wärme schlecht leitet und es daher eine gewisse Zeit dauert, bis die Energie des Wassers das Gas im Kolbenprober erreicht, erwärmt man am besten stoßweise bis ca. fünf Grad unter der gewünschten Temperatur, schaltet die Heizplatte ab, wartet bis die Temperatur nicht mehr steigt und liest dann sie und das zugehörige Volumen ab. Diese Vorgehensweise wiederholt man für alle Messwerte. Um die Versuchsdauer im Unterricht nicht zu lang werden zu lassen, reicht es aus, mit den Schülern drei bis vier Messwerte aufzunehmen. Die restlichen kann man bei Bedarf ergänzen.

Ergebnisse:

Man erhält so Tabelle 1.

| | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $v[^\circ\text{C}]$ | 21 | 30 | 41 | 50 | 60 | 71 | 80 | 89 |
| $T[\text{K}]$ | 294 | 303 | 314 | 323 | 333 | 344 | 353 | 362 |
| $V[\text{ml}]$ | 60 | 62 | 64 | 66 | 68 | 70 | 72 | 74 |
| $V/T[\text{ml/K}]$ | 0,204 | 0,205 | 0,204 | 0,204 | 0,204 | 0,203 | 0,204 | 0,204 |

Tabelle 1: Zusammenhang Temperatur/Volumen

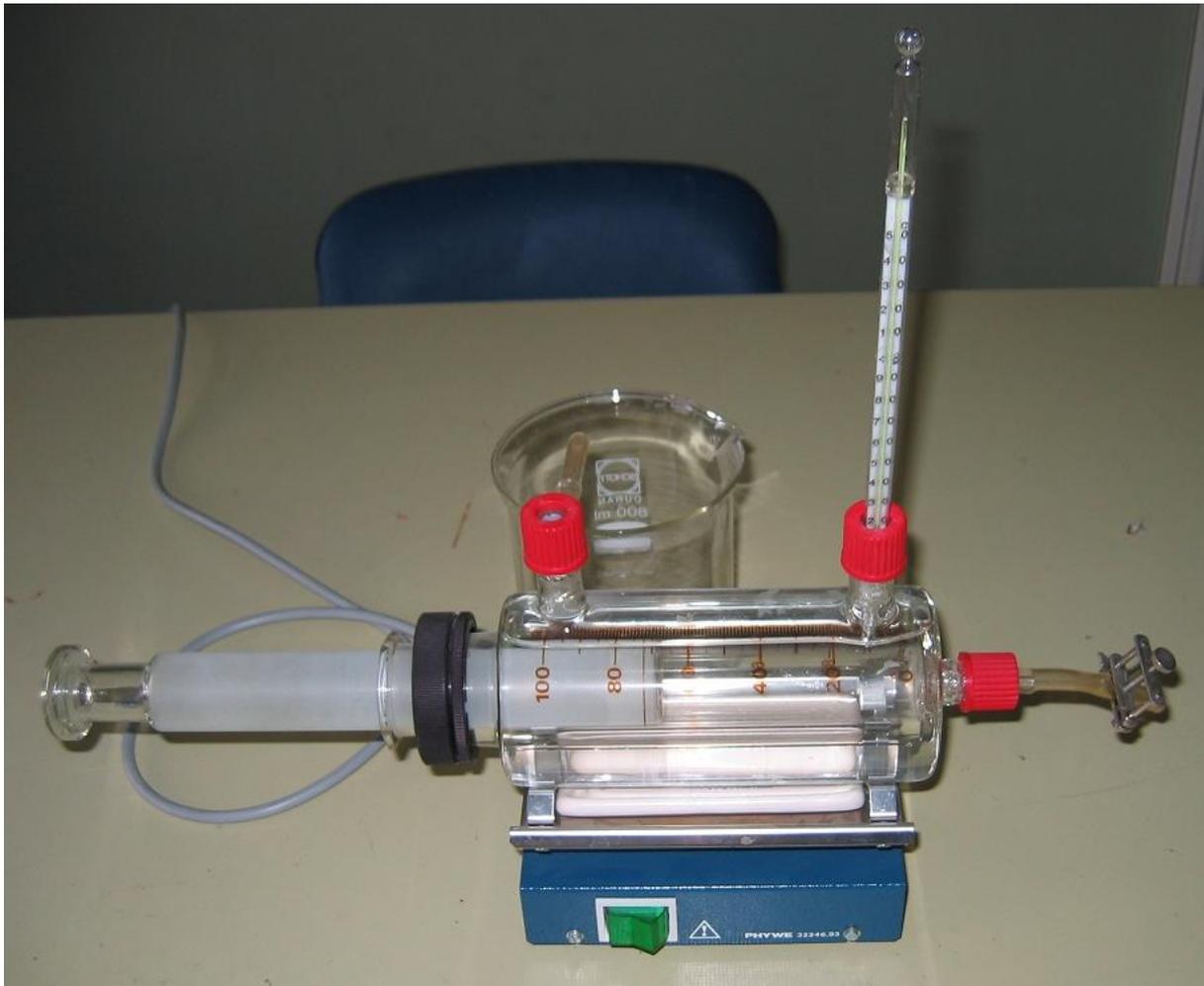


Abb. 1: Herleitung des V-T-Gesetzes

Aus der letzten Zeile der Tabelle kann man ablesen, dass der Quotient aus Volumen V und Temperatur T konstant ist, d.h. V ist proportional zu T :

$$V \sim T .$$

Somit gilt:

$$V = b * T \quad (2)$$

mit b als Proportionalitätskonstante. Dabei muss man allerdings die Temperatur in Kelvin einsetzen. Erstellt man aus den Messwerten mit Excel ein Diagramm, so erhält man Abb. 2. Das Volumen steigt proportional mit der Kelvintemperatur an. Historisch gesehen war das Ergebnis dieses Versuches der Grund, die Kelvin-Skala als wissenschaftliche Temperaturskala einzuführen mit der Begründung, dass Gase kein negatives Volumen annehmen können. Dem Nulldurchgang der Ergebnisgeraden in Abb. 2 muss folglich die tiefste mögliche Temperatur entsprechen, eine Hypothese, die sich im nach hinein als vollkommen zutreffend erwiesen hat. Dem absoluten Nullpunkt der Temperatur kommt jedoch mehr theoretische Bedeutung zu, da reale Gase bei dieser Temperatur längst flüssig bzw. fest geworden sind. Somit kann man sich dieser Temperatur experimentell auch nur nähern, sie aber niemals praktisch erreichen. Lord Kelvin hat übrigens in seinen Versuchen den Druck in Abhängigkeit

von der Temperatur gemessen hat. Für den Druck gilt jedoch ein ähnliches Gesetz, wie wir noch sehen werden. Auf diesem Ergebnis hat er die nach ihm benannte Temperaturskala aufgebaut. Benutzt man die Celsius-Temperatur, so findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Volumen V und Temperatur ϑ . Somit gilt:

$$V = b * \vartheta + V_0,$$

wobei b den gleichen Wert hat wie in Gesetz (2), in dem mit Temperaturangaben in K gerechnet wurde, da Temperaturdifferenzen in beiden Temperaturskalen identische Werte haben. Aus der Steigung der Geraden kann man die Celsius-Temperatur am absoluten Nullpunkt errechnen. Aus der Kurve in Abb. 2 ergibt sich eine Steigung b von

$$\begin{aligned} b &= 0,2075 \text{ ml}/^{\circ}\text{C} \\ &= 0,2075 \text{ ml}/\text{K} \\ &= 2,075 * 10^{-7} \text{ m}^3/\text{K}. \end{aligned}$$

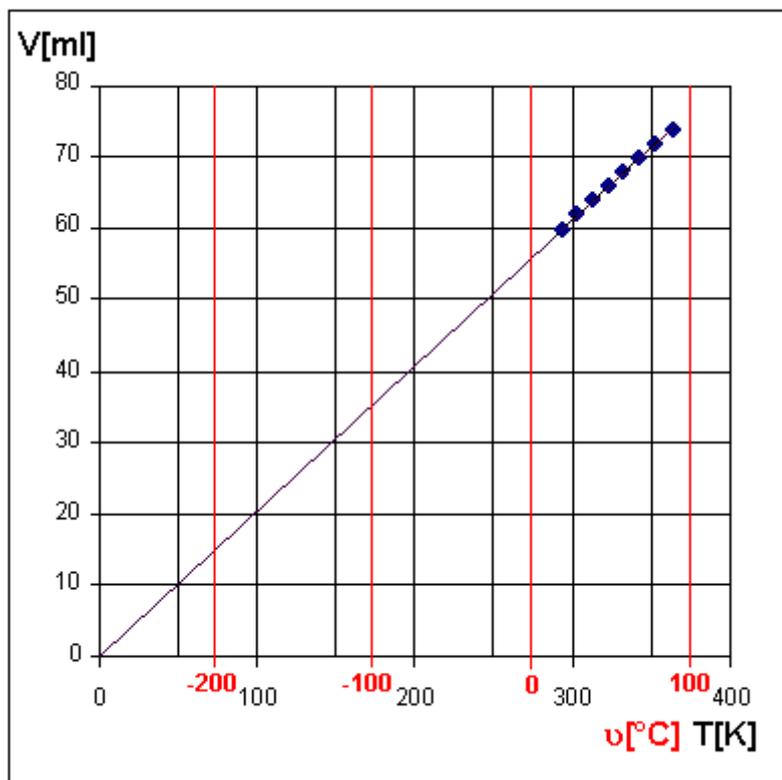


Abb.2: Volumen-Temperatur-Gesetz

Der V-Achsenabschnitt für die Celsius-Skala beträgt V_0

$$V_0 = 56 \text{ ml}.$$

Für die gesuchte Celsius-Temperatur ϑ_0 gilt $V = 0$, also:

$$0 = b * \vartheta_0 + V_0$$

oder

$$\vartheta_0 = -\frac{V_0}{b} = \frac{56 \text{ ml}}{0,2075 \text{ ml}/^\circ\text{C}} = -270 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Genauere Messungen lieferten einen Wert von

$$\vartheta_0 = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}.$$

3.2.3 P-T-Gesetz

Versuch 1:

Versuchsaufbau:

Abb. 1 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem man den quantitativen Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Druck P untersuchen kann. Man benötigt einen Zueihalsrundkolben mit einem Volumen $V = 1 \text{ l}$. Der eine Hals ist mit einem Gummistopfen verschlossen, in dem der Messfühler eines elektrischen Thermometers steckt. An den anderen schließt man den Drucksensor des Messwerterfassungssystems Cassy der Firma Leybold an. Der Rundkolben befindet sich in einem Topf, der als Wasserbad dient und mit einer elektrischen Heizplatte erhitzt wird.

Durchführung:

Man füllt den Topf mit Wasser, stellt unter ihn unter den Rundkolben auf die Heizplatte, startet Cassy und schaltet das elektrische Thermometer und die Heizplatte ein. Jeweils nach 10°C Temperaturerhöhung liest man den Druck ab. Als Referenzdruck benötigt man noch den Luftdruck p_L . Ihn kann man mit einem Barometer ermitteln. Er betrug $p_L = 990 \text{ hPa}$.

Ergebnisse:

Man erhält Tabelle 1.

| | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\vartheta[^\circ\text{C}]$ | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 |
| $T[\text{K}]$ | 293 | 298 | 303 | 308 | 313 | 318 | 323 | 328 | 333 |
| $\Delta p[\text{hPa}]$ | 0 | 36 | 63 | 84 | 103 | 120 | 138 | 158 | 177 |
| $p[\text{hPa}]$ | 990 | 1026 | 1053 | 1074 | 1093 | 1110 | 1128 | 1148 | 1167 |
| $p/T[\text{hPa}/\text{K}]$ | 3,38 | 3,44 | 3,48 | 3,49 | 3,49 | 3,49 | 3,49 | 3,50 | 3,50 |

Tabelle 1: Zusammenhang Temperatur/Druck

Aus der letzten Zeile der Tabelle kann man ablesen, dass der Quotient aus Druck P und Temperatur T konstant ist, d.h. p ist proportional zu T:

$$p \sim T.$$

Somit gilt:

$$p = c * T \quad (3)$$

mit c als Proportionalitätskonstante. Dabei muss man allerdings wie beim Volumen die Temperatur in Kelvin einsetzen. Der Mittelwert des Proportionalitätsfaktors beträgt:

$$c = 3,473 \text{ hPa/K}$$
$$= 347,3 \text{ Pa/K.}$$

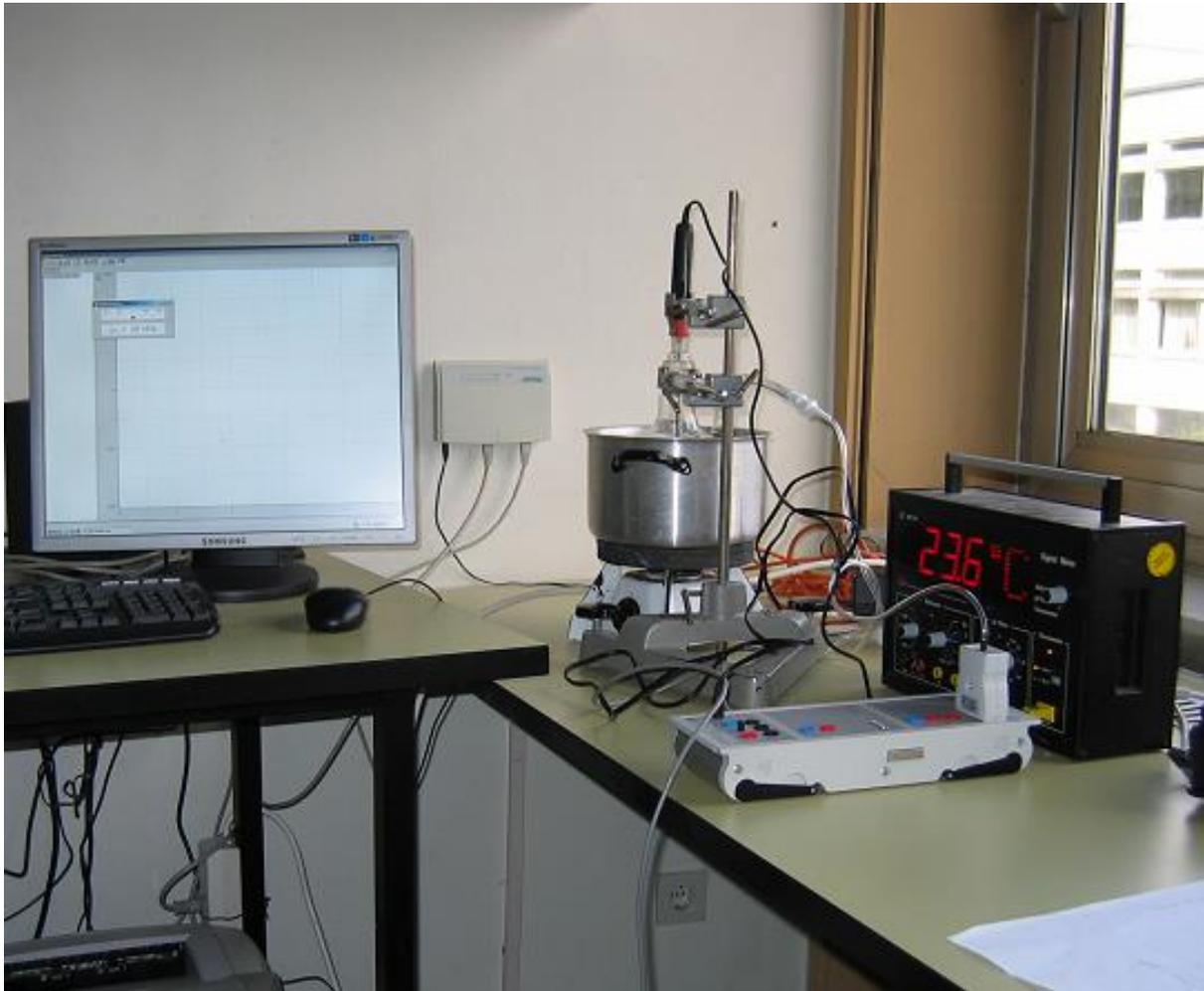


Abb. 1: Herleitung des p-T-Gesetzes

3.2.4 Allgemeines Gasgesetz

Die drei Versuchsergebnisse lassen sich in einem Gesetz zusammenfassen. Dazu muss man einen wichtigen Lehrsatz der Mathematik heranziehen, der besagt: Ist eine Größe, in unserem Beispiel das Volumen, zu zwei anderen Größen proportional, hier der absoluten Temperatur T und dem Kehrwert des Druckes $1/p$, so ist sie auch zum Produkt der beiden Größen proportional. Es gilt somit:

$$V \sim T * \frac{1}{p}$$

oder

$$V = d * \frac{T}{p}$$

d als Proportionalitätsfaktor. Zwischen ihm und den Konstanten aus den experimentellen Ergebnissen bestehen folgende Zusammenhänge:

$$d_1 = \frac{a}{T_0}$$

bzw.

$$d_2 = b * p_0$$

bzw.

$$d_3 = c * V_0,$$

wobei $T_0 = 293 \text{ K}$ die konstante Messtemperatur beim ersten Versuch, $p_0 = 1010 \text{ hPa}$ der konstante Druck beim zweiten Versuch und $V_0 = 0,001 \text{ m}^3$ das konstante Volumen beim dritten Versuch war. Somit erhält man für c aus den drei Versuchen:

$$d_1 = \frac{2,32 \text{ J}}{293 \text{ K}} = 7,92 * 10^{-3} \text{ J/K}$$

bzw.

$$d_2 = 2,075 * 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{K}} * 1,01 * 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 0,021 \text{ J/K}$$

bzw.

$$d_3 = 347,3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2 * \text{K}} * 0,001 \text{ m}^3 = 0,3473 \text{ J/K}.$$

Auf den ersten Blick ist das Ergebnis überraschend, denn d ist offensichtlich gar keine Konstante. Alle drei Werte von d haben lediglich die gleiche Einheit. Worin liegt nun der Grund für dieses seltsame Ergebnis? Der Proportionalitätsfaktor d ist nur dann für alle Versuche gleich, wenn man vom gleichen Ausgangsvolumen, also der gleichen Stoffmenge des Gases ausgeht. Wiederholt man den Versuch zur Abhängigkeit zwischen V und T mit $V_0 = 30 \text{ ml}$ Luft, so beträgt die Steigung der Kurve nur die Hälfte, denn auch in diesem Falle ist das Volumen erst bei $T = 0 \text{ K}$ auf $V = 0 \text{ ml}$ gesunken. Das ist aber nur möglich, wenn bei halbiertem Ausgangsvolumen der Proportionalitätsfaktor ebenfalls auf die Hälfte sinkt. Interessant ist außerdem, dass die Messergebnisse für alle Gase gelten, d.h. auch mit CO_2 oder anderen Gasen erhält man die gleichen Versuchsergebnisse. Es lässt sich daher eine allgemeine Gaskonstante R definieren, für die gilt:

$$R = \frac{d}{n}$$

mit n als Stoffmenge des Gases. Die Stoffmenge kann man aus der Dichte ρ und der Molmasse M der Luft errechnen. Beide Werte kann man der Literatur entnehmen oder man bestimmt sie experimentell selbst, die Dichte mit einer Gaswägekugel, die Molmasse mit einer Gasmolwaage. Man erhält bei 20°C folgende Werte:

$$\rho = 1,2 \text{ g/l}$$

und

$$M = 28,9 \text{ g/mol.}$$

Für die Stoffmenge gilt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho * V}{M}.$$

Für Versuch 1 erhält man:

$$n_1 = \frac{1,2 \text{ g/l} * 0,023 \text{ l}}{28,9 \text{ g/mol}} = 9,55 * 10^{-4} \text{ mol.}$$

Analog ergibt sich für Versuch 2 und Versuch 3:

$$n_2 = \frac{1,2 \text{ g/l} * 0,06 \text{ l}}{28,9 \text{ g/mol}} = 2,49 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_3 = \frac{1,2 \text{ g/l} * 1 \text{ l}}{28,9 \text{ g/mol}} = 4,15 * 10^{-2} \text{ mol.}$$

Für die allgemeine Gaskonstante R folgt daher aus den drei Versuchen:

$$R_1 = \frac{d_1}{n_1} = \frac{0,00792 \text{ J/K}}{0,000955 \text{ mol}} = 8,29 \text{ J/(K * mol)}$$

$$R_2 = \frac{d_2}{n_2} = \frac{0,021 \text{ J/K}}{0,00249 \text{ mol}} = 8,43 \text{ J/(K * mol)}$$

$$R_3 = \frac{d_3}{n_3} = \frac{0,3473 \text{ J/K}}{0,0415 \text{ mol}} = 8,37 \text{ J/(K * mol)}$$

im Mittel also:

$$R = 8,36 \text{ J}/(\text{K} * \text{mol}).$$

In der Literatur wird ein Wert von

$$R = 8,31 \text{ J}/(\text{K} * \text{mol})$$

angegeben. Fasst man alle Ergebnisse zusammen, so gelangt man letztendlich zum sogenannten allgemeinen Gasgesetz

$$V = \frac{n * R * T}{p}$$

oder

$$p * V = n * R * T.$$

Aus diesem Gesetz folgt, dass bei konstantem Volumen V und damit konstanter Stoffmenge n auch p proportional zur absoluten Temperatur T sein muss. Dieses Ergebnis hatte Lord Kelvin in seinen Versuchen erhalten und damit die Einführung der absoluten Temperaturskala begründet (s. Kapitel 3.2.2).

Wie man das allgemeine Gasgesetz mit statistischen Überlegungen deuten kann, wird im nächsten Kapitel gezeigt.

3.3 Statistische Deutung

Der Druck eines Gases auf die Gefäßwände wird durch die Impulsänderung verursacht, die jedes Teilchen bei seiner Reflexion an der Wand erfährt. Das eingeschlossene Gas bestehe aus N Teilchen der Masse m . Die vektorielle Geschwindigkeit eines Teilchens setzt sich aus den Komponenten der drei Raumrichtungen x , y und z zusammen. Trifft ein Teilchen mit dem Geschwindigkeitsbetrag v_x , v_y oder v_z senkrecht auf eine Wand in x -, y - bzw. z -Richtung, so wird es durch den elastischen Stoß betragsmäßig mit der Geschwindigkeit $-v_x$, $-v_y$ bzw. $-v_z$ reflektiert. Es erfährt aufgrund des Impulserhaltungssatzes eine Impulsänderung

$$\Delta p_x = 2 * m * v_x$$

$$\Delta p_y = 2 * m * v_y$$

$$\Delta p_z = 2 * m * v_z.$$

Im Zeitintervall Δt treffen diejenigen Teilchen ΔN auf die Wandfläche in x -Richtung, die sich in einem Quader mit der Grundfläche A und der Höhe

$$h = v_x * \Delta t,$$

also im Teilvolumen

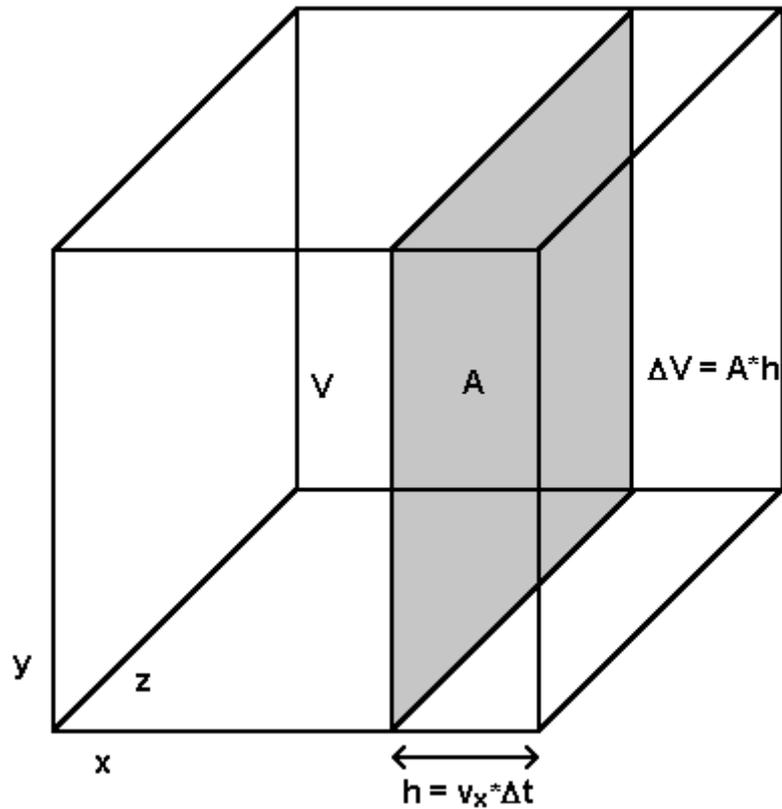


Abb.1: Gasatome in einem Quader

$$\Delta V = A * v_x * \Delta t$$

befinden. Ihr Anteil an der gesamten Zahl N der vorhandenen Gasteilchen im Volumen V beträgt:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{A * v_x * \Delta t}{V},$$

also

$$\Delta N = \frac{N * A * v_x * \Delta t}{V}.$$

Von diesen Teilchen bewegt sich die Hälfte auf die Wand zu, die andere von der Wand weg. Sie übertragen durch ihren Impuls also einen Kraftstoß

$$\begin{aligned} F * \Delta t &= \frac{1}{2} * \Delta N * \Delta p_x \\ &= \frac{1}{2} * N * A * v_x * \Delta t * 2 * m * v_x \\ &= \frac{N * A * m * v_x^2 * \Delta t}{V} \end{aligned}$$

$$= \frac{N * A * \Delta t * m * v_x^2}{V}$$

auf die Wand in positiver x-Richtung. Der Druck p des Gases auf die Gefäßwand entspricht der Kraft F geteilt durch die Fläche. Somit gilt:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{N * m * v_x^2}{V}.$$

Da die Bewegungen ungeordnet sind, sind die Geschwindigkeitsquadrate in alle drei Raumrichtungen gleich groß. Somit ist

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3} v^2.$$

Damit lässt sich der Druck eines Gases auf eine Gefäßwand in beliebiger Richtung berechnen als

$$p = \frac{1}{3} * \frac{N * m * v^2}{V}$$

oder

$$\begin{aligned} p * V &= \frac{1}{3} * N * m * v^2 \\ &= \frac{2}{3} * N * \frac{1}{2} * m * v^2 \\ &= \frac{2}{3} * N * E_{kin}. \end{aligned}$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem allgemeinen Gasgesetz, so folgt:

$$\frac{2}{3} * N * E_{kin} = n * R * T$$

oder

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{3}{2} * \frac{R * T}{N_A} \\ &= \frac{3}{2} * k * T \quad (1) \end{aligned}$$

mit

$$k = \frac{R}{N_A}$$

und

$$N_A = \frac{N}{n}$$

N_A nennt man Avogadro'sche Zahl. Sie entspricht der Zahl der Teilchen in $n = 1$ mol eines beliebigen Stoffes. k heißt Boltzmann'sche Konstante und hat den Wert

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3805 * 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Entsprechend den drei Raumrichtungen besitzt jedes Gasteilchen drei voneinander unabhängige Bewegungsmöglichkeiten. Da die Bewegungen ungeordnet sind, wird keine Richtung bevorzugt. Daher entfällt auf das einzelne Teilchen die thermische Energie pro Raumrichtung

$$E_{kin} = \frac{1}{2} * k * T .$$

Mehratomige Gasmoleküle können zusätzlich Drehbewegungen und Schwingungen ausführen. Pro Rotations- und Oszillationsfreiheitsgrad besitzt das Molekül zusätzliche innere Energie, die der obigen Formel entspricht. Die absolute Temperatur erhält durch diese Beziehung eine anschauliche physikalische Bedeutung. Nicht nur der Druck, sondern auch die Temperatur wird durch die ungeordnete Bewegung der Teilchen verursacht. Temperatur und Druck sind Wahrscheinlichkeitsgrößen, die nur bei einer sehr großen Zahl von Teilchen sinnvoll verwendet werden können. Einem einzelnen Atom oder Molekül eine Temperatur zuzusprechen, ist sinnlos. Durch diese Deutung wird auch die Bezeichnung absoluter Nullpunkt der Temperatur verständlich. Da das Geschwindigkeitsquadrat keine negativen Werte annehmen kann, ist $E_{kin} = 0$ der kleinste überhaupt mögliche Wert für die kinetische Energie. Damit ist für die Temperatur eine natürliche untere Grenze gegeben, der absolute Nullpunkt. Bei $T = 0$ K sind die Teilchen in Ruhe.

Aus Gleichung 1 erhält man für die Geschwindigkeit eines Atoms oder Moleküls in einem Gas:

$$v = \sqrt{\frac{3 * k * T}{m}} .$$

Für ein Gas aus Silberatomen der Temperatur $T = 2300$ K ergibt sich:

$$v = \sqrt{\frac{3 * 1,3805 * 10^{-23} \text{ J/K} * 2300 \text{ K}}{107,9 * 1,66 * 10^{-27} \text{ kg}}} = 729,3 \text{ m/s.}$$

Otto Stern¹⁾ überprüfte dieses Ergebnis experimentell und erhielt:

$$v = 675 \text{ m/s.}$$

Theoretischer und experimenteller Wert weichen also nicht unerheblich voneinander ab. Warum das so ist, erfahren Sie in Kapitel 4. Vorher wollen wir uns noch mit einigen interessanten Folgerungen aus dem allgemeinen Gasgesetz beschäftigen.

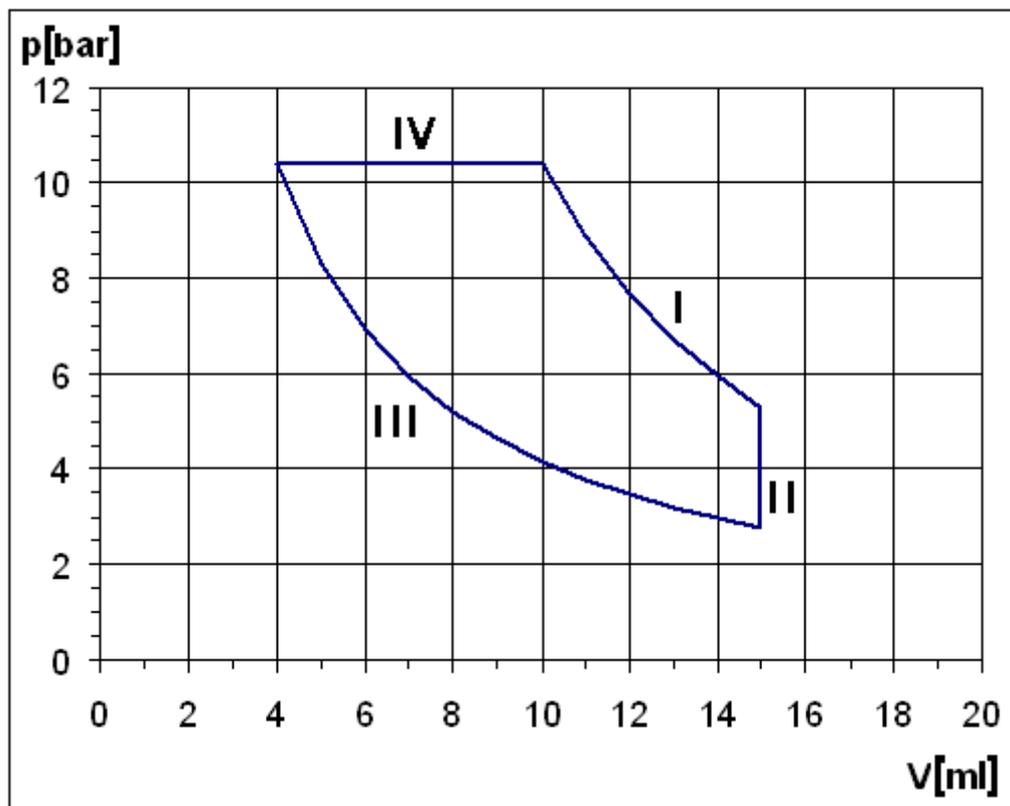


Abb.1: Zustandsänderungen eines idealen Gases

3.4 Zustandsänderungen

Da im allgemeinen Gasgesetz drei Größen miteinander verknüpft sind, kann ein Gas in einen neuen Zustand übergehen, indem sich zwei dieser drei Größen ändern und die dritte konstant bleibt oder alle drei gleichzeitig einen neuen Wert annehmen. Für das theoretische Verständnis von Vorgängen in Wärmekraftmaschinen sind vor allem Zustandsänderungen von Interesse, bei denen eine der drei Größen ihren Wert behält. Ist die Temperatur konstant, so spricht man von isothermen Vorgängen, bei konstantem Druck von isobaren und bei konstantem Volumen von isochoren Zustandsänderungen. Sie sind jeweils mit einem Energieaustausch mit der Umgebung verbunden. Daneben spielen noch adiabatische Änderungen eine Rolle, bei denen sich alle drei Größen ändern, jedoch keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht wird. Diese vier Fälle sollen in diesem Kapitel näher untersucht wer-

den. Abb.1 veranschaulicht sie in einem pV-Diagramm. Darin entspricht Linie I einer adiabatischen, Linie II einer isochoren, Linie III einer isothermen und Linie IV einer isobaren Zustandsänderung eines einatomigen Gases.

3.4.1 Isotherm

Da sich die Temperatur während eines isothermen Vorganges (**s. Abb.1 III**) nicht ändert, bleibt die innere Energie, also die kinetische Energie der Gasmoleküle konstant. Die von der Umgebung aufgenommene Wärme wird in mechanische Arbeit umgewandelt bzw. die am Gas verrichtete Arbeit wird als Wärme Q an die Umgebung abgeführt. Für die verrichtete Arbeit W und damit für die Wärme Q gilt:

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_1}^{V_2} p * dV \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{n * R * T}{V} * dV \\
 &= n * R * T * \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} * dV \\
 &= n * R * T * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).
 \end{aligned}$$

3.4.2 Isobar

In diesem Falle bleibt der Druck konstant (**s. Abb.1 IV**). Da sich sowohl die Temperatur als auch das Volumen ändern, wird die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme Q zum Teil in mechanische Arbeit W und zum Teil in zusätzliche kinetische Energie E_{kin} der Moleküle umgewandelt. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 Q &= W + E_{kin} \\
 &= p dV + E_{kin} \\
 &= \frac{p * n * R}{p} * dT + \frac{z * N * k}{2} * dT
 \end{aligned}$$

unter Anwendung des allgemeinen Gasgesetzes und der Gleichung für die kinetische Energie eines Moleküls aus Kapitel 3.3. Darin bedeutet z die Zahl der Freiheitsgrade eines Moleküls. Die restlichen Größen haben die übliche Bedeutung.

Mit

$$N * k = n * N_A * k = n * R$$

folgt

$$Q = n * R * dT * \left(1 + \frac{Z}{2}\right).$$

Einatomige Gase besitzen drei Freiheitsgrade, da sie sich nur in drei Raumrichtungen bewegen können. Für sie gilt daher:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{5}{2} * R * n * dT \\ &= c_p * n * dT, \end{aligned}$$

mit

$$c_p = \frac{5}{2} * R$$

als molarer Wärmekapazität bei konstantem Druck. Zweiatomige Gase haben zwei zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade. Für sie findet man also:

$$c_p = \frac{7}{2} * R.$$

Dass diese Überlegungen sehr gut mit experimentellen Befunden übereinstimmen, zeigt die folgende Tabelle 1.

| Gas | $C_p(\text{th})[\text{J}/(\text{mol} * \text{K})]$ | $C_p(\text{exp})[\text{J}/\text{mol} * \text{K}]$ |
|---------------------------------|--|---|
| Argon (Ar) | 20,775 | 20,905 |
| Helium (He) | 20,755 | 20,941 |
| Neon (Ne) | 20,755 | 20,619 |
| Chlorwasserstoff (HCl) | 29,085 | 29,312 |
| Sauerstoff (O ₂) | 29,085 | 29,341 |
| Stickstoff (N ₂) | 29,085 | 29,089 |
| Wasserstoff (H ₂) | 29,085 | 28,868 |
| Kohlendioxid (CO ₂) | 37,395 | 36,852 |

Tabelle 1: molare Wärmekapazitäten bei konstantem Druck⁶⁾

Dabei besitzen Argon-, Helium- und Neonmoleküle als einatomige Edelgase drei Freiheitsgrade, Chlorwasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle als zweiatomige Gase fünf Freiheitsgrade und Kohlendioxidmoleküle als dreiatomiges Gas sieben Freiheitsgrade, nämlich drei Translations-, zwei Rotations- und zwei Oszillationsfreiheitsgrade.

3.4.3 Isochor

Bei isochoren Zustandsänderungen bleibt das Volumen erhalten (s. **Abb.1 II**). Es ändern sich der Druck und die Temperatur. Weil die Volumenzunahme null ist, wird keine mechanische Arbeit verrichtet. Die zugeführte Wärme erhöht lediglich die kinetische Energie E_{kin} der Moleküle. Es gilt somit analog zu den Überlegungen bei isobaren Änderungen (vgl. Kapitel 3.4.2):

$$Q = \frac{z}{2} * n * R * dT.$$

Einatomige Gase besitzen drei Freiheitsgrade, da sie sich nur in drei Raumrichtungen bewegen können. Für sie folgt daher:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{3}{2} * n * R * dT \\ &= c_V * n * dT, \end{aligned}$$

mit

$$c_V = \frac{3}{2} * R$$

als molarer Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Zweiatomige Gase haben zwei zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade. Für sie findet man also:

$$c_V = \frac{5}{2} * R.$$

Diese Überlegungen stimmen gut mit experimentellen Daten überein, wie Tabelle 2 zeigt.

| Gas | $C_V(\text{th})[\text{J}/(\text{mol} * \text{K})]$ | $C_V(\text{exp})[\text{J}/\text{mol} * \text{K}]$ |
|---------------------------------|--|---|
| Argon (Ar) | 12,465 | 12,707 |
| Helium (He) | 12,465 | 12,853 |
| Neon | 12,465 | 12,590 |
| Chlorwasserstoff (HCl) | 20,775 | 21,068 |
| Sauerstoff (O ₂) | 20,775 | 21,030 |
| Stickstoff (N ₂) | 20,775 | 20,762 |
| Wasserstoff (H ₂) | 20,775 | 20,478 |
| Kohlendioxid (CO ₂) | 29,085 | 28,567 |

Tabelle 2: molare Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen⁶⁾

Dabei besitzen Argon-, Helium- und Neonmoleküle als einatomige Edelgase drei Freiheitsgrade, Chlorwasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle als zweiatomige Gase fünf Freiheitsgrade und Kohlendioxidmoleküle als dreiatomiges Gas sieben Freiheitsgrade, nämlich drei Translations-, zwei Rotations- und zwei Oszillationsfreiheitsgrade. Zwi-

schen der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V besteht somit folgender Zusammenhang (vgl. Kapitel 3.4.2):

$$c_p - c_V = R.$$

3.4.4 Adiabatisch

Adiabatische Zustandsänderungen zeichnen sich dadurch aus, dass bei ihnen keine Wärme Q mit der Umgebung ausgetauscht wird (**s. Abb.1 I**). Da Luft die Wärme schlecht leitet, spielen sich solche Vorgänge häufig in der Atmosphäre ab. Es gilt zunächst grundsätzlich:

$$Q = W + E_{kin},$$

wobei die Größen folgende Bedeutung haben:

Q : ausgetauschte Wärme,

W : verrichtete Arbeit,

E_{kin} : Änderung der kinetischen Energie der Moleküle.

Da in diesem Falle $Q = 0$ ist, folgt:

$$-W = E_{kin}.$$

Setzt man die Werte aus Kapitel 3.4.2 und 3.4.3 ein, so findet man:

$$-p * dV = n * c_V * dT. (1)$$

Das Gas kühlt sich also ab, wenn es sich ausdehnt und erwärmt sich bei einer Kompression. Aus der allgemeinen Gasgleichung erhält man für T :

$$T = \frac{p * V}{n * R}$$

oder nach Differenzierung

$$dT = \frac{p * dV}{n * R} + \frac{V * dp}{n * R}.$$

Einsetzen in Gleichung (1) liefert:

$$-p * dV = \frac{c_V * p * dV}{R} + \frac{c_V * V * dp}{R}.$$

Umstellen der Gleichung führt zu:

$$-\left(1 + \frac{c_V}{R}\right) * p * dV = \frac{c_V}{R} * V * dp.$$

Multipliziert man mit R/c_V durch, so ergibt sich

$$-\left(\frac{R}{c_V} + 1\right) * p * dV = V * dp \quad (2).$$

Nach Kapitel 3.4.3 gilt:

$$c_p - c_V = R$$

oder

$$\frac{c_p}{c_V} - 1 = \frac{R}{c_V}$$

und damit

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{R}{c_V} + 1 = \kappa.$$

Das Verhältnis der beiden molaren Wärmekapazitäten wird in der Literatur meist mit κ abgekürzt. Damit vereinfacht sich Gleichung (2) zu:

$$\kappa * p * dV = V * dp.$$

Sortieren der Größen p und V führt zu:

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

Integriert man diese Gleichung, so folgt:

$$-\kappa * \ln V + C = \ln p$$

mit C als Integrationskonstante. Potenzieren ergibt:

$$C * V^{-\kappa} = p$$

oder

$$C = p * V^\kappa,$$

bzw.

$$p * V^\kappa = C.$$

Diese Gleichung heißt Adiabatangleichung oder Poisson-Gleichung. Adiabaten verlaufen im pV-Diagramm (s. Abb. 1) steiler als Isotherme wegen des Exponenten κ beim Volumen. Bei Isothermen ist ja

$$p * V = const.$$

4. Geschwindigkeitsverteilung

4.1 Einleitung

Behandelt man die Gaskinetik anhand einfacher statistischer Überlegungen (s. Kapitel 3.3) und vergleicht die dabei erhaltenen Werte für die Geschwindigkeiten v_m mit den von Stern¹⁾ gemessenen Werten, so stellt man fest, dass die experimentellen Werte um knapp 10 % unter den theoretischen liegen. Irgendeine Annahme der einfachen Gaskinetik muss also zu global sein. Da bei den Geschwindigkeiten Abweichungen auftreten, liegt die Vermutung nahe, dass die Annahme einer gleichen Geschwindigkeit für alle Gasteilchen bei einer gegebenen Temperatur zu einfach ist. Erhärtet wird diese Vermutung, wenn man bedenkt, dass die Gasteilchen ständig von anderen Gasteilchen gestoßen werden, so dass sie immer wieder beschleunigt bzw. abgebremst werden. Die Aufgabe besteht nun darin, die Zahl der Teilchen zu ermitteln, die eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen. Gelöst hat als erster diese Aufgabe Maxwell. Im Folgenden habe ich versucht, die Ableitung Maxwells²⁾ so aufzuarbeiten, dass sie in einem Leistungskurs der Klasse 12 oder 13 behandelt werden kann.

4.2 Verteilung

Maxwell geht von der plausiblen Annahme aus, dass sich die Gasteilchen auf den gesamten, zur Verfügung stehenden Geschwindigkeitsbereich von

$$-\infty < v_x < +\infty$$

$$-\infty < v_y < +\infty$$

$$-\infty < v_z < +\infty$$

verteilen. Die Wahrscheinlichkeit W_{x1} , Teilchen mit einer Geschwindigkeit in x-Richtung im Intervall v_{x1} und $v_{x1} + \Delta v_{x1}$ zu finden, ist umso größer, je größer Δv_{x1} ist, so dass gilt:

$$W_{x1} \sim \Delta v_{x1}$$

oder

$$W_{x1} = f_1 * \Delta v_{x1}$$

mit f_1 als Proportionalitätsfaktor. Den Begriff der Wahrscheinlichkeit führt man an dieser Stelle sinnvollerweise ein, weil sich mit ihm im Folgenden besser rechnen lässt als jeweils mit Teilchenzahlen, was auch möglich gewesen wäre. Die Wahrscheinlichkeit gibt an, welcher Bruchteil der insgesamt vorhandenen Teilchen eine bestimmte Eigenschaft besitzt, hier also eine bestimmte Geschwindigkeit. Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen in x-Richtung im Intervall v_{x2} und $v_{x2} + \Delta v_{x2}$ zu finden, ist ebenso umso größer, je größer Δv_{x2} ist, so dass auch hier gilt:

$$W_{x2} \sim \Delta v_{x2}$$

oder

$$W_{x2} = f_2 * \Delta v_{x2}$$

Die Proportionalitätsfaktoren f_1 und f_2 müssen nicht gleich sein, da sich die Teilchen nicht unbedingt gleichmäßig auf den gesamten Geschwindigkeitsbereich verteilen. Die Faktoren f_1 und f_2 hängen vielmehr von v_{x1} bzw. v_{x2} ab. Allgemein gilt somit für die Wahrscheinlichkeit, Teilchen mit einer Geschwindigkeit in x- Richtung zwischen v_x und $v_x + \Delta v_x$ zu finden:

$$W_x = f(v_x) * \Delta v_x. (1)$$

Für die y- und z-Richtung gelten ähnliche Überlegungen, weil alle drei Raumrichtungen gleichberechtigt sind, so dass gilt:

$$W_y = f(v_y) * \Delta v_y. (2)$$

$$W_z = f(v_z) * \Delta v_z. (3)$$

Gesucht werden: $f(v_x)$, $f(v_y)$ und $f(v_z)$. Denn sie geben an, wie sich die Teilchen für die einzelnen Geschwindigkeitsrichtungen auf das mögliche Geschwindigkeitsintervall verteilen. Dazu überlegen wir zunächst, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, Teilchen im Geschwindigkeitskästchen $\Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z$ zu finden. Da die Geschwindigkeitsrichtungen nach dem Superpositionsprinzip unabhängig voneinander sind, gilt:

$$W_{xyz} = f(v_x) * f(v_y) * f(v_z) * \Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z. (4)$$

Diese Aussage lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel eine eins zu würfeln, ist $1/6$. Die Wahrscheinlichkeit, mit einem roten Würfel eine eins und gleichzeitig mit einem blauen Würfel eine zwei zu würfeln, ist $1/36$. Denn von 36 möglichen Kombinationen hat nur eine die gewünschte Eigenschaft. Die Reihe lässt sich beliebig fortsetzen. Die Einzelwahrscheinlichkeiten müssen also miteinander multipliziert werden, um die Gesamtwahrscheinlichkeit zu erhalten, wenn zwei voneinander unabhängige Ereignisse gleichzeitig eintreten sollen.

Als nächstes untersuchen wir, wie wahrscheinlich es ist, Teilchen in einem Geschwindigkeitskästchen zu finden, das dem Kästchen mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} genau gegenüberliegt, dessen Geschwindigkeitsvektor also $-\mathbf{v}$ ist. Da in einem Gasbehälter in alle Richtungen der gleiche Druck herrscht, kann diese Wahrscheinlichkeit offensichtlich nur genauso groß sein wie W_{xyz} . Wäre sie kleiner, so wäre die Zahl der Teilchen mit der Geschwindigkeit $-\mathbf{v}$ kleiner und damit der Druck in diese Richtung. Wäre sie größer, wäre auch der Druck entsprechend größer. Es gilt somit:

$$f(v_x) * f(v_y) * f(v_z) = f(-v_x) * f(-v_y) * f(-v_z). (5)$$

Das Produkt der drei Proportionalitätsfaktoren kann daher offenbar nur eine Funktion des Betrages der Geschwindigkeit sein, oder:

$$f(v_x) * f(v_y) * f(v_z) = F(v). (6)$$

Aus dieser sehr allgemeinen Gleichung berechnet Maxwell mit Hilfe einiger mathematischer Tricks $f(v_x)$, $f(v_y)$, $f(v_z)$ und damit $F(v)$. Folgende Schritte werden durchlaufen:

Logarithmierung von (6) liefert:

$$\ln(f(v_x)) + \ln(f(v_y)) + \ln(f(v_z)) = \ln(F(v)) \quad (7)$$

Differentiation nach v_x ergibt:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = \frac{F'(v)}{F(v)} * \frac{dv}{dv_x}$$

oder:

$$\frac{f'(v_x)}{v_x * f(v_x)} = \frac{F'(v)}{v * F(v)} \quad (8)$$

da gilt

$$\frac{dv}{dv_x} = \frac{v_x}{v}$$

wegen der Gleichung

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 .$$

Durch Differentiation von (8) nach v_y erhält man:

$$\frac{d}{dv_y} \frac{F'(v)}{(v * F(v))} = \frac{d}{dv_y} \frac{f'(v_x)}{(v_x * f(v_x))} = 0 \quad (9)$$

da die rechte Seite von (8) nicht von v_y abhängt. Aus (9) folgt:

$$\frac{f'(v_x)}{v_x * f(v_x)} = \text{const} = -2\gamma_1,$$

wobei die Konstante gleich $-2\gamma_1$ gesetzt wurde, weil sich damit im Folgenden besser rechnen lässt.

Integration nach v_x und Aufheben des Logarithmus ergibt:

$$f(v_x) = a_1 * \exp(-\gamma_1 * v_x^2) \quad (10)$$

mit a_1 als Integrationskonstante. Die Gleichungen für $f(v_y)$ und $f(v_z)$ lassen sich aus (7) auf die gleiche Art und Weise ableiten. Dazu muss zuerst nach v_y bzw. v_z differenziert, dann nach v_x differenziert und zum Schluss nach v_y bzw. v_z integriert werden. Man erhält:

$$f(v_y) = a_2 * \exp(-\gamma_2 * v_y^2) \quad (11)$$

$$f(v_z) = a_3 * \exp(-\gamma_3 * v_z^2) \quad (12)$$

Es gilt nun, die Konstanten a_1 , a_2 , a_3 , γ_1 , γ_2 und γ_3 mit Hilfe einiger physikalischer Überlegungen zu bestimmen. Alle Teilchen besitzen in x-Richtung irgendeine Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten in x-Richtung muss daher gleich 1 sein, also:

$$W_{x1} + W_{x2} + W_{x3} + \dots = 1$$

oder

$$f(v_{x1}) * \Delta v_{x1} + f(v_{x2}) * \Delta v_{x2} + f(v_{x3}) * \Delta v_{x3} + \dots = 1$$

Der Übergang von der Summe zum Integral liefert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) * dv_x = 1$$

Mit einiger recht schwieriger Mathematik, die sie in [2] nachlesen können, folgt:

$$a_1 = \frac{\gamma_1^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (13)$$

Die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch in y- und z-Richtung, so dass:

$$a_2 = \frac{\gamma_2^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (14)$$

$$a_3 = \frac{\gamma_3^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (15)$$

ist. Wir haben damit die a s in Abhängigkeit von den γ s gefunden. Wenn wir daher die γ s berechnen, so haben wir gleichzeitig die a s. Dazu stellt Maxwell folgende Überlegung an. Die mittlere kinetische Energie E_{km} eines Teilchens ist

$$E_{km} = \frac{1}{2} * m * v_m^2 = \frac{1}{2} * m * (v_{mx}^2 + v_{my}^2 + v_{mz}^2)$$

mit v_m^2 , v_{mx}^2 , v_{my}^2 und v_{mz}^2 als mittlere Geschwindigkeitsquadrate. Nach der Grundgleichung der Gaskinetik gilt andererseits für einatomige Gase:

$$E_{km} = \frac{3}{2} * k * T,$$

wie in Kapitel 3.3 hergeleitet wurde. Maxwell nimmt nun ebenfalls an, dass sich die Energie auf die drei Raumrichtungen gleichmäßig verteilt, so dass die mittlere kinetische Energie in eine der Richtungen 1/3 der Gesamtenergie ist, also

$$\begin{aligned} E_{kmx} = E_{kmy} = E_{kmz} &= \frac{1}{2} * m * v_{mx}^2 = \frac{1}{2} * m * v_{my}^2 = \frac{1}{2} * m * v_{mz}^2 \\ &= \frac{1}{2} * k * T \end{aligned}$$

oder:

$$v_{mx}^2 = v_{my}^2 = v_{mz}^2 = \frac{k * T}{m} \quad (16)$$

v_{mx}^2 ist aber andererseits definitionsgemäß:

$$v_{mx}^2 = \frac{v_{x1}^2 * n_1 + v_{x2}^2 * n_2 + v_{x3}^2 * n_3 + \dots}{N} \quad (17)$$

Hierin ist n_1, n_2, n_3, \dots die Zahl der Teilchen mit der Geschwindigkeit $v_{x1}, v_{x2}, v_{x3}, \dots$ in x-Richtung und N die Gesamtzahl der Teilchen. Die verschiedenen n -Werte lassen sich aus der Wahrscheinlichkeit $f(v_x) * \Delta v_x$, mit der v_x auftritt, und der Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen nach

$$n = N * f(v_x) * \Delta v_x \quad (18)$$

berechnen. Gleichung (18) jeweils für die verschiedenen Geschwindigkeiten in Gleichung (17) eingesetzt liefert:

$$v_{mx}^2 = v_{x1}^2 * f(v_{x1}) * \Delta v_{x1} + v_{x2}^2 * f(v_{x2}) * \Delta v_{x2} + v_{x3}^2 * f(v_{x3}) * \Delta v_{x3} + \dots$$

Der Übergang von der Summe zum Integral ergibt:

$$v_{mx}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 * f(v_x) * dv_x.$$

Die Grenzen des Integrals bestimmen sich daraus, dass Teilchen mit beliebigen Geschwindigkeiten auftreten können. Die Berechnung des Integrals unter Benutzung der Gleichungen (10) und (13) gestaltet sich recht schwierig [2]. Wir wollen daher nur das Ergebnis angeben:

$$v_{mx}^2 = \frac{1}{2 * \gamma_1} \quad (19)$$

Aus Gleichung (19) folgt mit Gleichung (16):

$$\gamma_1 = \frac{m}{2 * k * T} \quad (20)$$

Aus ähnlichen Überlegungen für die y- und z-Richtung ergibt sich:

$$\gamma_2 = \gamma_3 = \frac{m}{2 * k * T} \quad (21).$$

Die Gleichungen (10), (11) und (12) gehen daher unter Berücksichtigung der Gleichungen (13), (14), (15) und (21) über in:

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{1/2} * \exp\left(\frac{-m * v_x^2}{2 * k * T} \right) \quad (22)$$

$$f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{1/2} * \exp\left(\frac{-m * v_y^2}{2 * k * T} \right) \quad (23)$$

$$f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{1/2} * \exp\left(\frac{-m * v_z^2}{2 * k * T} \right) \quad (24)$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit, Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $\Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z$ zu finden, errechnet sich also nach Gleichung (4) zu:

$$\begin{aligned} W_{xyz} &= \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{3/2} * \exp\left(\frac{-m * (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2 * k * T} \right) * \Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{3/2} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * \Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z. \quad (25) \end{aligned}$$

Die Zahl der Teilchen n' im Geschwindigkeitskästchen $\Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z$ beträgt dann, wenn N die Gesamtzahl der Teilchen ist:

$$n' = N * W_{xyz}$$

oder

$$n' = N * \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{3/2} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * \Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z. \quad (26)$$

Gemessen werden nur Geschwindigkeitsbeträge. Es interessiert daher der Anteil der Teilchen Δn , die im Intervall v und $v + \Delta v$ anzutreffen sind. Aus der Abb. 1 folgt unter Berücksichtigung der z-Richtung:

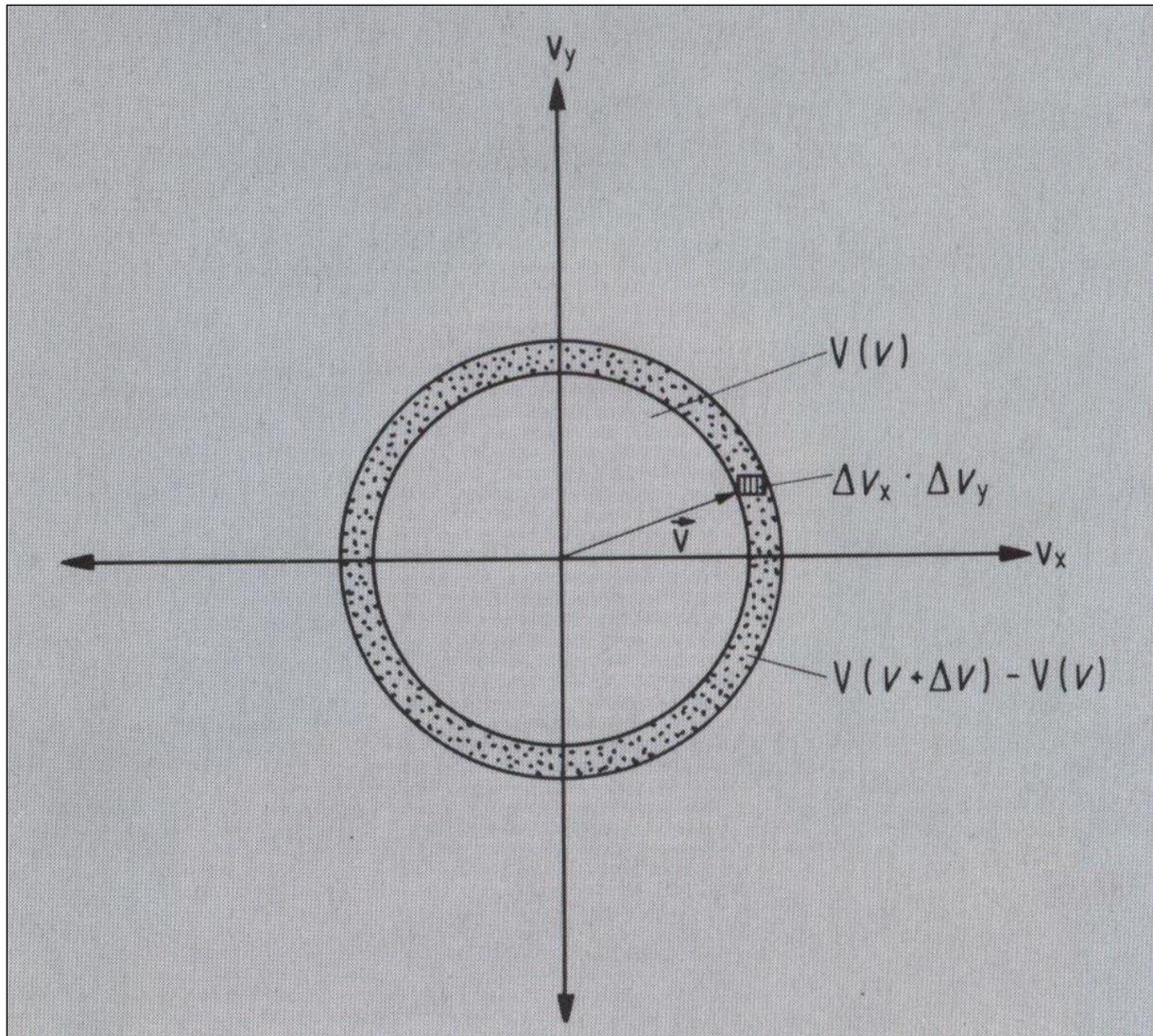


Abb.1: Geschwindigkeitsraum

$$\Delta n = n' * \frac{V(v + \Delta v) - V(v)}{\Delta v_x * \Delta v_y * \Delta v_z} \quad (27)$$

V bezeichnet darin den Geschwindigkeitsraum. Für den Zähler von Gleichung (27) findet man näherungsweise:

$$V(v + \Delta v) - V(v) = \frac{4}{3} \pi * (v + \Delta v)^3 - \frac{4}{3} \pi * v^3 \approx 4\pi * v^2 * \Delta v \quad (28)$$

wenn man die Faktoren mit höheren Potenzen von Δv vernachlässigt, was erlaubt ist, wenn man Δv möglichst klein wählt. Setzt man die Gleichungen (28) und (26) in Gleichung (27) ein, so erhält man:

$$\Delta n = N * \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * 4\pi * v^2 * \Delta v . (29)$$

Da andererseits

$$\Delta n = N * F(v) * \Delta v,$$

ist, erhält man folglich für den in Gleichung (6) gesuchten Proportionalitätsfaktor F(v):

$$\begin{aligned} F(v) &= \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * 4\pi * v^2 \\ &= 4 * \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{m}{2 * k * T} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * v^2 \\ &= 4 * \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} * \frac{v^2}{a^3} * \exp\left(\frac{-v^2}{a^2} \right), (30) \end{aligned}$$

worin zur Vereinfachung für die nachfolgenden Überlegungen in Kapitel 4.3 und 4.4

$$a = \left(\frac{2 * k * T}{m} \right)^{1/2}$$

gesetzt wurde. Die Funktion F(v) gibt an, welcher Anteil Δn der insgesamt vorhandenen Teilchen N Geschwindigkeiten im Bereich v und v + Δv besitzt. Man erkennt, dass sich die Teilchen nicht gleichmäßig auf alle Geschwindigkeiten verteilen, da die Verteilungsfunktion ihrerseits von v abhängt. Stellt man sie mit Hilfe von Excel für verschiedene Temperaturen graphisch dar, so bekommt man die Kurve in Abb. 2.

Zwei Besonderheiten fallen bei steigender Temperatur am Kurvenverlauf auf:

- 1) Das Maximum der Kurve verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Geschwindigkeiten. Die kinetische Energie der einzelnen Teilchen nimmt zu, wie auch schon in Kapitel 3.3 erläutert wurde.
- 2) Die Kurve verläuft insgesamt flacher. Die Anzahl der Teilchen mit höheren Geschwindigkeiten wird prozentual größer. Die mittlere kinetische Energie aller Teilchen steigt also ebenfalls.

Eine genaue Überprüfung des Kurvenverlaufes ist mit schulischen Mitteln nicht möglich. Sie wurde 1955 zum ersten Mal von Miller und Kusch mit Thalliumatomen durchgeführt.

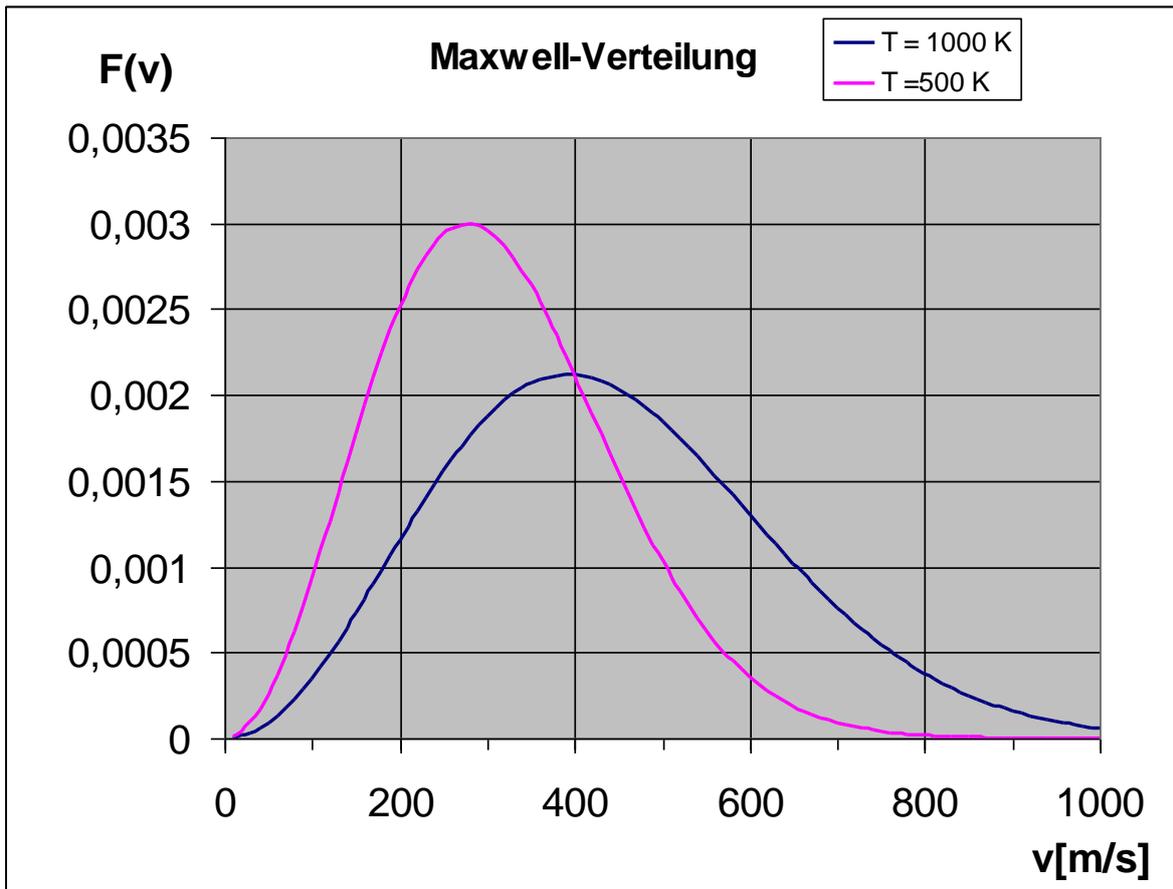


Abb. 2: Maxwell'sche Verteilung für verschiedene Temperaturen

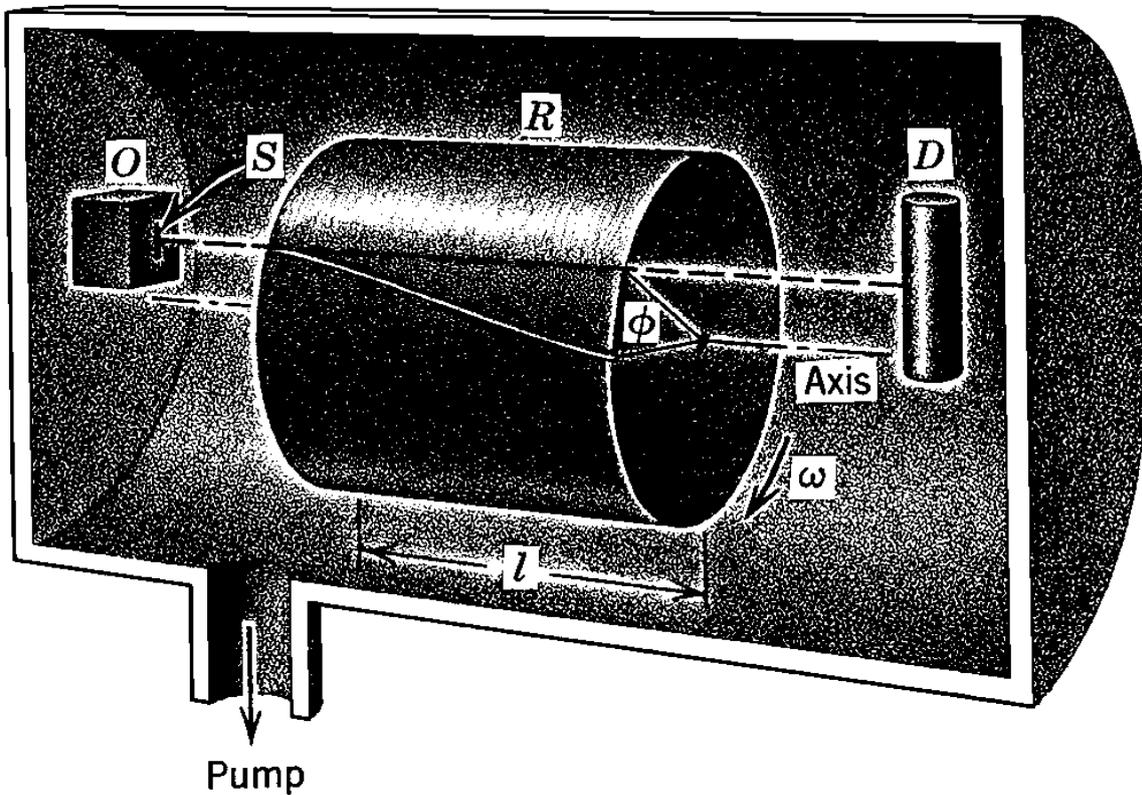


Abb. 3: Versuchsaufbau von Miller und Kusch³⁾

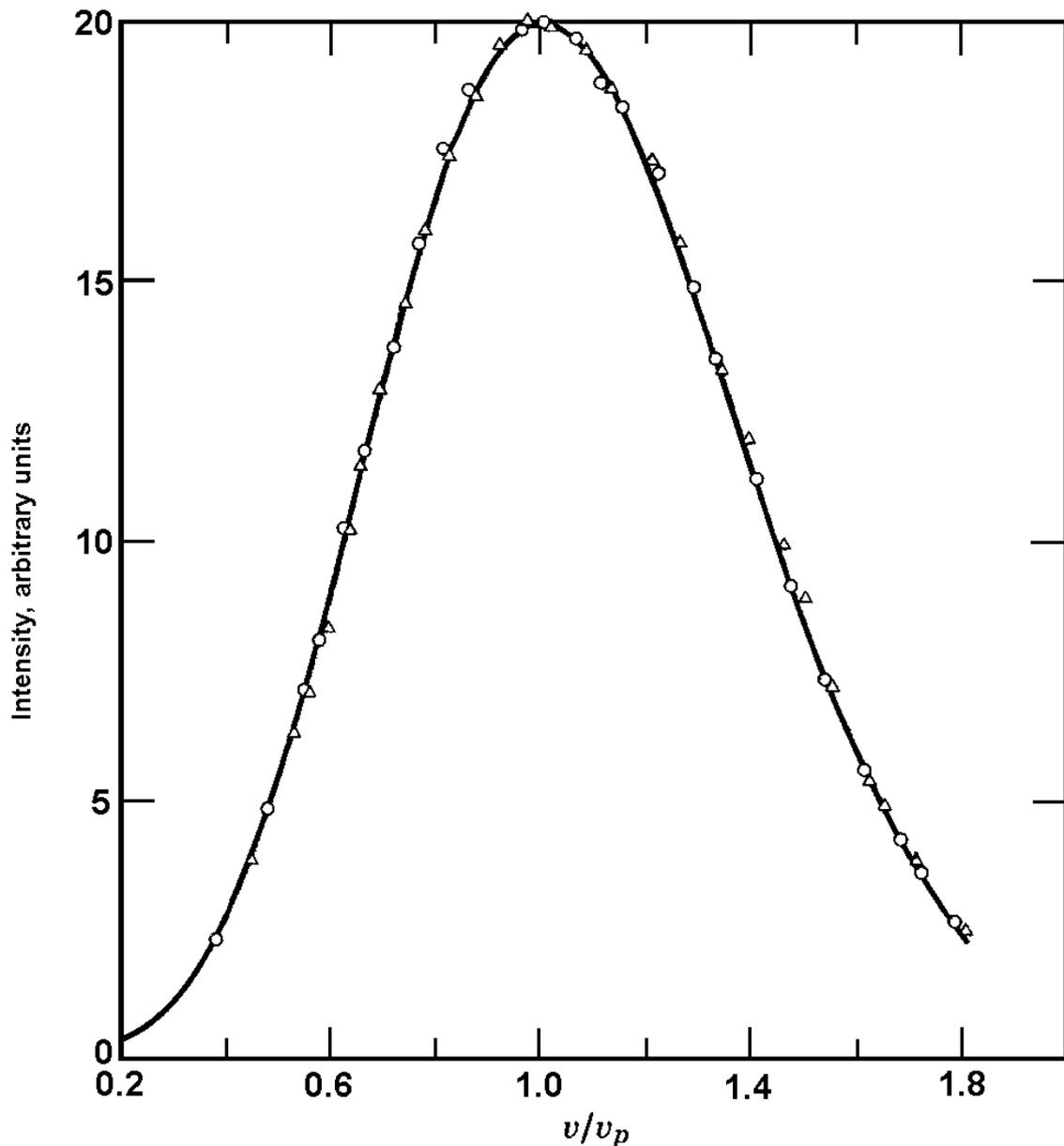


Abb. 4: Ergebniskurve von Miller und Kusch

Abb. 3 zeigt den von ihnen verwendeten Versuchsaufbau. Im Ofen O wird Thalliumdampf mit Temperaturen um 900 K erzeugt. Er verlässt ihn bei S in einem feinen Strahl. Im Zylinder R befinden sich feine Rillen. Bei passender Geschwindigkeit eines Thalliumatoms läuft es bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit ω des Zylinders exakt eine solche Rille entlang und wird vom Detektor D registriert. Anderenfalls wird es an den Rändern der Rillen verschluckt. Mit Hilfe des Drehwinkels Φ des Zylinders während des Fluges erhält man für die Geschwindigkeit eines Teilchens

$$v = l * \frac{\omega}{\Phi}$$

mit l als Länge des Zylinders.

Ihre Ergebnisse stimmen sehr gut mit folgender Geschwindigkeitsverteilung (s. Abb. 4) [5] überein.

$$F(v) = 4 * \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} * \frac{v^3}{a^3} * \exp\left(\frac{-v^2}{a^2}\right). \quad (31)$$

Diese Funktion unterscheidet sich um den Faktor v von der von Maxwell abgeleiteten. Miller und Kusch erklären diese Diskrepanz damit, dass im Strahl eine etwas andere Verteilung der Geschwindigkeiten herrsche als im Ofen. Atome mit höherer Geschwindigkeit verlassen den Ofen mit größerer Wahrscheinlichkeit als Teilchen mit kleinerer Geschwindigkeit. Für sie ist die Häufigkeit, mit der sie das Loch treffen, größer. Da die Trefferquote proportional zu v ist, ergibt sich insgesamt die Verteilung in Gleichung (31).

Für die Schule hat die Firma Phywe ein Modell entwickelt, mit dem sich der Kurvenverlauf qualitativ demonstrieren lässt.

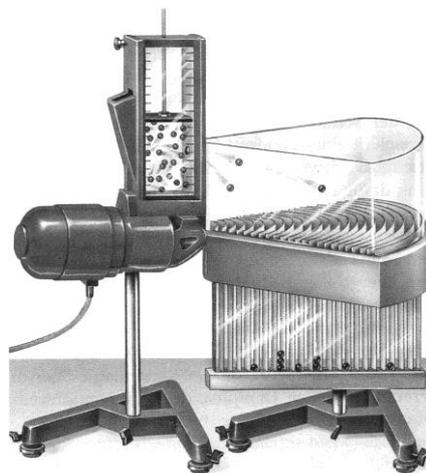


Abb.5: Modellversuch von Phywe

Abb.5 zeigt dieses Modell. Über einen Motor werden in einer flachen Kammer kleine Kugeln durch eine Rüttelplatte in heftige Bewegungen versetzt. Sie heben dabei einen Stempel hoch. Übersteigt der Stempel eine gewisse Höhe, so gibt er in der Seitenwand eine Lochblende frei. Durch sie können Teilchen mit einer Geschwindigkeit in horizontaler Richtung die Kammer verlassen. Vor die Blende wird eine Filterkammer mit Ringsektoren gesetzt. Damit während des Versuches ständig gleiche Bedingungen herrschen, müssen laufend so viele Kugeln nachgefüllt werden, wie Kugeln die Kammer durch die Blende verlassen. Die Kugeln, die in die einzelnen Sektoren fallen, sammeln sich in einer darunter befindlichen entsprechend unterteilten Flachkammer und können danach gezählt werden. Da die einzelnen austretenden Kugeln einen horizontalen Wurf ausführen, kann man ihre Geschwindigkeit aus ihrer Wurfweite nach den Gesetzen des horizontalen Wurfes gemäß der Gleichung

$$v = w * \sqrt{\frac{g}{2 * h}}$$

errechnen. Darin sind w die Wurfweite einer einzelnen Kugeln und h ihre feste Fallhöhe $h = 0,08$ m. Man erhält damit die Kurve in Abb.6. Die einzelnen Messpunkte, als Dreiecke eingezeichnet, liegen recht gut auf der theoretischen, durchgezogenen Linie gemäß der Maxwell'schen Verteilung nach Abb. 2. Die Messwerte stellen die Summe aus mehreren Versuchsreihen dar, wobei insgesamt $N_0 = 1340$ Kugeln registriert wurden.

Es bleibt die Frage, welche Geschwindigkeit die Teilchen im Mittel haben und was die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist. Diesen Fragen wollen wir uns in den nächsten Kapiteln zuwenden, um damit das Ergebnis von Stern deuten zu können.

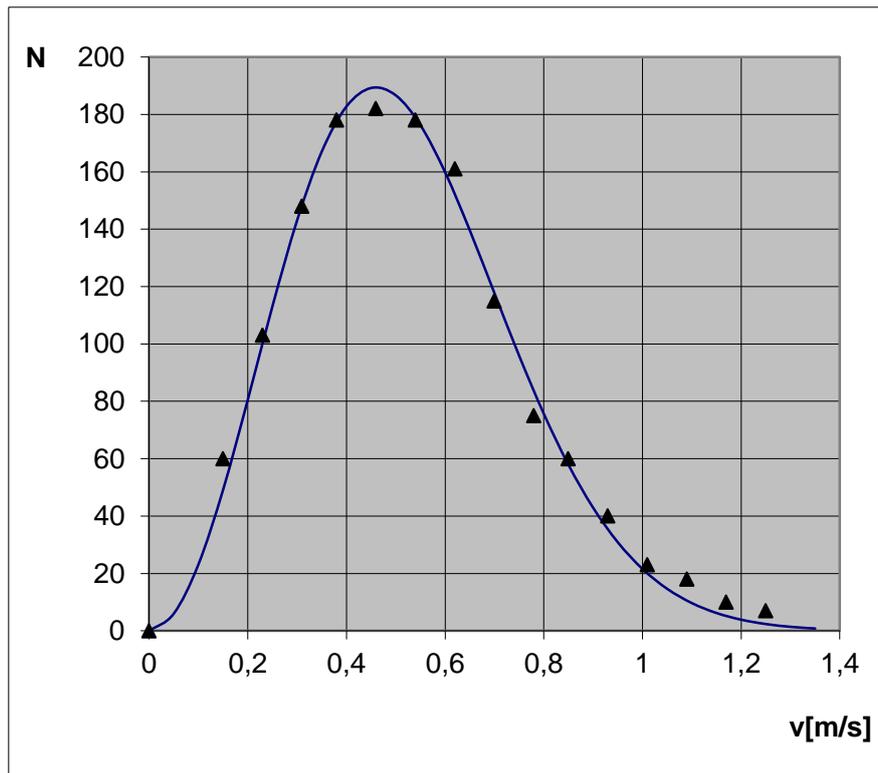


Abb.6: Ergebniskurve des Modellversuches

4.3 Mittlere Geschwindigkeit

Für die mittlere Geschwindigkeit v_m gilt definitionsgemäß:

$$v_m = \frac{v_1 * \Delta n_1 + v_2 * \Delta n_2 + v_3 * \Delta n_3}{N} . (1)$$

Hierin ist $\Delta n_1, \Delta n_2, \Delta n_3...$ die Zahl der Teilchen mit der Geschwindigkeit $v_1, v_2, v_3 ...$ und N die Gesamtzahl der Teilchen. Für die einzelnen Δn ergibt sich jeweils nach den Überlegungen in Kapitel 4.2

$$\Delta n = N * F(v) * \Delta v . (2)$$

Setzt man Gleichung (2) für die einzelnen Geschwindigkeiten in Gleichung (1) und geht von der Summe zum Integral über, so ergibt sich:

$$v_m = \int_0^{\infty} v * F(v) * dv.$$

Die Grenzen des Integrals bestimmen sich daraus, dass der Betrag der Geschwindigkeit Werte von 0 bis ∞ annehmen kann. Mit $F(v)$ aus Kapitel 4.2 erhält man so

$$v_m = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi * k * T} \right)^{\frac{3}{2}} * \exp\left(\frac{-m * v^2}{2 * k * T} \right) * 4\pi * v^3 * dv.$$

Die Auswertung des Integrals gestaltet sich mathematisch recht schwierig [1]. Wir wollen daher nur das Ergebnis mitteilen. Es lautet:

$$v_m = \sqrt{\left(\frac{8 * k * T}{\pi * m} \right)}.$$

Die vereinfachte Grundgleichung der Gaskinetik liefert für v_{me} (s. Kapitel 3.3).

$$v_{me} = \sqrt{\left(\frac{3 * k * T}{m} \right)} = 1,08 * v_m.$$

Setzt man die Werte des Versuches von Stern [1] mit Ag-Atomen in diese Gleichungen ein, so erhält man mit

$$T = 2300 \text{ K}$$

$$m = 107,9 * 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 1,38 * 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$v_m = 670 \text{ m/s}$$

und

$$v_{me} = 727 \text{ m/s}.$$

Stern erhielt bei seinen Messungen einen Mittelwert von

$$v = 675 \text{ m/s}.$$

Die nach der exakten Theorie erhaltenen Werte für v_m liegen damit in der Tat um knapp 10% unter den Werten der vereinfachten Theorie (s. Kapitel 3.3) und stimmen mit den Messwerten von Stern [1] sehr gut überein.

4.4 Wahrscheinliche Geschwindigkeit

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist die, die am häufigsten auftritt. Sie entspricht dem Maximum der Verteilungsfunktion $F(v)$ (s. Kapitel 4.2 Gleichung (30)). Um sie zu erhalten, muss man zunächst die erste Ableitung dieser Funktion bilden und diese gleich null setzen. Sie lautet:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 8 * \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} * \frac{v_w}{a^3} * \exp\left(\frac{-v_w^2}{a^2}\right) * \left(1 - \frac{v_w^2}{a^2}\right) = 0. \quad (1)$$

Dieser Ausdruck kann nur null sein, wenn der Faktor in der dritten Klammer null ist. Somit gilt:

$$v_w = a = \left(\frac{2 * k * T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Für die Thalliumatome aus dem Versuch von Miller und Kusch betragen sie mit

$$T_1 = 870 \text{ K}$$

bzw.

$$T_2 = 944 \text{ K}$$

$$v_{w1} = \left(\frac{2 * 1,38 * 10^{-23} \text{ J/K} * 870 \text{ K}}{204,4 * 1,66 * 10^{-27} \text{ kg}}\right)^{\frac{1}{2}} = 265 \text{ m/s}$$

$$v_{w2} = 276 \text{ m/s.}$$

Gemessen haben Miller und Kusch [3] aber

$$v_{w1} = 376 \text{ m/s.}$$

$$v_{w2} = 395 \text{ m/s.}$$

Für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment habe ich keine Erklärung gefunden. Allerdings deutet alles auf einen systematischen Fehler im Versuch von Miller und Kusch hin, da in beiden Verteilungen (30) und (31) die Lage der Maxima übereinstimmt (s. Kapitel 4.2).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass man für die Gasteilchen offensichtlich zwischen drei verschiedene Geschwindigkeiten unterscheiden muss:

1. der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_w
2. der mittleren Geschwindigkeit v_m und
3. der Wurzel des mittleren Geschwindigkeitsquadrates.

Wie kommt es dazu? Die wahrscheinlichste und die mittlere Geschwindigkeit sind nicht identisch, da der Kurvenverlauf zu v_w nicht symmetrisch ist. (s. Kapitel 4.2). Die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat leitet sich dagegen aus der mittleren Energie eines Gasteilchens her. Zwischen diesen drei Geschwindigkeiten besteht folgender Zusammenhang

$$v_w < v_m < \sqrt{v_m^2},$$

da gilt:

$$v_m = \left(\frac{8}{2\pi}\right)^{1/2} * v_w = 1,129 * v_w$$

und

$$\sqrt{v_m^2} = \sqrt{\left(\frac{3}{2}\right)} * v_w = 1,225 * v_w.$$

5. Anwendungsbeispiele

5.1 Ausströmungsgesetz

Um die grundsätzlichen Überlegungen der Gaskinetik auch im schulischen Bereich im Real-Experiment demonstrieren zu können, bietet sich das Ausströmungsgesetz von Bunsen an. Die Idee zu diesem Experiment findet man in [4].

Versuch: Ausströmungsgesetz von Bunsen

Geräte:

1 leichtgängiger Kolbenprober mit Hahn

1 Stativ

1 Klemme

1 Stoppuhr

1 3 cm langes Glasrohr Φ etwa 1 cm

1 kleines Stück Gummischlauch, passend zum Ansaugrohr des Kolbenprobers und zum Glasrohr

1 kleines Stück Alufolie

etwas Kleber

1 sehr dünne Nähnadel

verschieden Gase

evtl. eine Gasmolwaage

Aufbau:

Den Aufbau zeigt Abb. 1.

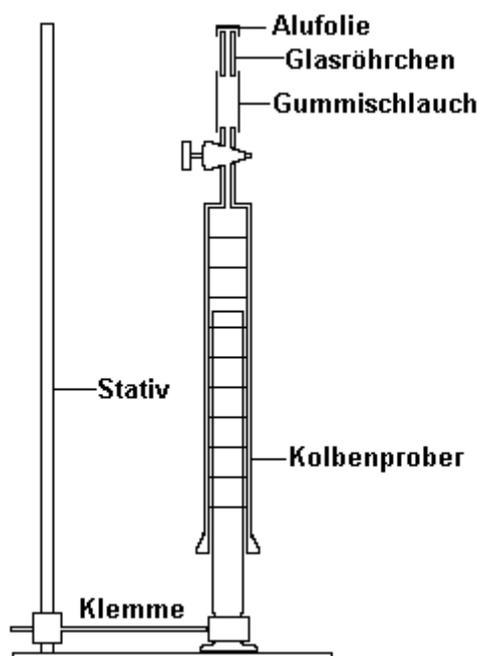


Abb.1: Versuchsaufbau

Durchführung:

Zunächst verklebt man das eine Ende des Glasrohres mit der Alufolie. In die Folie sticht man mit der Nadelspitze ein sehr feines Loch. Das Loch sollte nur so groß sein, dass 60 ml Luft in

ca. 25 s ausströmen. Man füllt nun den Kolbenprober mit ca. 100 ml Gas, verschließt den Hahn und spannt den Prober ins Stativ ein (s. Abb. 1). Dann setzt man das Schlauchstück mit der Düse auf, nimmt die Stoppuhr in die linke Hand und öffnet den Hahn. Wenn das Gas bis zur 80 ml Marke ausgetreten ist, startet man die Uhr und stoppt sie, wenn der Kolben die 20 ml Marke erreicht. Man führt den Versuch mit Wasserstoff, Stadtgas, Stickstoff, Luft, Sauerstoff und Kohlendioxid durch. Zur Kontrolle sollte man für Stadtgas und Luft noch die Molmasse ermitteln mit einer Gasmolwaage oder einer Gaswägekugel. Die Molmassen der anderen Gase kann man einem Chemiebuch entnehmen.

Ergebnisse:

Man erhält Tabelle 1, wobei die Werte für t_A Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen sind. Trägt man in einem Diagramm t_A gegen die Wurzel aus der Molmasse M auf, so erhält man die Kurve in Abb. 2. Man erkennt, dass die Ausströmzeiten sich proportional zur Wurzel aus der Molmasse der Gase verhalten. Bildet man für die Messpaare den Quotienten aus der Ausströmzeit t_A und der Wurzel der Molmasse, so erhält man Spalte 4 der Tabelle. Die Werte schwanken um eine Konstante, eine weitere Bestätigung für den proportionalen Zusammenhang zwischen der Ausströmzeit und der Wurzel der Molmasse

| Gas | M [kg/mol] | t_A [s] | c [$s \cdot \sqrt{(\text{mol})/\sqrt{(\text{kg})}}$] |
|---|------------|-----------|--|
| Wasserstoff H ₂ | 0,002 | 7,3 | 163,2 |
| Methangas CH ₄ | 0,016 | 20,5 | 162,1 |
| Stickstoff N ₂ | 0,028 | 25,2 | 150,6 |
| Luft (N ₂ /O ₂ 4:1) | 0,029 | 25,7 | 150,9 |
| Sauerstoff O ₂ | 0,032 | 27,3 | 152,6 |
| Kohlendioxid CO ₂ | 0,044 | 33,9 | 161,6 |

Tabelle 1: Ergebnisse des Ausströmungsversuches

Theorie:

Wie lässt sich dieses Ergebnis mit gaskinetischen Überlegungen erklären? Nach Maxwell sind alle drei Raumrichtungen gleich gewichtig. Außerdem spielt die Orientierung der Bewegung keine Rolle (s. Kapitel 4.2). Daher fliegen zu jeder Zeit $1/6$ der insgesamt vorhandenen Gasmoleküle N in Richtung auf die Wand, die im Versuch mit der Austrittsdüse verschlossen ist. Der Faktor ist allerdings nur dann genau $1/6$, wenn man von einem würfelförmigen Gefäß ausgeht. Aber auch für den Kolbenprober ergibt sich ein konstanter Faktor und das ist für die folgenden Überlegungen entscheidend. Von den Teilchen, die in Richtung Wand fliegen, erreichen in der Zeit Δt

$$N' = \frac{1}{6} * N * \frac{V'}{V} \quad (1)$$

diese Wand, wobei für V' gilt: (s. Kapitel 3.3)

$$V' = A * v_m * \Delta t.$$

Hierin bedeuten:

A: Querschnitt des Kolbenprobers

v_m : mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen
 V : gesamtes Gasvolumen.

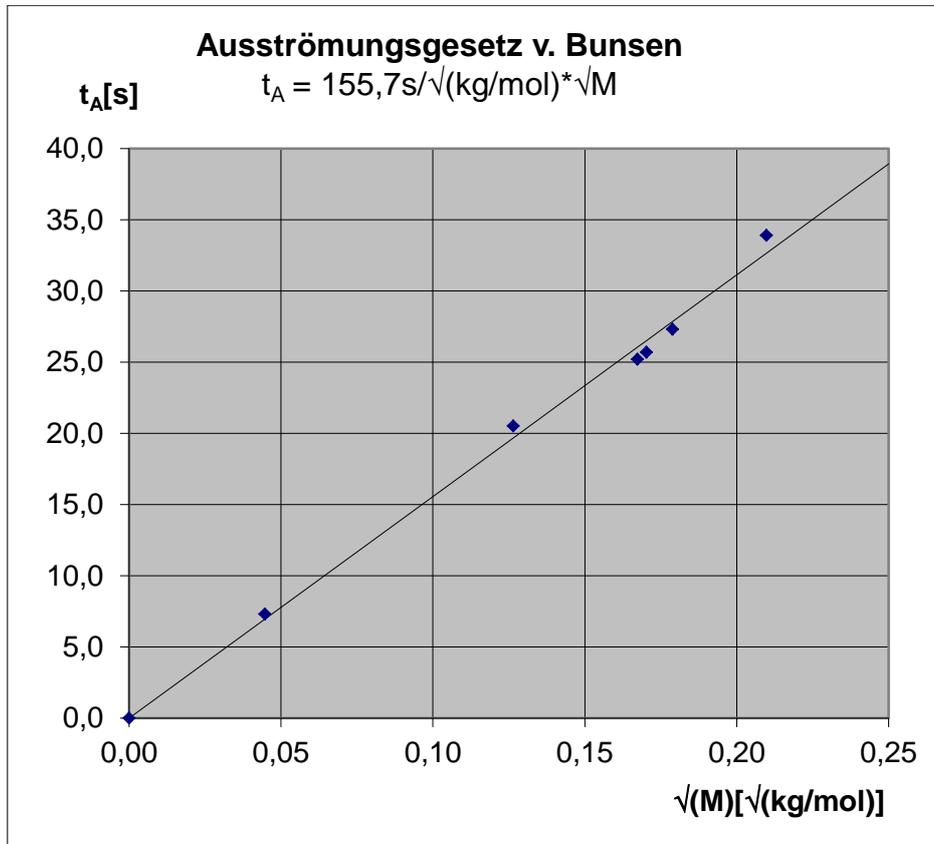


Abb.2: Ergebnisse des Ausströmungsversuches

Austreten können nur die Gasteilchen N'' , die das Loch der Austrittsdüse treffen. Für sie gilt mit A_1 als Querschnitt des Loches:

$$N'' = N' * \frac{A_1}{A} = \frac{1}{6} * N * v_m * \Delta t * \frac{A_1}{V}.$$

Wenn alles Gas ausgeströmt ist, so ist $N'' = N$, $V = V_0$ und $\Delta t = t_A$ mit t_A als Ausströmzeit. Es folgt daher:

$$t_A = \frac{6 * V_0}{A_1 * v_m} \cdot (2)$$

Nach den Überlegungen aus Kapitel 4.3 gilt für v_m :

$$v_m = \sqrt{\left(\frac{8 * k * T}{\pi * m}\right)} \cdot (3)$$

Andererseits ist:

$$m = \frac{M}{N_A} \quad (4)$$

mit N_A als Avogadrokonstante. Setzt man die Gleichungen (3) und (4) in Gleichung (2) ein, so erhält man:

$$t_A = \frac{6 * V_0 * \sqrt{\pi * M}}{A_1 * \sqrt{8 * N_A * k * T}} = c * \sqrt{M} \quad (5)$$

da alle Größen außer der Molmasse während des Versuches konstant gehalten werden. Nach der Theorie müssten folglich die Ausströmzeiten proportional zur Wurzel aus der Molmasse sein, was sich im Versuch bestätigt hat.

Um den Proportionalitätsfaktor zu überprüfen, errechnet man mit ihm den Durchmesser des Loches. Zur Kontrolle misst man mit einer Schiebelehre den Durchmesser der verwendeten Nähnadelspitze. Für die Querschnittsfläche A_1 ergibt sich zunächst:

$$A_1 = \frac{6 * V_0 * \sqrt{\pi}}{c * \sqrt{8 * R * T}}$$

mit R als allgemeiner Gaskonstante. Für sie gilt:

$$R = k * N_A.$$

Die einzelnen Größen haben folgende Werte (s. Abb. 2)

$$V_0 = 60 \text{ ml} = 6 * 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$c = 155,7 \text{ s} * \sqrt{\text{mol}} / \sqrt{\text{kg}}$$

$$R = 8,31 \text{ J} / (\text{K} * \text{mol})$$

$$T = 293 \text{ K}$$

Daraus ergibt sich für A_1

$$A_1 = 2,94 * 10^{-8} \text{ m}^2$$

oder für den Durchmesser d der Nadelspitze

$$d = 2 * \sqrt{\frac{A_1}{\pi}} = 1,94 * 10^{-4} \text{ m} = 0,194 \text{ mm}.$$

Mit der Schiebelehre erhält man für die Spitzen feiner Nähnadeln Durchmesser zwischen ca. 0,2 mm und 0,3 mm, wobei eine genaue Kontrolle sehr schwierig ist, da man nicht weiß,

wie tief man die Nadel in die Alufolie gestoßen hat. Theorie und Experiment stimmen also im Rahmen der Messgenauigkeit durchaus zufriedenstellend überein.

Interessant ist noch der Einfluss des Druckes auf die Ausströmzeit. Laut Gleichung (5) sollte t_A unabhängig vom Druck sein. Wie kommt das? Will man den Druck des Gases erhöhen, wobei man das Volumen V_0 konstant hält, so gelingt dies bei konstanter Temperatur nur, indem man die Anzahl der Gasteilchen erhöht. Ihre Dichte steigt und damit die Trefferquote auf das Loch der Austrittsdüse. Es treten in der gleichen Zeit mehr Gasteilchen aus, so dass die Ausströmzeit insgesamt gleich bleibt. Erhöht man dagegen den Druck, wobei man die Stoffmenge des Gases beibehält, so sinkt das Volumen und damit nach Gleichung (5) die Ausströmzeit. Durch den höheren Druck bei gleicher Stoffmenge steigen die Teilchendichte und damit die Trefferquote auf das Loch der Austrittsdüse. Es treten mehr Teilchen pro s aus. Die Ausströmzeit sinkt. Der Druck hat somit nur einen indirekten Einfluss auf die Ausströmzeit und taucht folgerichtig in Gleichung (5) nicht auf.

5.2 Stirlingmotor

5.2.1 Grundsätzliches



Abb.1: Aufhängung des Verdränger- und Arbeitskolbens

Ausgenutzt werden die Gasgesetze im Heißluftmotor. Er wurde im Jahre 1816 dem schottischen Pfarrer Robert Stirling patentiert. Er war wesentlich sicherer als die damals üblichen Dampfmaschinen, die zuweilen explodierten und dabei immer wieder Arbeiter töteten oder schwer verletzten. Da der Stirlingmotor, wie er nach seinem Erfinder auch genannt wird, nicht sehr leistungsstark ist, wird er heute nur noch wenig eingesetzt, etwa in U-Booten oder

in Kühlern von Kryoanlagen und Hochleistungsinfrarotnachtsichtgeräten. Neueste Entwicklungen nutzen ihn zum Antrieb von Stromgeneratoren mit Sonnenenergie als Wärmequelle. Der Stirlingmotor besitzt ein oder zwei miteinander verbundene Zylinder mit zwei Kolben, einem Arbeitskolben und einem Verdrängerkolben (s. Abb.1 und 2). Beide bewegen sich um etwa 90° phasenverschoben, technisch realisiert durch zwei Exzentrerscheiben, deren Anschlussstifte um ca. 90° verdreht sind. Dabei ist der Verdrängerkolben mit einem Nylonfaden an einer der beiden Scheiben aufgehängt, während der Arbeitskolben über eine starre Verbindung an der anderen Scheibe befestigt ist. Damit er sich frei bewegen kann, ist der Arbeitszylinder über einen Gummischlauch flexibel mit dem Heißluftzylinder verbunden (s. Abb. 1)



Abb.2: Takte eines Stirlingmotors

5.2.2 Experiment

Abb.2 zeigt die vier Takte des Modell-Stirlingmotors der Firma Elwe. Zum Heizen dient eine Spannungsquelle mit $U = 12 \text{ V}$. Alternativ kann man auch zwei Teelichter unter die Bodenplatte stellen, die als Heizquelle dient. Das Kältereservoir bildet die geschwärzte Deckplatte des Zylinders.

In **Takt I** (s. Abb.2, links oben) gibt die Heizung Wärme an die Luft im unteren Teil des Zylinders ab, die sich bei der Temperatur T_H ausdehnt und den Arbeitskolben nach oben drückt. Der blau-rot gestreifte Verdrängerkolben kühlt sich und die Luft derweil am Kältereservoir ab und hält somit die Temperatur konstant.

In **Takt II** (s. Abb.2, rechts oben) bewegt sich der Verdrängerkolben nach unten. Er nimmt Wärme von der heißen Luft auf, die sich dadurch auf T_T abkühlt. Der Arbeitskolben verharrt an seinem höchsten Punkt.

In **Takt III** (s. Abb.2, links unten) komprimiert der Arbeitskolben bei der Temperatur T_T die Luft im oberen Teil des Zylinders. Das Kühlreservoir führt die dabei produzierte Wärme an die Umgebung ab. Der Verdrängerkolben heizt sich währenddessen durch die Luft und die Wärmequelle weiter auf.

In **Takt IV** (s. Abb.2, rechts unten) bewegt sich der Verdrängerkolben nach oben und gibt seine Wärme an die abgekühlte Luft im Zylinder ab, die sich daraufhin auf T_H erwärmt. Der Arbeitskolben bleibt in seiner tiefsten Position stehen.

5.2.3 Theorie

Der Stirlingmotor durchläuft einen Zyklus mit vier Takten: (s. Abb. 1)

- Takt I: isotherme Expansion
- Takt II: isochore Abkühlung
- Takt III: isotherme Kompression
- Takt IV: isochore Erwärmung.

Durch die Expansion des Gases wird in Takt I eine mechanische Arbeit W_I verrichtet. Die dazu benötigte Wärme Q_I wird der Umgebung entzogen. Es gilt nach Kapitel 3.4.1:

$$W_I = Q_I = n * R * T_H * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

wobei T_H die Temperatur des Wärmereservoirs ist. Der Druck sinkt dabei auf

$$p_2 = p_1 * \frac{V_1}{V_2}.$$

In Takt II wird in einem isochoren Prozess Wärme Q_{II} an die Umgebung abgegeben. Für sie gilt nach Kapitel 3.4.3:

$$Q_{II} = c_V * n * \Delta T.$$

mit

$$\Delta T = T_H - T_T.$$

Darin ist T_T die Temperatur des Kältereservoirs. Der Druck sinkt dabei auf

$$p_3 = p_2 * \frac{T_T}{T_H}.$$

Durch die Kompression in Takt III wird am Gas die Arbeit W_{III} verrichtet. Es erwärmt sich. Die Wärme Q_{III} wird jedoch sofort an die Umgebung abgeführt. Es gilt:

$$W_{III} = Q_{III} = n * R * T_T * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

wobei T_T die Temperatur des Kältereservoirs ist. Der Druck steigt dabei auf

$$p_4 = p_3 * \frac{V_2}{V_1}.$$

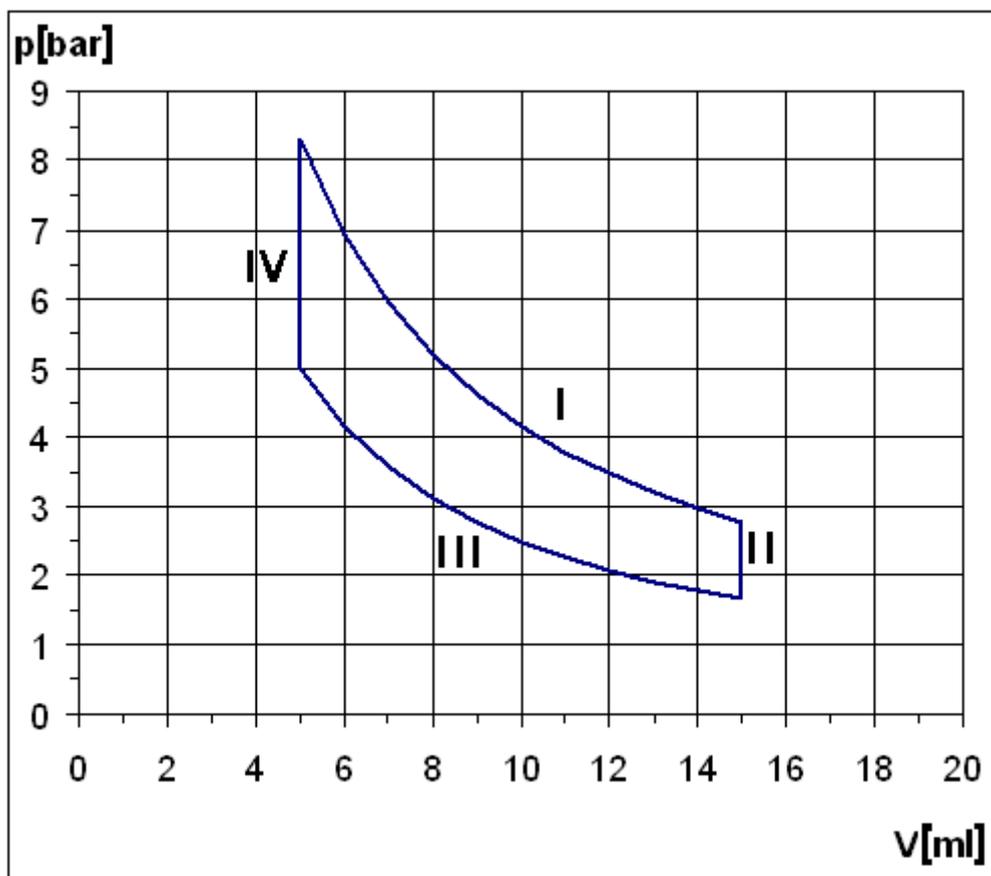


Abb.1: Zyklus des Stirlingmotors

Im vierten Takt nimmt das Gas in einem isochoren Vorgang die Wärme Q_{IV} aus der Umgebung auf. Für sie gilt nach Kapitel 3.4.3:

$$Q_{IV} = c_V * n * \Delta T$$

mit

$$\Delta T = T_H - T_T.$$

Sie entspricht somit der in Takt II an die Umgebung abgegebenen Wärme Q_{II} . Der Druck steigt dabei auf

$$p_5 = p_4 * \frac{T_H}{T_T}$$

und erreicht dabei wieder den Anfangswert p_1 der Periode. Der Kreislauf hat sich geschlossen.

Insgesamt wird in einem Zyklus die mechanische Nutzarbeit W_{nutz} gewonnen:

$$W_{\text{nutz}} = W_I - W_{II} = n * R * (T_H - T_T) * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Der maximale Wirkungsgrad η des Motors beträgt mit W_{auf} als insgesamt aufgewendeter Energie

$$\eta = \frac{W_{\text{nutz}}}{W_{\text{auf}}} = \frac{W_I - W_{II}}{W_I} = \frac{T_H - T_T}{T_H} = 1 - \frac{T_T}{T_H}.$$

Dabei muss W_I in Form von Wärme dem Motor zur Verfügung gestellt werden. Die Energie W_{III} wird als nutzlose Abwärme abgeführt. Der Wirkungsgrad kann verbessert werden, indem man T_H erhöht oder T_T bis zum absoluten Nullpunkt absenkt. Reale Stirlingmotoren erreichen diesen maximalen Wirkungsgrad η natürlich nicht, da in ihnen durch Reibung ein Teil der Nutzarbeit in Wärme umgewandelt wird. Bei einigen technischen Stirlingmotoren hat man etwa 50% des maximal möglichen Wertes erzielt.

Bei einem idealen Stirlingmotor würde außerdem keine Entropie mit der Umgebung ausgetauscht. Die Entropien in den Takten II und IV heben sich auf, da in Takt II genauso viel Wärme an die Umgebung abgegeben wie in Takt IV aufgenommen wird. Für die Takte I und III gilt mit S als Entropie:

$$S_I = \frac{Q_I}{T_H} = n * R * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

und

$$S_{III} = \frac{Q_I}{T_T} = n * R * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Beide sind zahlenmäßig identisch. Die Entropie S_I ist jedoch negativ, da der Umgebung Wärme entzogen wird, während sie in Takt III an die Umgebung abgeführt wird. Insgesamt ist die mit der Umgebung ausgetauschte Entropie ΔS

$$\Delta S = S_{III} - S_I = 0.$$

Beim realen Motor nimmt die Entropie insgesamt zu, da zusätzliche Wärme aufgrund der Reibung an die Umgebung abgegeben wird.

5.3 Wärmepumpe

5.3.1 Theorie

Betrieibt man einen Stirlingmotor oder einen anderen Motor als Wärmepumpe oder Kühlmaschine, so wird der Zyklus in umgekehrter Richtung durchlaufen, beginnend bei Phase III in Abb. 1 aus Kapitel 5.2.3. Beim tieferen Temperaturniveau wird der Umgebung Wärme entzogen und beim höheren Temperaturniveau an die Umgebung abgegeben. Dazu muss ein Motor Arbeit verrichten, denn Wärme strömt nie von alleine von tieferer zu höherer Temperatur. Man hat folgende Taktfolge:

- Takt I (Abb.1: III): isotherme Expansion
- Takt II (Abb.1: II): isochore Erwärmung
- Takt III (Abb.1: I): isotherme Kompression
- Takt IV (Abb.1: IV): isochore Abkühlung

Als Gütemaß der Maschine definiert man die so genannte Leistungsziffer LZ. Sie bezeichnet den Quotienten aus Nutzenergie E_{nutz} und insgesamt aufgewendeter Energie E_{auf} . Für die Wärmepumpe gilt:

$$LZ = \frac{W_{III}}{W_{III} - W_I} = \frac{T_H}{T_H - T_T},$$

Für eine Kühlmaschine erhält man:

$$LZ = \frac{W_I}{W_{III} - W_I} = \frac{T_T}{T_H - T_T}.$$

Im ersten Falle ist die Nutzenergie die insgesamt an den Raum abgeführte Wärme beim höheren Temperaturniveau, im zweiten die dem kälteren Wärmereservoir entzogene Wärme. In beiden Fällen muss ein Motor die Arbeit $W_{III} - W_I$ verrichten. Man kann die Leistungsziffern rein theoretisch steigern, indem man die Temperatur der beiden Wärmereservoirs einander annähert. Dann würde mit sehr geringem Arbeitsaufwand Wärme von einem kälteren Körper zu einem wärmeren gepumpt. Dadurch würden jedoch zugleich ihre Temperaturen immer mehr auseinanderdriften, was ihrerseits wiederum eine Verschlechterung der Leistungsziffer zur Folge hätte.

Für die Entropie gelten bei Kältemaschinen und Wärmepumpen vergleichbare Überlegungen wie beim Stirlingmotor. Nur kehren sich die Vorzeichen der beiden Entropiebeträge um, da

nun beim niedrigeren Temperaturniveau der Umgebung Wärme entzogen und beim höheren Temperaturniveau an die Umgebung abgeführt wird. Ihre Summe ergibt aber im Idealfall nach wie vor null, ist bei einer realen Maschine wegen der begrenzten Wirkungsgrade der beteiligten Motoren und Kraftwerke jedoch größer als null.

5.3.2 Beispiel

Zum Schluss möchte ich die Überlegungen an einem praktischen Beispiel erläutern. Moderne Wärmepumpen haben Leistungsziffern zwischen 2,5 und 4 bezogen auf eine Außentemperatur von 10°C und eine Vorlauftemperatur in der Heizung von 40°C.^{7),8)} Theoretisch möglich wäre unter diesen Bedingungen eine Leistungsziffer von

$$LZ = \frac{313 \text{ K}}{313 \text{ K} - 283 \text{ K}} = 10,4.$$

Eine reale Wärmepumpe erreicht also nur

$$P_1 = \frac{2,5}{10,4} * 100 \% = 24 \%$$

bzw.

$$P_2 = \frac{4}{10,4} * 100 \% = 38,5 \%$$

des maximal möglichen Wertes. Das liegt vor allem an den begrenzten Wirkungsgraden der beteiligten Komponenten. Heute gebräuchliche Wärmepumpen liefern somit kaum einen oder keinen Beitrag zur Minderung des globalen CO₂-Ausstoßes, da bei der Erzeugung des Stromes in einem Kohlekraftwerk pro Kilowattstunde etwa viermal so viel CO₂ freigesetzt wird wie bei der Verbrennung von Heizöl in einem modernen Brennwertkessel.⁹⁾ Für den bei uns üblichen Strommix aus 60% Kohlestrom und 40% CO₂-freiem Strom aus Atomkraftwerken und regenerativen Energiequellen muss die Leistungsziffer mindestens den Wert 2,4 übersteigen, um im laufenden Betrieb auf eine ausgeglichene CO₂-Bilanz zu kommen. Dabei bleibt allerdings der höhere Energieaufwand bei der Installation der Wärmepumpe unberücksichtigt.

Auch wirtschaftlich sind Wärmepumpen aus heutiger Sicht keine wirklich sinnvolle Alternative zur Ölheizung, wie das folgende Rechenbeispiel zeigt, dass auf einem realen Fall basiert. Dabei nehme ich an, dass der betroffene Haushalt 2200 l Heizöl im Jahr benötigt bei einem Preis von 70 Cent/l. Der Strom für die Wärmepumpe schlage mit sehr moderaten 0,18 Cent/kWh zu Buche. Damit ergeben sich bei einer Leistungsziffer zwischen 2,5 und 4 für eine Wärmepumpe mit Erdkollektoren folgende Werte:

Wärmepumpe:

Errichtungskosten: ca. 30000 €

Heizöl-Kosten: 0 €

Stromkosten: 990 – 1584 € pro Jahr je nach Leistungsziffer

Wartungskosten: ca. 250 € pro Jahr

Ölheizung:

Errichtungskosten: ca. 8000 €

Heizöl-Kosten: 1540 € pro Jahr

Stromkosten: ca. 50 € pro Jahr

Wartungskosten: ca. 120 € pro Jahr.

Damit spart man mit einer Wärmepumpe pro Jahr an Betriebskosten K maximal

$$K = 1540 \text{ €} + 50 \text{ €} + 120 \text{ €} - 990 \text{ €} - 250 \text{ €} = 470 \text{ €}.$$

Um die Mehrkosten in der Anschaffung amortisieren zu können, müsste die Wärmepumpenheizung im günstigsten Fall mindestens

$$z = \frac{30000 \text{ €} - 8000 \text{ €}}{470 \text{ €}} = 47 \text{ Jahre}$$

störungsfrei betrieben werden. Wärmepumpenheizungen haben aber nur eine ähnliche Lebenserwartung wie Ölheizungen, nämlich 12- 15 Jahre, wobei auch die Erdkollektoren nach 20 – 25 Jahren erneuert werden müssen. Im ungünstigsten Fall sind die laufenden Kosten bei der Wärmepumpenheizung sogar höher als bei einer herkömmlichen Ölheizung. Wärmepumpen rechnen sich daher weder ökologisch noch ökonomisch. Ökologisch sinnvoll werden sie erst, wenn es gelingt, ihre Leistungsziffer zu verdoppeln, oder wenn der verbrauchte Strom komplett CO₂-frei produziert werden kann, etwa durch solarthermische Kraftwerke in den Wüstenregionen unserer Erde. Aber wirtschaftlich arbeiten sie auch dann noch nicht, da der Strompreis beim Einsatz von Solarstrom eher steigt als sinkt, vor allem, wenn er mit Solarzellen gewonnen wird. Senkt man den Energiebedarf des Hauses durch zusätzliche bauliche Maßnahmen, in dem man die Wände und das Dach besser isoliert, den alten Heizkessel durch einen modernen Brennwertkessel ersetzt und die Fenster gegen solche mit besserem K-Wert austauscht, so wird der Einsatz einer Wärmepumpe vollends unrentabel. Die Kosteneinsparung durch die Wärmepumpe sinkt proportional mit dem Energiebedarf, während die Fixkosten sich kaum ändern. Die Amortisierungszeiten steigen in astronomische Höhen. Vergleichbare Überlegungen gelten für die CO₂-Bilanz. Sie ist immer weniger ausgeglichen und wird rasch negativ.

6. Literatur

- [1] Wilfried Kuhn, Physik III Thermodynamik und Statistik, Braunschweig 1971
- [2] Arnold Sommerfeld; Vorlesungen über Theoretische Physik Band V Thermodynamik und Statistik, Frankfurt/M. 1977
- [3] Halliday Resnick, Physics, Part I&II, New York, London, Sydney 1966
- [4] Kemper Fladt, Chemie, Stuttgart 1976
- [5] Miller and Kusch, Physical Review, 99, 1314(1955)
- [6] Hrsg. Joachim Grehn, Metzler Physik 2. Auflage, Stuttgart 1988
- [7] Hrsg. Cornelsen-Verlag, Physik Oberstufe Gesamtband 1. Auflage, Berlin 2008
- [8] Bo Hanus, Hausversorgung mit alternativen Energien, Poing 2007
- [9] Hrsg. Forschungszentrum Jülich GmbH, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik e.V., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Christoph Buchal, Energie, Baden-Baden 2007,