

### Stichworte

Innere Energie; 1. Hauptsatz der Wärmelehre; Wärmekapazität. Allgemeine Zustandsgleichung des idealen Gases; **Poisson-Gleichungen** (Adiabatengleichungen). Kinetische Gastheorie, Freiheitsgrade. Harmonische Schwingungen.

### Ziele des Versuchs

Experimentell einfacher Versuch, dessen theoretische Grundlagen einen guten Einblick in die Thermodynamik und die kinetische Gastheorie vermitteln, und aus dessen Ergebnissen Rückschlüsse auf die molekulare Struktur der untersuchten Gase gezogen werden können.

### Literatur

[1]: Kapitel 5.1, 5.2, 1.4.3

[2]: Kapitel 34.14 mit 34.16, 35.1 mit 35.4

### Aufgaben

- Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen  $c_p/c_v = \kappa$  für Luft nach der Methode von **Clement-Desormes**.
- Bestimmung des Wertes für  $\kappa$  für ein einatomiges (Argon), ein zweiatomiges ( $N_2$ ) und ein dreiatomiges Gas ( $CO_2$ ) durch Messung der Eigenfrequenzen eines Gasoszillators.

Vergleich der Ergebnisse untereinander und mit den erwarteten Werten aus der kinetischen Gastheorie für ein ideales Gas.

### Physikalische Grundlagen

**Adiabate und reversible** Zustandsänderungen, die ohne Austausch von Energie mit der Umgebung und ohne Entropieerzeugung verlaufen, sind *isentrop*, d.h., die Entropie des Systems bleibt dabei konstant. Für ideale Gase werden sie durch die *Poisson-Gleichungen* beschrieben. Eine von ihnen lautet:

$$(1) \quad p \cdot V^\kappa = \text{const}$$

Weitere Formen für die anderen Variablenpaare, wie (2), können durch Einsetzen der allgemeinen Zustandsgleichung aus (1) hergeleitet werden. Die Größe  $\kappa = c_p/c_v$  als Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bei konstantem Druck  $c_p$  und bei konstantem Volumen  $c_v$  heißt **Adiabatexponent**, **Isentropenindex** oder schlicht **Kappa**. Nach der kinetischen Gastheorie ist  $\kappa$  abhängig von der Anzahl der Freiheitsgrade der Gasmoleküle (als Beispiel für alle einatomigen Gase ist  $\kappa = 5/3 \approx 1,67$ ).

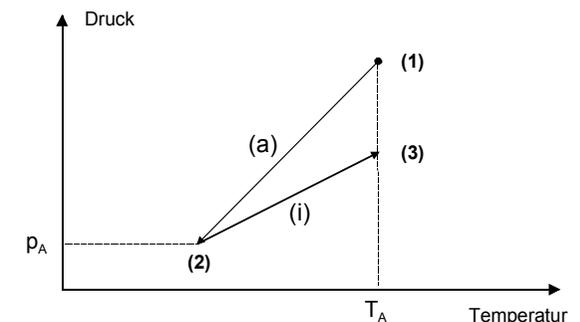
Eine experimentelle Bestimmung von  $\kappa$  durch Einzelmessungen von  $c_p$  und  $c_v$  wird dadurch erschwert, dass die Wärmekapazität des Gasbehälters im allgemeinen groß gegen die des eingeschlossenen Gases ist. Einen eleganten Ausweg bildet die Verwendung adiabater Zustandsänderungen, wie z.B. der Schallausbreitung

(siehe Versuch **SCHALLWELLEN**). Bei den hier verwendeten Verfahren nach *Flammersfeld-Rüchert* und *Clement-Desormes* wird die Adiabatiebedingung dadurch erfüllt, dass die Zustandsänderung in sehr kurzer Zeit erfolgt, so dass der Energieaustausch mit den Gefäßwänden praktisch vernachlässigbar ist.

### Methode nach Clement-Desormes

Die Untersuchung von Zustandsänderungen zur Bestimmung von  $\kappa$  erfordern die Messung von Temperaturen bzw. Temperaturdifferenzen. Die klassische Methode von *Clement-Desormes* beruht auf der Idee, die schwierige Messung kleiner Temperaturänderungen in einem Gas auf eine Druckmessung zurückzuführen, wobei das Gas selbst als Thermometersubstanz benutzt wird (Gasthermometer).

Ein Gasvolumen  $V$  wird in einem geeigneten Behälter so eingeschlossen, dass bei einer kurzzeitigen Zustandsänderung der Wärmeaustausch mit den Gefäßwänden vernachlässigbar ist, während längerer Zeiträume jedoch ein Wärme- und Temperaturengleich erfolgen kann. Die Differenz zwischen dem Gasdruck  $p$  innerhalb des Volumens und dem äußeren Luftdruck  $p_A$  wird mit einem offenen U-Rohr-Manometer durch die der Druckdifferenz proportionale Höhendifferenz  $\Delta h$  gemessen. Untersucht werden eine adiabate Zustandsänderung (a) von  $(p_1, T_1 = T_A)$  mit  $p_1 > p_A$  und  $T_A =$  Raumtemperatur auf  $(p_2 = p_A, T_2)$  und eine anschließende *isochore* ( $V = \text{const}$ ) Zustandsänderung (i) auf  $(p_3, T_3 = T_A)$ .



Zur Versuchsdurchführung wird zu Beginn in dem Gefäß ein leichter Überdruck erzeugt. Nach dem Temperaturengleich ( $T_1 = T_A$ ) wird ein Ventil zur Umgebung kurz geöffnet, wobei sich das Gas adiabatisch auf den Außendruck entspannt ( $p_2 = p_A$ ). Dabei verrichtet das ausströmende Gas Arbeit gegen den äußeren Luftdruck und verringert seine innere Energie und seine Temperatur, wobei die zugehörige Temperaturabnahme aus der *Poisson-Gleichung* berechnet werden kann. Anschließend erwärmt sich das Gas isochor wieder auf  $T_A$ , wobei der Druckanstieg auf  $p_3$  zur Bestimmung der Temperaturänderung mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung herangezogen werden kann.

Unter den gegebenen Umständen sind die Druck- und Temperaturänderungen klein gegen die Absolutwerte der Größen, und die Herleitung der Meßgleichung wird vergleichsweise einfach bei differentieller Betrachtung und Näherung  $dp \approx \Delta p$ . Für die adiabatische Zustandsänderung (**a**) ist die zugehörige *Poisson-Gleichung*:

$$(2) \quad p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const}$$

Durch Bildung des totalen Differentials und Umformung erhält man:

$$(3) \quad (1-\kappa) \frac{dp_{(a)}}{p} + \kappa \frac{dT_{(a)}}{T} = 0$$

Für die isochore Zustandsänderung (i) ergibt sich bei entsprechendem Vorgehen aus der allgemeinen Zustandsgleichung:

$$(4) \quad \frac{p}{T} = \text{const} \quad \text{und}$$

$$(5) \quad \frac{dp_{(i)}}{T} - p \frac{dT_{(i)}}{T^2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{dT_{(i)}}{T} = \frac{dp_{(i)}}{p}$$

Einsetzen von (5) in (3) mit  $dT_{(i)} = -dT_{(a)}$  ergibt:

$$(6) \quad (1-\kappa) \frac{dp_{(a)}}{p} - \kappa \frac{dp_{(i)}}{p} = 0 \quad \text{bzw.}$$

$$(7) \quad \kappa = \frac{dp_{(a)}}{dp_{(a)} + dp_{(i)}} \approx \frac{\Delta h_1}{\Delta h_1 - \Delta h_3}$$

wobei  $\Delta h_1$  und  $\Delta h_3$  die Höhendifferenzen am Manometer am Anfangszustand 1 und am Endzustand 3 sind.

Die Messmethode nach *Clement-Desormes* läuft auf eine überraschend einfache Messvorschrift (7) hinaus. Wegen der kleinen Druck- bzw. Höhendifferenzen und wegen systematischer Störeinflüsse (ungenügende Realisation von  $dQ = 0$ , Undichtigkeiten der Apparatur) ist die Genauigkeit der Methode im Allgemeinen aber nicht sehr hoch und (an der vorhandenen Apparatur) auch nicht ausreichend, um die  $\kappa$ -Werte für ein-, zwei- oder mehratomige Gase zu unterscheiden.

### Methodenach Flammersfeld-Rüchert

Genauere Messungen erlauben auf *Rüchert* zurückgehende Schwingungsmethoden. Dazu wird ein Gasvolumen durch einen beweglichen Kolben abgeschlossen, der in einem Führungsrohr (Präzisions-Glasrohr) schwingen kann. Die Eigenfrequenz ergibt sich aus der durch Volumen und Druck des Gases bestimmten Rückstellkraft und der Masse des Kolbens und kann mit Hilfe der Adiabatengleichung berechnet werden. Die freie Schwingung klingt jedoch nach wenigen Perioden aus, so dass Messungen wiederum nicht mit ausreichender Genauigkeit durchführbar sind.

Abhilfe bietet eine Modifikation des Experiments nach *Flammersfeld*, bei der durch eine **parametrische Selbststeuerung** eine stationäre Schwingung erreicht wird. In der Nähe der Mittellage des Kolbens ist eine kleine Öffnung angebracht (Schrägschlitz, siehe Abbildung auf der Titelseite), und in das Volumen wird ein schwacher Gasstrom eingeleitet. Der Gasstrom sorgt für einen Ausgleich der durch die Undichtigkeit am Kolben und durch die Dämpfung entstehenden Gas- und Energieverluste (Anheben des Kolbens). Insbesondere bewirkt er eine erhebliche Verringerung der Reibung über eine Zentrierung des Kolbens (*Bernoulli-Kräfte*) durch Aufbau einer Gasschicht zwischen Kolben und Zylinderwand, die Voraussetzung dafür ist, dass die Eigenfrequenz des Schwingers durch die Selbststeuerung nur unwesentlich verändert wird. Die starke Dämpfung ohne den Gasstrom kann sehr deutlich an der praktisch sofort ausklingenden Schwingung bei Abstellen des Gasstroms beobachtet werden.

Eine genaue Betrachtung zeigt eine prinzipiell recht komplizierte Bewegung. Befindet sich der Kolben unterhalb der Öffnung, wird die Schwingung dadurch ver-

zerrt, dass der Druck zusätzlich zu der adiabatischen Kompression noch durch die Gaszufuhr laufend erhöht wird. Die Bewegung des Kolbens oberhalb der Öffnung wird, im Grenzfall eines sehr großen Loches, durch einen freien Fall mit starker Reibung beschrieben. Die überraschend guten Ergebnisse für  $\kappa$  im Vergleich zu den erwarteten bzw. Literaturwerten (Test durch Referenzmessungen) zeigen jedoch, dass die Störungen aufgrund der verringerten Reibung insgesamt klein bleiben und die Eigenfrequenz tatsächlich wenig beeinflussen.

Bei der folgenden Herleitung der Schwingungsfrequenz sind  $dx$  und  $dF$  Auslenkung und Kraft auf den Kolben in Bezug auf die Ruhelage,  $S$  und  $m$  die Querschnittsfläche und die Masse des Kolbens und  $V$  und  $p$  Volumen und Druck des abgeschlossenen Gasvolumens. Durch Bildung des totalen Differentials folgt aus (1):

$$(8) \quad \frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0$$

Als Rückstellkonstante ergibt sich:

$$(9) \quad D = -\frac{dF}{dx} = -\frac{S dp}{dx} = \kappa \frac{p S^2}{V}$$

Damit folgt als Eigenfrequenz:

$$(10) \quad \omega_0^2 = \frac{D}{m} = \kappa \frac{p S^2}{m V} \quad \text{und}$$

$$(11) \quad \kappa = \frac{4 \pi^2}{\tau^2} \frac{m V}{p S^2}$$

wenn  $\tau$  die beobachtete Periodendauer ist.

### Darstellung der physikalischen Grundlagen

(zur Vorbereitung als Teil des Berichts): Kurze Definition der spezifischen bzw. molaren Wärmekapazitäten eines idealen Gases unter Berücksichtigung der jeweiligen Zustandsänderungen. Herleitung der Abhängigkeit von  $\kappa$  von den Freiheitsgraden der Atome bzw. Moleküle.

Herleitung der Adiabatengleichungen (**Poisson-Gleichungen**).

#### Apparatur und Geräte

##### Apparatur nach **Clement-Desormes**

Große, isolierte Glasflasche mit einem Ein-/Auslassventil und einem Flüssigkeitsmanometer zum Ablesen der Druckdifferenzen zum Außendruck. Als Manometerflüssigkeit wird ein angefärbtes Äthanol-Wasser-Gemisch verwendet. Der Luftdruck in der Flasche kann durch ein kleines Handgebläse (Gummiballpumpe) gegenüber dem Außendruck erhöht werden.

##### Apparatur nach **Flammersfeld**

Glaskolben mit aufgesetztem Präzisions-Glaszylinder und Kunststoffkolben. Argon, Stickstoff und Kohlendioxid in Stahlflaschen. Lichtschranke mit Zähler. Elektronische Handstoppuhr (1/100 s). Barometer.

**ACHTUNG:** Bitte gehen Sie sorgfältig mit den Apparaturen um! Die Glasapparaturen sind bruchempfindlich, wobei insbesondere das Schlitzventil bei den Gasoszillatoren wie eine Sollbruchstelle wirkt.

**HINWEIS:** Stahl-Gasflaschen unter hohem Druck sind grundsätzlich Gefahrenträger, die Vorsicht und Sorgfalt im Umgang erfordern. Bedienung der Gasflaschen nur nach Einweisung durch den Tutor! Zur Inbetriebnahme der Apparaturen unbedingt Hinweise im Platzskript beachten!

##### Messung nach **Clement-Desormes**

Mit der Gummiballpumpe wird ein Überdruck  $\Delta h_1$  von 80-100 mmH<sub>2</sub>O-Säule erzeugt. Nach der Druckerhöhung muss abgewartet werden, bis sich die Temperatur des Gases wieder an  $T_1$  = Raumtemperatur angeglichen und der Überdruck stabilisiert haben. Anschließend wird der Hahn der Flasche zur (adiabaten) Entspannung kurz geöffnet. Die Öffnungszeit muss geeignet gewählt werden (etwa 1 s). Sowohl eine zu kurze als auch eine zu lange Öffnungszeit verfälschen das Ergebnis systematisch. Danach wird der (isochore) Druckanstieg beobachtet, und das Maximum als Messergebnis  $\Delta h_3$  protokolliert. Die Messung ist zur Kontrolle und zur Fehlerabschätzung zu wiederholen.

Es ist nur eine Apparatur vorhanden, die zwischen den Arbeitsgruppen entsprechend getauscht werden muss.

##### Messungen nach **Flammersfeld**

Zur Messung der Periodendauer sind eine Lichtschranke mit Zähler und eine Handstoppuhr vorhanden, mit der Perioden von  $100 \tau$  gemessen werden sollen (Serien von wenigstens 10 Messungen für die unterschiedlichen Gase).

Die Messung des Luftdrucks erfolgt mit einem im Arbeitsraum vorhandenen Barometer. Die apparativen Daten (Arbeitsvolumen, Kolbenmasse, Kolbendurchmesser) sind im Platzskript angegeben.

Es gibt drei Aufbauten, je eine für die Gase Argon, Stickstoff und Kohlendioxid. Durch zyklisches Tauschen kann jede Gruppe an jeder Apparatur arbeiten.