

Die kinetische Gastheorie trifft Voraussagen über den Adiabaten-Exponenten idealer Gase. Im vorliegenden Versuch sollen für verschiedene reale Gase die Adiabaten-Exponenten mit den theoretischen Werten für ideale Gase verglichen werden.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Adiabatische Zustandsänderung

Die innere Energie U eines Gases kann verändert werden, indem man ihm von außen eine Wärmemenge dQ zuführt oder an ihm eine mechanische Arbeit dW verrichtet (**1. Hauptsatz der Thermodynamik**):

$$dU = dQ + dW = dQ - p \cdot dV \quad (1)$$

Dabei ist dV die zur Arbeitsleistung dW gehörige Volumenänderung und p der aktuelle Gasdruck ($dW < 0$ für $dV > 0$ und umgekehrt).

Bei adiabatischen Zustandsänderungen eines Gases findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, es ist also $dQ=0$. Bei einem idealen Gas, das eine adiabatische Zustandsänderung erfährt, folgt aus Gleichung (1):

$$p \cdot V^\kappa = \text{konst.} \quad (2)$$

Darin ist

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V} \quad (3)$$

der Adiabaten-Exponent. Die Größen c_p bzw. c_V sind die massen-spezifischen Wärmen, die sich ergeben, wenn bei einer Temperaturänderung des Gases der Druck bzw. das Volumen konstant gehalten wird. C_p und C_V sind die mol-spezifischen Wärmen. Dabei ist

$$C_V = M \cdot c_V \quad M: \text{molare Masse des Gases} \quad (4)$$

1.2 Theoretische Voraussagen über C_p und C_V

Um ein Mol eines Gases isochor (*d.h. bei $V=\text{konst.}$*) um ΔT zu erwärmen, ist die Wärmezufuhr

$$dQ = C_V \cdot dT \quad (5)$$

notwendig.

Wegen des konstanten Volumens ist in Gleichung (1) die mechanische Arbeit $dW=0$, die zugeführte Wärme erhöht also nur die kinetische Energie der Gasteilchen und damit die innere Energie U . Nach dem Gleichverteilungssatz der kinetischen Gastheorie ist die Zunahme der mittleren kinetischen Energie der Teilchen in einem Mol

$$d\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2}f \cdot R_0 \cdot dT = dU \quad (6)$$

f : Anzahl der Freiheitsgrade je Teilchen

R_0 : allgemeine Gaskonstante

dT : Temperaturänderung

Unter den Freiheitsgraden eines Teilchens kann man sich die Anzahl der Koordinaten vorstellen, die für die Beschreibung der Bewegung erforderlich ist.

Wegen

$$dU = dQ = C_V \cdot dT \quad (7)$$

ergibt der Vergleich der Gleichungen (5) und (6), dass

$$C_V = \frac{1}{2}f \cdot R_0. \quad (8)$$

Entsprechend der Gleichung (7) gibt C_V an, um welchen Wert sich die innere Energie bei einer Temperaturänderung von 1 K ändert.

Aus Gleichung (8) folgt, dass die molare Wärmekapazität eines idealen Gases allein bestimmt ist durch die Anzahl der Freiheitsgrade der Gasteilchen.

Die Teilchen eines einatomigen Gases besitzen genau drei Freiheitsgrade der Translation für die drei Raumrichtungen. Prinzipiell ist es vorstellbar, dass die Atome auch in Rotation versetzt werden könnten. Die hierfür notwendige Energie wäre

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{J} \quad (9)$$

L : Drehimpuls

J : Trägheitsmoment

Der Drehimpuls L ist in der Mikrophysik quantisiert, kann also nicht jeden beliebigen Wert annehmen. Folglich sind für die Rotation nur bestimmte diskrete Energien möglich. Der Abstand der erlaubten Energiewerte ist umso größer, je kleiner das Trägheitsmoment ist. Da die Elektronen nur geringe Masse besitzen und der Atomdurchmesser sehr klein ist, ist bei einatomigen Gasen das Trägheitsmoment der Atome um eine Achse durch den Kern äußerst gering. Der Abstand der Energiewerte ist sehr viel größer als die mittlere thermische Energie (bei Zimmertemperatur etwa $25 \cdot 10^{-3} \text{ eV je Freiheitsgrad}$), weshalb bei Stößen zwischen den Atomen keine Translationsenergie in Rotationsenergie umgewandelt werden kann. Rotationsfreiheitsgrade werden also bei einatomigen Gasen nicht angeregt, und die Gesamtzahl der (wirksamen) Freiheitsgrade ist $f=3$.

Aus dem gleichen Grund können zweiatomige und lineare mehratomige Moleküle nicht um die Molekülachse, wohl aber um eine Achse senkrecht dazu rotieren. Die Abstände der Energiewerte für die Rotation um eine Achse senkrecht zur Molekülachse liegen bei zweiatomigen Molekülen in der Größenordnung von einigen Millielektronenvolt (meV) und sind damit in der Regel kleiner als die mittlere thermische Energie bei Zimmertemperatur. Lineare Moleküle besitzen also außer den drei Translationsfreiheitsgraden noch zwei Rotationsfreiheitsgrade ($f=5$). Nur bei nichtlinearen Molekülen sind die Trägheitsmomente um alle Rotationsachsen so groß, dass alle drei Rotationsfreiheitsgrade auch bei Zimmertemperatur angeregt werden ($f=6$).

Zwei- und mehratomige Moleküle besitzen zusätzlich zu den Freiheitsgraden der Rotation und der Translation auch Freiheitsgrade der Schwingung. Die Schwingungsenergie ist wie die Rotationsenergie ebenfalls quantisiert. Die zur Anregung von Schwingungen notwendige Energie liegt im Allgemeinen in der Größenordnung von einigen hundert meV, so dass auch die Schwingungsfreiheitsgrade bei üblichen Temperaturen nicht angeregt werden.

Wird 1 Mol eines idealen Gases isobar (*d.h. bei $p=\text{konst.}$*) um dT erwärmt, so tritt in Gleichung (5) C_p an die Stelle von C_V :

$$dQ = C_p \cdot dT \quad (10)$$

Da das Gas nun einen Teil der zugeführten Wärme als mechanische Arbeit zur Volumenvergrößerung um dV nach außen verliert, ist $C_p > C_V$. Für die Zustände vor und nach der Erwärmung liefert die Gleichung für das ideale Gas:

$$-dW = p \cdot dV = R_0 \cdot dT \quad (11)$$

$-R_0 \cdot dT$ ist die Arbeit, die zusätzlich zu dU für die Volumenänderung aufgebracht werden muss.

Die Gleichungen (10) und (7) in Gleichung (1) eingesetzt ergibt nun

Gasart	f	κ
einatomig	3	$\frac{5}{3} \approx 1,67$
lineare Moleküle	5	$\frac{7}{5} \approx 1,41$
nichtlineare Moleküle	6	$\frac{8}{6} \approx 1,33$

Tab.1: Adiabaten-Exponenten idealer Gase
(theoretische Werte)

Gasart	κ
Helium	1,66
Argon	1,67
Sauerstoff	1,4
Stickstoff	1,4
Luft	1,4
Kohlendioxid	1,3

Tab.2: Adiabaten-Exponenten realer Gase
(gemessene Werte)

$$C_V \cdot dT = C_p \cdot dT - R_0 \cdot dT \quad C_p - C_V = R_0 \quad (12)$$

Die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck ist also um R_0 größer als C_V .

Aus (8) und (12) folgt dann

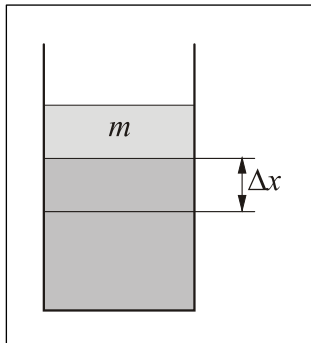
$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{R_0 + \frac{1}{2}f \cdot R_0}{\frac{1}{2}f \cdot R_0} = \frac{f+2}{f} \quad (13)$$

Die thermodynamische Größe κ gibt also Auskunft über die Größe f .

Die **Tabellen 1** und **2** geben einen Überblick über die Werte von κ bei idealen bzw. realen Gasen an.

1.3 Bestimmung von κ nach Rüchardt

Ein vertikales, unten verschlossenes Präzisionsglasrohr mit der Querschnittsfläche A wird durch einen eingepassten Stopfen der Masse m luftdicht abgeschlossen (**Bild 1**). Der Stopfen befindet sich im Gleichgewicht, wenn



$$p = p_L + p_{sys} \quad (14)$$

p : Luftdruck im abgeschlossenen Rohr

p_L : Luftdruck außen

p_{sys} : Systemdruck

Wird ein Stopfen einer Querschnittsfläche A um die Strecke Δx aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt, so ändert sich der Druck um die Druckdifferenz Δp und der Stopfen erfährt eine Rückstellkraft F . Dieser Differenzdruck wird auch als Systemdruck bezeichnet.

Bild 1: Bestimmung des Adiabaten-Exponenten

$$\Delta p = p_{sys} = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} \quad (15)$$

Die Zustandsänderung des eingeschlossenen Gases bei schnellen Bewegungen des Stopfens erfolgt praktisch ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, d. h. adiabatisch. Der Zusammenhang zwischen Δp und Δx wird demnach durch die Gleichung (2) beschrieben.

Für kleine Auslenkungen von Δx können Δp und $\Delta V = A \cdot \Delta x$ durch dp bzw. dV ersetzt werden. In Gleichung (2) ergibt die Ableitung von p nach V :

$$dp = -\kappa \cdot p \cdot \frac{dV}{V} = -\kappa \cdot p \cdot \frac{A \cdot dx}{V} \quad (16)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung (15) ein, so sieht man, dass die Rückstellkraft wie bei einer Feder proportional zur Auslenkung ist. Der Stopfen führt also eine harmonische Schwingung aus mit der Schwingungsdauer

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m \cdot V}{\kappa \cdot p \cdot A^2}} \quad (17)$$

Man kann nun A durch den Innendurchmesser d des Glasrohres ausdrücken, die Gleichung (17) nach κ auflösen und erhält für den Adiabaten-Exponenten:

$$\kappa = 64 \cdot \frac{m \cdot V}{T^2 \cdot d^4 \cdot p} \quad (18)$$

2. Versuch

2.1 Vorbetrachtung

Aufgabe: Bei adiabatischen Prozessen gilt der differentielle Ansatz

$$p \cdot dV = -C_V \cdot dT.$$

Was sagt dieser Ansatz aus? Wie ist das negative Vorzeichen zu interpretieren?

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Verwendete Geräte

Gasoszillator, Digitalzähler mit Lichtschranke, Aquarium-Pumpe, Abklärflasche, Feinregulierventil, Stahlflasche mit Argon, Druckminderventil, Barometer, Analysenwaage

2.2.2 Versuchshinweise

Aufgabe: Bestimmung der Adiabaten-Exponenten für Argon und Luft mit der Methode nach Rüchardt

Notwendige Messungen

- Messen Sie den Durchmesser des Schwingkörpers mittels einer Bügelmessschraube **vorsichtig** unter Verwendung der Knarre an 10 unterschiedlichen Stellen.
- Bestimmen Sie die Masse des Schwingkörpers durch Wägen mit der Analysenwaage 1.
- Bestimmen Sie den Luftdruck mit Hilfe eines Barometers (*im Eingangsbereich*).

Der Gasoszillator besteht aus einem Stehkolben **(1)** aus Glas zur Vergrößerung des Gasvolumens (*siehe Gleichung (16)*), einem Präzisionsglasrohr **(2)**, einem zylindrischen Schwingkörper **(3)** und einem Gaseinleitungsrohr **(4)**.

Das Präzisionsglasrohr **(2)** ist mit einem schrägen Luftschlitz **(2.1)** als Ventil versehen; symmetrisch zu diesem sind vier Ringmarken **(2.2)** zur Kontrolle der Amplituden des Schwingkörpers **(3)** angebracht. Das Gaseinleitungsrohr **(4)** ist mit einer Schraubverbindungskappe gasdicht in den schrägen Stutzen des Stehkolbens eingesetzt.

Der erforderliche Druck zur Messung des Adiabaten-Exponenten von Luft wird mit einer kleinen Pumpe erzeugt. Zwischen dem Gasoszillator und der Pumpe befindet sich eine Abklärflasche, die hier als Puffer dient.

Argon wird direkt aus der Stahlflasche über ein Druckminderventil auf den Gasoszillator gegeben.

Zur Umschaltung Luft – Argon ist ein Dreiwegehahn zwischengeschaltet.

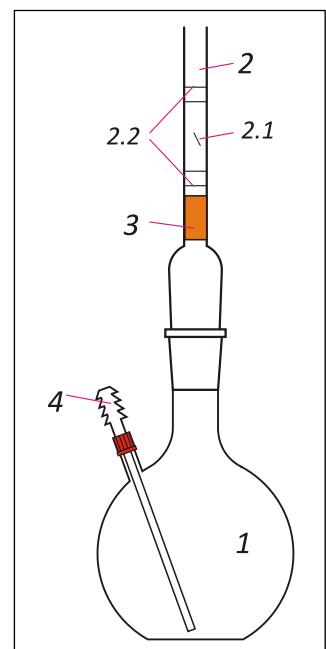


Bild 2: Gasoszillator

Hinweis:

*Das Präzisionsglasrohr wird staubfrei bereitgestellt.
Bei Bedarf sorgfältig mit Alkohol reinigen.*

Versuchsdurchführung:

- Überprüfen Sie die Justierung der Gabellichtschranke. Der Lichtstrahl muss zwischen den oberen Markierungsringen durch die Rohrmitte gehen.
- Überprüfen Sie mit Auflegen einer Libelle auf das Präzisionsglasrohr, ob dieses exakt senkrecht ausgerichtet ist.
- Überprüfen Sie die Stellung des Dreiwegehahnes (*zuerst Luftmessung*).
- Stellen Sie am Feinreguliertventil der Abklärflasche nach Inbetriebnahme der Pumpe die Strömungsgeschwindigkeit der Luft so ein, dass der Schwingkörper möglichst symmetrisch zum Schlitz schwingt.

Achtung:

Der Schwingkörper ist ein Präzisionsteil und muss entsprechend sorgfältig behandelt werden. Der Schwinger soll erst nach dem Einschalten des Gasstromes in das Rohr gegeben werden, wobei man bis zum Einstellen einer konstanten Amplitude die Hand leicht über die Rohröffnung hält, um ein Herausschleudern zu vermeiden. Vorher sollte der Schwinger, um statische Aufladungen zu vermeiden, mit einer dünnen Graphitschicht versehen werden.

Falls der Schwingungsmittelpunkt deutlich über dem Schlitz liegt und bei etwas reduziertem Gasdruck die Schwingung aufhört, ist offenbar Staub in das System gelangt und das Glasrohr sollte erneut gereinigt werden (Laborpersonal verständigen).

Nachdem sich eine stabile Schwingung des Schwingkörpers eingestellt hat, beginnt die Schwingungsmessung mit dem Digitalzähler.

- Stellen Sie die Betriebsart „**IMP**“ ein.
- Stellen Sie durch mehrmaliges Betätigen der „**DISPLAY**“-Taste eine Torzeit **von 100 s** ein.
- Betätigen Sie die Taste „**SET**“ an der Gabellichtschranke.
- Betätigen Sie die Taste „**START**“.
- Messvorgang beginnt und die Anzahl der Schwingungen wird **nach 100 s** angezeigt.
- Wiederholen Sie die Messung **10-mal**.
- Beginnen Sie die Messung jeweils mit der Betätigung der Taste „**START**“.
- Schalten Sie nach Beendigung der Messung die Pumpe ab.
- Benachrichtigen Sie das Laborpersonal. (*Der Dreiwegehahn wird nun auf Argon umgestellt*).

Bedienung des Druckminderventils durch Anleitung des Laborpersonals:

- Öffnen Sie den Hahn an der Gasflasche.
- Überprüfen Sie den Hahn rechts am Druckminderventil.
- Regulieren Sie den Gasstrom über das Reguliertventil an der Wand (**sehr sensible Handhabung notwendig!**)

- Bringen Sie mit dem Gasstrom wie bei der Luft-Messung den Schwingkörper zum Schwingen.
- Führen Sie die Messung analog zur ersten Messung (*Luft*) durch.
- Wiederholen Sie den Messvorgang **10-mal**.
- Schließen Sie nach Abschluss der Messung den Hahn der Gasflasche wieder.

2.3 Versuchsauswertung

Aufgabe: Berechnungen

Gegebene Größe: Gasvolumen $V = (1,1333 \pm 0,0001) \text{ dm}^3$.

- Berechnen Sie aus den Messwerten die Mittelwerte des Stabdurchmessers d bzw. der Schwingungsdauer T und die Messabweichungen aus den Summen der systematischen und der zufälligen Abweichungen (*Mittelwert, Standardabweichung, t-Verteilung*).
- Bestimmen Sie den Gesamtdruck $[p] = \text{kPa}$ aus der Summe des Systemdrucks p_{sys} und des Luftdrucks p_L . Geben Sie die absolute und relative Messunsicherheit mit an.
- Bestimmen Sie die Adiabaten-Exponenten κ für Luft bzw. Argon nach Gleichung (18).
- Ermitteln Sie die dazugehörige Messunsicherheit durch Fehlerrechnung (*absolut und relativ*).
- Diskutieren und Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Tabellenwerten.

3. Ergänzungen

Aus den in **Abschnitt 1.2** genannten Gründen hängen die spezifische Wärmekapazität und damit der Adiabaten-Exponent von der Temperatur ab.

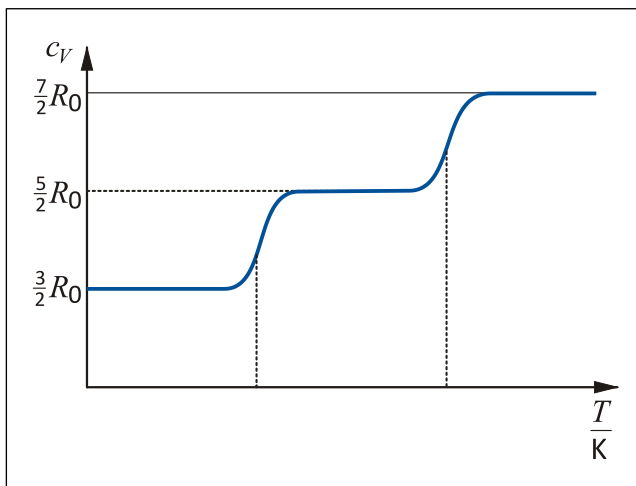


Bild 3: Molare Abhängigkeit eines zweiatomigen Gases (Wasserstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur

Bild 3 zeigt den Verlauf der molaren Wärmekapazität C_V für Wasserstoff. Bei niedrigen Temperaturen ($< 150 \text{ K}$) sind zunächst nur die Translationsfreiheitsgrade angeregt. Mit steigender Temperatur werden dann die beiden Rotationsfreiheitsgrade angeregt, was nach Gleichung (8) zu einer Erhöhung von C_V führt. Schließlich wird bei weiter steigender Temperatur (*ab 1000 K*) auch die Schwingung des Moleküls angeregt. Da bei der Schwingung sowohl potentielle als auch kinetische Energie auftritt, kommen dem H_2 -Molekül hierfür zwei Freiheitsgrade zu. Dadurch wächst die molare Wärmekapazität noch mal um R_0 an. Ab 3200 K ist das Wasserstoff-Molekül nicht mehr stabil, es dissoziiert.

Ein dreiatomiges Molekül (z.B. CO_2) besitzt vier Schwingungsfreiheitsgrade, die auch als Normalschwingungen bezeichnet werden. Zwei Normalschwingungen verlaufen längs der Molekülachse (**Bild 4a**; *longitudinale Normalschwingung*), die beiden anderen senkrecht dazu (**Bild 4b**; *Knickschwingung*). Nach **Tabelle 2** weicht der Adiabaten-Exponent bei CO_2 deutlich vom zu erwartenden Wert $7/5$ ab.

Der Grund hierfür ist, dass die Knickschwingungen des CO_2 -Moleküls eine relativ niedrige Anregungsenergie besitzen und somit bereits bei Zimmertemperatur mit zu berücksichtigen sind.

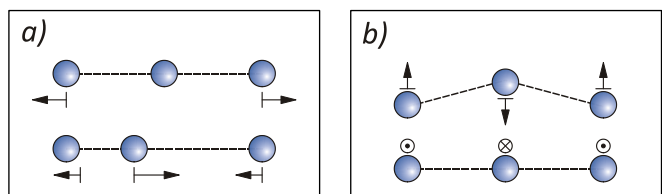


Bild 4: Normalschwingungen eines dreiatomigen linearen Moleküls

