

Versuch Nr. 10
Bestimmung des Adiabatenexponenten κ von
Gasen

Michael Buser Anita Lamprecht

27. Oktober 2001

INHALTSVERZEICHNIS 1

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Thermodynamik	2
1.1 Einführung	2
1.2 Hauptsätze der Thermodynamik	2
1.3 Spezifische Wärmekapazität und Freiheitsgrade	2
1.4 Gasgesetze	3
1.4.1 Ideale Gase	3
1.4.2 Reale Gase	4
1.4.3 Adiabatische Zustandsänderung	4
2 Versuchsbeschreibung	5
2.1 Bestimmung von κ nach Clément-Desormes	5
2.2 Bestimmung von κ nach Ruechardt	7
3 Versuchsauswertung	8
3.1 Versuch nach Clément-Desormes	8
3.1.1 Auswertung	8
3.1.2 Fehlerdiskussion	9
3.2 Versuch nach Ruechardt	10

1 Grundlagen der Thermodynamik

1.1 Einführung

Die Thermodynamik oder auch Wärmelehre fußt im wesentlichen auf den Gesetzmäßigkeiten der Mechanik. Zu der Beschreibung eines Systems benutzt sie Zustandsgrößen, die man in intensive (z.B. Druck p , Temperatur T , Entropie S) und extensive Zustandsgrößen (z.B. innere Energie U , Volumen V) unterscheidet.

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

In der Thermodynamik gelten weiterhin noch folgende wichtigen Sätze:

Nullter Hauptsatz Befindet sich ein Körper A mit einem Körper B als auch mit einem Körper C im thermodynamischen Gleichgewicht, so befinden sich auch die Körper B und C im thermodynamischen Gleichgewicht.

Erster Hauptsatz Zufuhr von Wärmeenergie und mechanischer Arbeit vergrößert die innere Energie eines abgeschlossenen Systems.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Zweiter Hauptsatz Alle Naturvorgänge verlaufen so, daß die gesamte Entropie aller beteiligten Körper zunimmt.

$$\Delta S \geq 0$$

Dritter Hauptsatz Strebt die Temperatur eines Systems gegen den absoluten Nullpunkt, so strebt seine Entropie gegen einen festen Wert.

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = S_0$$

1.3 Spezifische Wärmekapazität und Freiheitsgrade

Die spezifische Wärmekapazität c ist ein Maß für die Abhängigkeit der Temperatur von der einem System zugeführten Energie.

$$c = \frac{dQ}{mdT} \quad (1)$$

Nach dem Ersten Hauptsatz gilt, dass die zugeführte innere Energie dU sich zusammensetzt aus der zugeführten Wärme dQ und der Volumenarbeit dW .

Aus diesem Grund unterscheidet man bei Gasen zwei verschiedene Wärmekapazitäten: c_p bei konstantem Druck und c_V bei konstantem Volumen.

Die Wärmekapazitäten von Stoffen sind aber dennoch nicht konstant. Gerade bei sehr niedrigen oder sehr hohen Temperaturen verändern sie sich stark. Dies hängt mit der Anregung der Freiheitsgraden des Moleküls zusammen. Unter Freiheitsgraden eines Moleküls versteht man die Anzahl von unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten der Moleküle bezüglich der Translation, Rotation und Schwingung. Bei CO_2 beispielsweise ergeben sich 3 Freiheitsgrade der Translation (alle 3 Raumrichtungen), 3 der Rotation (die 3 Raumachsen) und 4 Freiheitsgrade der Schwingung, also insgesamt 10 Freiheitsgrade. Nach Clausius und Maxwell verteilt sich die Energie eines Moleküls gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade (**Äquipartitionsprinzip**). Auf jeden Freiheitsgrad eines Moleküls entfällt im Mittel die gleiche Energie $E = \frac{kT}{2}$ (k : *Boltzmann-Konstante*) Multipliziert man nun die Energie eines Moleküls mit der Anzahl der Teilchen und geht davon aus, daß $k = mR$ gilt, erhält man für die innere Energie:

$$U = \frac{f}{2}mRT \quad (2)$$

Für die spezifischen Wärmekapazitäten ergibt sich dann:

$$c_V = \frac{f}{2}R \quad (3)$$

$$c_p = \frac{f+2}{2}R \quad (4)$$

1.4 Gasgesetze

1.4.1 Ideale Gase

Bei idealem Gas wird von Gasteilchen ausgegangen, die keinerlei Ausdehnung und somit kein Eigenvolumen besitzen. Zusätzlich wird angenommen, dass die Gasteilchen untereinander nicht wechselwirken. Bei Zimmertemperatur stellen diese Annahmen eine hinreichend gute Näherung dar. Für die Beschreibung eines solchen Gases sind drei Zustandsgrößen erforderlich: Der Druck p , der durch Impulsübertrag von auf die Gefäßwand auftreffenden Teilchen erzeugt wird, die Temperatur T , welches ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Teilchen darstellt und das Volumen V als Angabe des Raumes, in welchem die Teilchen sich bewegen. Durch Versuche von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac wurden folgende Zusammenhänge festgestellt:

$$\begin{aligned}
 V = \text{const} \quad (\text{isochor}) &\Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const} \\
 T = \text{const} \quad (\text{isotherm}) &\Rightarrow pV = \text{const} \\
 p = \text{const} \quad (\text{isobar}) &\Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const}
 \end{aligned}$$

Faßt man diese Gleichung zusammen erhält man $\frac{pV}{T} = \text{const}$ bzw. unter einbeziehung der Stoffmenge n die ideale Gasgleichung:

$$pV = nRT \quad (5)$$

$$R = 8,31451 \frac{J}{\text{molK}} \quad (6)$$

1.4.2 Reale Gase

Aus der idealen Gasgleichung geht hervor, daß ein ideales Gas keinen Phasenübergängen unterliegt und beim absoluten Nullpunkt auf ein Nullvolumen zusammenschrumpfen würde. Aus diesem Grund muß die ideale Gasgleichung an die Realität angepaßt werden. Dazu erweitert man das Modell des idealen Gases um ein Eigenvolumen der Teilchen und um Kohäsionskräfte der Moleküle untereinander. Es ergibt sich dann für die ideale Gasgleichung ein um das Eigenvolumen der Teilchen vermindertes Volumen $V - bn$, und um den Binnendruck der Teilchen erweiterten Druck $p + \frac{an^2}{V^2}$. Somit ergibt sich die **Van-der-Waalssche Zustandsgleichung**:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \quad (7)$$

1.4.3 Adiabatische Zustandsänderung

Betrachtet man ein abgeschlossenes System (kein Stoff- und kein Energieaustausch), so spricht man von einer adiabatischen Zustandsänderung, falls eine der Zustandsgrößen verändert wird. Demnach gilt: $\delta Q = 0$ Aus dem Ersten Hauptsatz ergibt sich dann:

$$-dU = pdV \quad (8)$$

Mit $dU = c_V m dT$ und $p = \frac{mRT}{V}$ erhält man:

$$-c_V m dT = mRT \frac{dV}{V} \quad (9)$$

Durch T dividiert und $R = c_p - c_V$ folgt bei gleichzeitiger Integration:

$$-c_V \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T} = (c_p - c_V) \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} \quad (10)$$

Ausintegriert und $\frac{c_p}{c_V}$ durch κ ersetzt erhält man:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} \quad (11)$$

Die anderen **Poissonsche Gleichungen** lauten:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (12)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa} \quad (13)$$

2 Versuchsbeschreibung

2.1 Bestimmung von κ nach Clément-Desormes

An einen Rezipienten sind eine Blasebalg und eine U-Manometer angeschlossen. Über einen Dreiweghahn kann nun wahlweise der Rezipient mit dem Blasebalg oder mit der Umgebung verbunden werden. Er kann aber auch von beide durch den Hahn vollständig isoliert werden.

Seien nun V_0 das Volumen des Rezipienten, p der Druck im Rezipienten, b der äußere Luftdruck und T_0 die Umgebungstemperatur.

1. Als erstes verbindet man den Rezipienten mit dem Blasebalg und erzeuge mit ihm durch mehrmaliges Pumpen einen gewissen Überdruck Δp_1 im Rezipienten. Nach Wärmeaustausch (Gleichgewicht) stellt sich folgender Zustand ein:

$$V = V_0, \quad p = b + \Delta p_1, \quad T = T_0$$

2. Anschließend wird der Rezipient mit der Umgebung verbunden und entlüftet. Durch den schnellen Druckausgleich expandiert das Gas um ΔV und kühlt sich um ΔT ab.

$$p = b, \quad V = V_0 + \Delta V, \quad T = T_0 \Delta T$$

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG

6

3. Nach dem Druckausgleich wird das Gefäß wieder abgesperrt.

$$V = V_0, \quad p = b, \quad T = T_0 - \Delta T$$

4. Durch Wärmeaustausch mit der Umgebung stellt sich dann wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht ein und der Druck verändert sich um Δp_2 .

$$V = V_0, \quad p = b + \Delta p_2, \quad T = T_0$$

Aus der adiabatischen Zustandsänderung ($1 \rightarrow 2$) ergeben sich über die *Poissonschen Gleichungen* folgende Zusammenhänge:

$$(b + \Delta p_1)V_0^\kappa = b(V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (14)$$

$$(T_0 - \Delta T)(V_0 + \Delta V)^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1} \quad (15)$$

Da $\Delta V \ll V_0$, erhält man über die Taylorentwicklung die Näherung

$$(V_0 + \Delta V)^\kappa = V_0^\kappa \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)^\kappa \approx V_0^\kappa + \kappa V_0^{\kappa-1} \Delta V \quad (16)$$

Bei verwenden dieser Näherung erhält man:

$$\frac{\Delta p_1}{b} = \kappa \frac{\Delta V}{V_0} \quad (17)$$

$$(18)$$

und

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\Delta p_1}{b} \Rightarrow \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\Delta p_1}{b} \quad (19)$$

Aus der isochoren Zustandsänderung ($3 \rightarrow 4$) folgt:

$$\frac{b}{T_0 - \Delta T} = \frac{b + \Delta p_2}{T_0} \Rightarrow \frac{b}{b + \Delta p_2} = 1 - \frac{\Delta T}{T_0} \quad (20)$$

Eingesetzt ergibt sich:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{b(\Delta p_1 - \Delta p_2) + \Delta p_1 \Delta p_2}{b\Delta p_1 + \Delta p_2} \quad (21)$$

Vernachlässigt man noch $\Delta p_1 \Delta p_2$ ergibt sich als Endformel:

$$\kappa = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2} \quad (22)$$

2.2 Bestimmung von κ nach Ruechardt

Der Rezipient ist hier einer im Volumen verstellbarer Zylinder, in dem eine Düse mündet, durch die Gas in den Zylinder gebracht werden kann. Außerdem ist ein Glasrohr mit einem kleinen Loch am oberen Ende am Rezipienten angebracht, in dem ein kleiner, eingepasster Plastikzylinder als Schwinger eingesetzt wird.

Den Schwinger läßt man zu Beginn des Versuchs in das Glasrohr gleiten. Wird der Schwinger nun in vertikaler Richtung angestoßen, fängt er auf dem Luftpolster im Rezipienten zum Schwingen an. Durch ständige Kompression und Expansion des Gases in kurzen Zeitabschnitten ändert sich der Zustand des Gases im Rezipienten adiabatisch.

Um Reibungsverluste zu kompensieren und so den Stillstand des Schwingers zu vermeiden, wird die Schwingung zusätzlich angeregt. Beim Schwingen überstreicht der Schwinger ein Loch im Glasrohr, das dadurch abwechselnd Gas aus dem Rezipienten strömen läßt und ihn wieder verschließt. Durch diese Druckschwankungen wird dem Schwinger Energie zugeführt. Da es sich aber so um keine harmonische Schwingung mehr handelt, müssen die Schwingamplituden niedrig gehalten werden, um eine gute Näherung zu erhalten.

ΔV und Δp seien die Volumen- bzw. Druckänderung, die durch den Schwinger verursacht werden. Dann gilt nach der *Poissonsche Zustandsgleichung*:

$$p_0 V_0 = (p_0 + \Delta p)(V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (23)$$

Unter Verwendung der Näherung (16) folgt:

$$\Delta p = -\kappa p_0 \frac{\Delta V}{V_0 + \kappa \Delta V} \quad (24)$$

Bei Vernachlässigung des Terms $\kappa \Delta V$ und mit den Gleichungen $p = \frac{F}{A}$ und $\Delta V = A \Delta x$:

$$\Delta F = -\kappa \frac{p_0}{V_0} A^2 \Delta x \quad (25)$$

und somit die Federhärte

$$D = -\frac{\Delta F}{\Delta x} = \kappa \frac{p_0}{V_0} A^2 \quad (26)$$

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

8

Setzt man dies in die Gleichung der Periodendauer $T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{D}}$ ein, ergibt sich:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{mV_0}{\kappa p_0 A^2}} \quad (27)$$

und daraus die Endformel

$$\kappa = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \frac{mV_0}{A^2 p_0} \quad (28)$$

mit T als Schwingungsdauer, m Masse des Schwingers, A Querschnitt des Glasrohrs und p_0 Summe aus Schweredruck des Schwingers und des Luftdrucks, also $p_0 = b + \frac{mg}{A}$.

Da bei dem Versuch der Kolben nicht so eingestellt werden kann, daß das Anfangsvolumen V_0 nicht gleich null ist, kann man κ nicht direkt aus (28) erhalten. Stellt man diese Gleichung dagegen um, erhält man mit $V_0 = V_{\text{variabel}} + V_{\text{start}}$:

$$T^2 = \frac{(2\pi)^2}{\kappa} \frac{m}{A^2 p_0} V_{\text{variabel}} + \frac{(2\pi)^2}{\kappa} \frac{m}{A^2 p_0} V_{\text{start}} \quad (29)$$

eine Gerade mit der Steigung

$$m_m = \frac{(2\pi)^2}{\kappa} \frac{m}{A^2 p_0} \quad (30)$$

nach umstellen

$$\kappa = \frac{(2\pi)^2 m}{A^2 p_0} \frac{1}{m_m} \quad (31)$$

Durch lineare Regression der $V - T^2$ erhält man die Steigung m_m und kann dann daraus κ berechnen.

3 Versuchsauswertung

3.1 Versuch nach Clément-Desormes

3.1.1 Auswertung

Für die Messung nach Clément-Desormes wurde die Formel $\kappa = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2}$ hergeleitet. Benutzt man noch für den Überdruck den Schweredruck der Wassersäule im Manometer, so ergibt sich mit $\Delta p = \rho g \Delta h$ nach kürzen die

3 VERSUCHSAUSWERTUNG

9

Formel

$$\kappa = \frac{\Delta h_1}{\Delta h_1 - \Delta h_2} \quad (32)$$

Fuer die Fehlerfortpflanzung nach Gauss ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta\kappa &= \sqrt{\left(\frac{\partial\kappa}{\partial\Delta h_1}(\Delta\Delta h_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial\kappa}{\partial\Delta h_2}(\Delta\Delta h_2)\right)^2} \\ \Delta\kappa &= \frac{1}{(\Delta h_1 - \Delta h_2)^2} \sqrt{\Delta h_2^2(\Delta\Delta h_1)^2 + \Delta h_1^2(\Delta\Delta h_2)^2} \end{aligned} \quad (33)$$

Es berechnen sich folgende Werte fuer κ :

Nr.	κ	$\Delta\kappa$
1	1,2527	0,0140
2	1,1798	0,0134
3	1,2654	0,0160
4	1,2222	0,0145
5	1,1803	0,0130
6	1,2653	0,0176
7	1,2766	0,0185
8	1,2653	0,0176
9	1,2686	0,0148
10	1,2642	0,0162

Fuer den Mittelwert und die Standardabweichung ergeben sich:

$$\begin{aligned} \bar{\kappa} &= 1,2440 \\ \sigma &= 0,03677 \\ \overline{\Delta\kappa} &= 0,0156 \end{aligned}$$

3.1.2 Fehlerdiskussion

Bei der Versuchsdurchführung wurde davon ausgegangen, daß der Druckausgleich ein adiabatischer Vorgang sei. Da diese aber nur in endlicher Zeit ausgeführt wurde (einige Sekunden) handelt es sich nur in sehr grober Näherung um einen adiabatischen Vorgang. Zusätzlich zum Druckausgleich kam hinzu,

daß das Manometer trotz warten einiger Sekunden sich nicht vollständig ausgeglichen hat. Es blieb also irgendwo immer eine kleine Druckdifferenz übrig. Eine weitere Fehlerquelle ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Glases des Gefäßes, daß sich besonders bei dem Herbeiführen des thermischen Gleichgewichtes des Gases im Rezipienten und der Umgebung auf den Versuch einwirkt. Von dem Literaturwert des Adiabatenexponenten für Luft mit 1,3997 weicht der gemessene Wert schließlich um 12,6% nach unten ab. Im Gegensatz zum Literaturwert bezieht sich aber unserer Wert nicht auf trockene Luft, sondern auf normale Raumluft.

3.2 Versuch nach Ruechardt

Für CO_2 , N_2 und Ar erhält man nach linearer Regressionen folgende Steigungen m_m und κ -Werte:

Gas	Steigung [$\frac{s^2}{m^3}$]	κ
CO_2	478.53	0,241
N_2	432.15	0,267
Ar	312.72	0,369

Die Werte für κ sind alle kleiner als eins und daher unmöglich. Die wahrscheinliche Ursache liegt darin, daß der Schwinger an der Bohrung sichtbar im Schwingrohr hängen geblieben ist. Das liegt an der kleinen Amplitude, welcher am Schwinger eingestellt war, um eine möglichst harmonische Schwingung zu erzeugen. Durch die fehlende Geschwindigkeit kam es dann zu einer starken Verzögerung des Schwingkörpers.

An (31) erkennt man den reziproken Zusammenhang zwischen dem Adiabatenexponent κ und der Steigung m_m . Da κ um die 5 mal zu klein ist, beträgt die Steigung nur 1/5 des zu erwartenden Wertes. Das bedeutet, daß T^2 nach (29) im Extremfall ($V_{Start} = 0$) ebenfalls nur diesen Bruchteil beträgt. Für die Periodendauer T bedeutet dies um $\sqrt{1/5} \approx 0,4472$ zu klein ausgefallen zu sein, was nach der obigen Problemdarstellung möglich wäre.

Eine weitere Fehlerbetrachtung wurde aufgrund der starken Abweichungen vom Literaturwert nicht mehr durchgeführt.