

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Wichtige Grundbegriffe: Spezifische Wärmekapazität, Zustandsgleichung und Modell des idealen Gases, Gleichverteilungssatz, Freiheitsgrad, 1. Hauptsatz

Wärmekapazität: Führt man einem Körper der Masse m die Wärmemenge dQ zu, dann ist die sich einstellende Temperaturerhöhung dT proportional zur zugeführten Wärmemenge

$$dQ = m c dT, \quad (1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor c mit der SI-Einheit $[c] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ eine Stoffkonstante ist, die in kleineren Temperaturbereichen praktisch konstant ist und spezifische Wärmekapazität heißt. Durch Multiplikation mit der molaren Masse M (Masse in Kilogramm pro Mol) erhält man die molare Wärmekapazität

$$C_m = c \cdot M = \frac{M}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad (2)$$

mit der SI-Einheit $[C_m] = \text{J/mol K}$.

Gase dehnen sich bei Erwärmung wesentlich stärker aus als Festkörper oder Flüssigkeiten, deshalb ist die für eine Temperaturerhöhung benötigte Wärmemenge von den äußeren Bedingungen abhängig. Man unterscheidet die spezifischen Wärmekapazitäten c_v und c_p bei konstantem Volumen bzw. Druck und die molaren Wärmekapazitäten C_{mV} und C_{mP} . Die Messung der spezifischen Wärmekapazitäten erfolgt durch kalorimetrische Messungen, aber für die Messung bei konstantem Volumen ergeben sich bei Gasen besondere Schwierigkeiten, weil die Wärmekapazität des Kalorimeters größer als die der eingeschlossenen Gasmenge ist. Deshalb wird praktisch die spezifische Wärmekapazität von Gasen nur bei konstantem Druck (c_p) experimentell bestimmt und der Wert bei konstantem Volumen (c_v) aus dem leichter messbaren Adiabatenexponenten

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{mP}}{C_{mV}} \quad (3)$$

ermittelt.

Tab. 1 Wärmekapazitäten einiger Gase bei Zimmertemperatur

Gas	c_p ($10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$	c_v ($10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	C_{mP} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	C_{mV} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	$C_{mP} - C_{mV}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
He	5,23	1,66	3,15	20,93	12,60	8,33
Ar	0,52	1,66	0,313	20,93	12,56	8,37
O ₂	0,91	1,40	0,650	29,21	20,86	8,35
CO	1,05	1,40	0,750	29,31	20,93	8,38
CO ₂	0,85	1,31	0,646	36,93	28,43	8,50
N ₂ O	0,84	1,29	0,649	36,84	28,47	8,37

Aus den Daten für die Wärmekapazitäten einiger Gase (Tabelle 1) lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen, die thermodynamisch und statistisch begründet werden können:

1. Für alle Gase ist c_p größer als c_v bzw. C_{mP} größer als C_{mV} .
2. Die Differenz der molaren Wärmekapazitäten ist für alle Gase gleich.
3. Der Adiabatenexponent ist von der Zahl der Atome im Molekül abhängig.

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

Thermodynamische Deutung: Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Summe aus zugeführter Wärmeenergie dQ und der dem System zugeführten Arbeit dW gleich der Änderung der inneren Energie dU mit

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV. \quad (4)$$

Die innere Energie ist eine thermodynamische Zustandsgröße und bei idealen Gasen allein eine Funktion der absoluten Temperatur. Für die zugeführte Arbeit setzt man $dW = -p dV$, denn eine Verkleinerung des Volumens ($dV < 0$) bedeutet, dass dem System Arbeit zugeführt wird, die positiv zu rechnen ist.

Aus dem ersten Hauptsatz folgt unter Verwendung von (1) für die Erwärmung eines Gases bei konstantem Volumen

$$dU = dQ_v = mc_v dT \quad (5)$$

und für die Erwärmung bei konstantem Druck

$$dU = dQ_p - p dV = mc_p dT - p dV. \quad (6)$$

Ersetzt man die Volumenarbeit $p dV$ mit Hilfe der Zustandsgleichung der idealen Gase $pV = \nu RT$, wobei ν die Anzahl der Mole und R die allgemeine Gaskonstante ist, dann erhält man aus (5) und (6)

$$mc_v dT = mc_p dT - \nu R dT, \quad C_{m\nu} dT = C_{mp} dT - \frac{\nu M}{m} R dT \quad \text{und} \quad R = C_{mp} - C_{m\nu}. \quad (7)$$

Damit sind die beiden ersten aus Tabelle 1 abgeleiteten Folgerungen thermodynamisch erklärt. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist kleiner als bei konstantem Druck, weil bei Erwärmung bei konstantem Volumen nur die innere Energie des Gases wächst, während bei konstantem Druck auch noch eine Volumenarbeit zu verrichten ist.

Kinetische Gastheorie: In der kinetischen Gastheorie wird aus den mechanischen Eigenschaften der Atome (Masse, Geschwindigkeit, Energie u. a.) das thermodynamische Verhalten eines Systems abgeleitet. Danach kann der Druck eines Gases auf eine Gefäßwand durch die elastischen Stöße auftreffender Atome erklärt werden, und die absolute Temperatur erweist sich als proportional der mittleren kinetischen Energie aller in ungeordneter Wärmebewegung befindlichen Atome. Das ist der Inhalt des *Gleichverteilungssatzes*:

Im thermodynamischen Gleichgewicht hat jedes Teilchen für jeden am Energieaustausch beteiligten Freiheitsgrad im zeitlichen Mittel die Energie $\frac{k \cdot T}{2}$, wobei k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist.

Für 1 Mol ergibt sich pro Freiheitsgrad die mittlere Energie zu

$$E_{\text{kin}} = N_A \cdot \frac{1}{2} k T = \frac{1}{2} R T, \quad (8)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ($6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen/Mol) ist. Die gesamte innere Energie ergibt sich durch Abzählen der Freiheitsgrade.

Freiheitsgrade: Die Zahl der unabhängigen Zustandsparameter, die zur Beschreibung eines physikalischen Systems benötigt werden, nennt man Freiheitsgrade. In der Mechanik sind dies z. B. die Lagekoordinaten zur Beschreibung eines Systems. In der Thermodynamik bezeichnet man mit Freiheitsgrad die Zahl der Zustandsparameter, zwischen denen die Energie der Wärmebewegung ausgetauscht werden kann. Für einen Massepunkt bzw. eine starre Kugel (Modell eines einatomigen Gases) ergeben sich 3 unabhängige Freiheitsgrade der Translation. Auf Grund dieses Modells nehmen die Freiheitsgrade der Rotation nicht am Energieaustausch teil, weil die Stöße untereinander zentrale Stöße sind, so dass durch sie Rotationen nicht

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

erzeugt oder geändert werden können. Für ein zweiatomiges Molekül stellt man sich die Atome hantelförmig angeordnet vor (s. Abb. 1), mit festem Abstand.

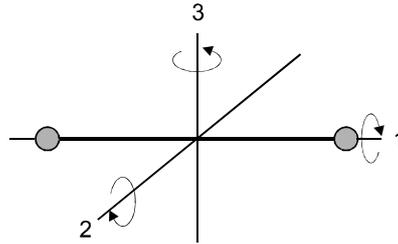


Abb. 1 Hantelmodell

Eine solche Anordnung hat neben den 3 Freiheitsgraden der Translation auch 2 Freiheitsgrade der Rotation um die Achsen 2 und 3. Die Rotation um die Achse 1 nimmt aus dem gleichen Grund wie bei der Kugel am Energieaustausch nicht teil.

Bei einem dreiatomigen Molekül liegen i.a. nicht alle Atome auf einer Geraden und deshalb nehmen alle 3 Freiheitsgrade der Rotation am Energieaustausch teil. Das Molekül hat insgesamt 6 Freiheitsgrade (s. Tabelle 2).

Die gleiche Zahl von Freiheitsgraden hat ein Festkörper, denn in ihm führen die Atome infolge der Wärmebewegung Schwingungen um eine Ruhelage aus. Da die Bewegung eines linear schwingenden Körpers (z. B. eine Kugel zwischen zwei befestigten Spiralfedern) durch Angabe seiner Lagekoordinate und Bewegungsrichtung (potentielle und kinetische Energie) bestimmt ist, hat er also 2 Freiheitsgrade. Im Festkörper schwingen die Atome in 3 unabhängigen Schwingungsrichtungen, so dass sich 6 Freiheitsgrade ergeben.

Berechnung der molaren Wärmekapazitäten und des Adiabatenexponenten: Aus dem Gleichverteilungssatz (8) ergibt sich für die innere Energie eines Moles eines idealen Gases mit f Freiheitsgraden

$$U = E_{\text{kin}} = f \frac{1}{2} RT \quad (9)$$

und unter Verwendung von (2), (5) und (7) weiter

$$C_{\text{mV}} = \frac{dQ_{\text{V}}}{dT} = \frac{dU}{dT} = f \frac{R}{2} \quad \text{und} \quad (10)$$

$$C_{\text{mp}} = \frac{dQ_{\text{p}}}{dT} = R + C_{\text{mV}} = (f + 2) \frac{R}{2}. \quad (11)$$

Für den Adiabatenexponenten ergibt sich die Beziehung

$$\kappa = \frac{c_{\text{p}}}{c_{\text{v}}} = \frac{C_{\text{mp}}}{C_{\text{mV}}} = 1 + \frac{2}{f}. \quad (12)$$

Die sich aus (10), (11) und (12) ergebenden Zahlenwerte bilden die letzten 3 Spalten in Tabelle 2.

Tab. 2 Zahl der Freiheitsgrade und Rechenergebnisse nach Gl.(10), (11) und (12)

Atome im Molekül	Zahl der Freiheitsgrade f			Molwärmern		Adiabatenexponent $\kappa = c_{\text{p}} / c_{\text{v}}$ $= C_{\text{mp}} / C_{\text{mV}}$
	Translation	Rotation	gesamt	C_{mV}	C_{mp}	
1	3	-	3	12,47	20,79	1,67
2	3	2	5	20,79	29,10	1,40
3	3	3	6	24,94	33,25	1,33

Damit ist auch die dritte Schlussfolgerung bestätigt. Die Rechenwerte in Tabelle 2 stimmen mit den experimentellen Ergebnissen in Tabelle 1 innerhalb der Fehlergrenzen weitgehend

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

überein. Die Messung der spezifischen Wärmekapazität als makroskopischer Größe gibt also experimentell Aufschluss über den atomaren Aufbau der Stoffe!

κ - Bestimmung nach Clément-Desormes: Die adiabatische Expansion eines Gases wird hier zur Messung des Adiabatenexponenten benutzt. In eine etwa 20 Liter fassende Glasflasche F (Abb. 2) ragt ein Glasrohr G, an dem sich ein Zweiwegehahn befindet. Der Zweiwegehahn ist einseitig mit einem Druckball D versehen und an der anderen Seite mit der Außenluft direkt verbunden. Außerdem ist an dem Rohr ein Manometer M angebracht, mit dem man den Druckunterschied zwischen dem Innern der Flasche und dem Außenraum messen kann. Die Kugel K ist angeschmolzen, damit die Manometerflüssigkeit nicht versehentlich in die Glasflasche gelangt.

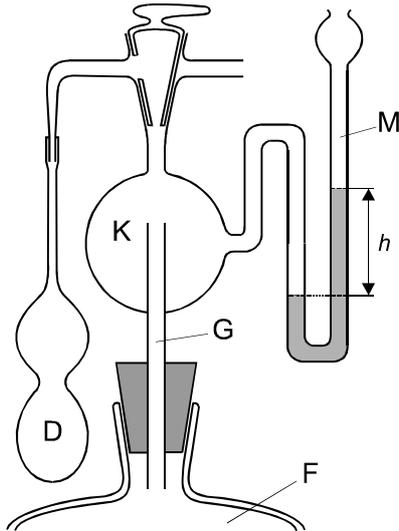


Abb. 2 Versuchsaufbau nach Clément-Desormes

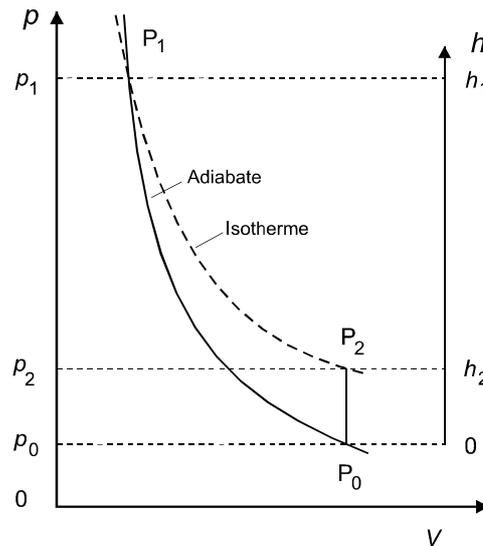


Abb. 3 Clément-Desormes-Versuch

Mit Hilfe des Druckballes erhöht man den Druck in der Glasflasche etwas über den äußeren Luftdruck p_0 (Punkt P_1 in Abb. 3). Anschließend öffnet man den Zweiwegehahn kurzzeitig bis zum adiabatischen Druckausgleich (Punkt P_0 in Abb. 3), so dass das Manometer keinen Höhenunterschied mehr anzeigt. Nach dem Schließen des Zweiwegehahnes beginnt der Druck in der Glasflasche zu steigen, denn bei der adiabatischen Entspannung kühlte sich das Gas ab und nimmt erst allmählich wieder die Temperatur der Umgebung an. Das Manometer zeigt einen langsamen Druckanstieg an bis zum Druck p_2 (Punkt P_2 in Abb. 3). Die Adiabate zwischen P_1 und P_0 wird durch die Poissonsche Gleichung

$$pV^\kappa = \text{const. mit } \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{ad}} = -\kappa \frac{pV^\kappa}{V} = -\kappa \frac{p}{V} \quad (13)$$

beschrieben. Für eine Isotherme zwischen P_1 und P_2 erhält man nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz

$$pV = \text{const. mit } \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{iso}} = -\frac{p}{V}. \quad (14)$$

Da zwischen P_2 und P_0 eine isochore Zustandsänderung erfolgt, ist die Volumenänderung in beiden Fällen gleich, und man erhält aus (13) und (14) daher

$$\kappa = \frac{(dp/dV)_{\text{ad}}}{(dp/dV)_{\text{iso}}} = \frac{dp_{\text{ad}}}{dp_{\text{iso}}} = \frac{\Delta p_{\text{ad}}}{\Delta p_{\text{iso}}} = \frac{h_1}{h_1 - h_2}. \quad (15)$$

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

Der Übergang von den Differentialen zu den Differenzen verursacht keinen größeren Fehler, weil die Druckdifferenzen gering sind.

κ -Bestimmung nach Rüchardt: Die Anordnung besteht aus einem 5 l (Volumen V) fassenden Glaskolben K (Abb. 4), in den über einen Stutzen S ein schwacher Gasstrom eingeleitet wird und auf dem lotrecht stehend ein Präzisionsglasrohr R aufgesetzt ist. In dem Präzisionsglasrohr, das in halber Höhe eine Öffnung O hat, befindet sich ein Schwingkörper SK aus Kunststoff. Ist der Schwingkörper unterhalb der Öffnung O, so steigt der Gasdruck in dem Kolben langsam an und beschleunigt den Schwingkörper, bis dieser oberhalb der Öffnung O steht. Ist die Öffnung O frei, gleicht sich der Druck aus und der Schwingkörper fällt herab. Der Schwingkörper führt eine ungedämpfte Schwingung um die Öffnung O aus, weil die durch die Reibung entstehenden Verluste durch die Energie des einströmenden Gases kompensiert werden.

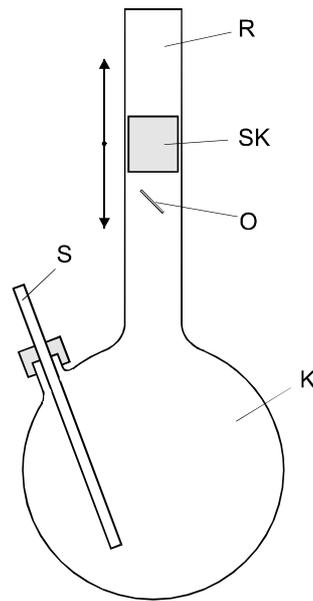


Abb. 4
Schwingungsmethode

Sind m_1 die Masse, r der Radius des Schwingkörpers und p_o der äußere Luftdruck, dann befindet sich der Schwingkörper im Gleichgewicht, wenn der Druck im Rohr

$$p = p_o + \frac{m_1 g}{\pi r^2} \quad (16)$$

ist. Schwingt der Körper um die Strecke x aus der Gleichgewichtslage heraus, dann ändert sich der Druck p um Δp , und es gilt $m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} = \pi r^2 \cdot \Delta p$. Da der Vorgang adiabatisch erfolgt,

erhält man für die Druckänderung nach (13) $\Delta p = -\kappa p \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\kappa p \pi r^2}{V} x$ und die Differential-

gleichung einer ungedämpften Schwingung $m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{\kappa p \pi^2 r^4}{V} x = 0$ mit der Periodendauer

$$T^2 = \frac{4\pi^2}{\omega^2} = \frac{4Vm_1}{\kappa p r^4}. \quad (17)$$

Weil auch die Gasmasse m_2 im Präzisionsglasrohr mitschwingt, muss m_1 durch $m = m_1 + m_2$ ersetzt werden und der Adiabatenexponent ergibt sich aus der Gleichung

T7 SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT IDEALER GASE

$$\kappa = \frac{4Vm}{r^4 p T^2}. \quad (18)$$

AUFGABEN

1. Man bestimme den Adiabatenexponenten von Luft nach der Methode von Clément-Desormes aus 6 Messungen bei Überdruck gemäß (15) unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektur.
2. Man bestimme den Adiabatenexponenten von Luft nach der Schwingungsmethode aus 6 Messungen für jeweils 100 Schwingungen nach (18) und vergleiche ihn mit dem Ergebnis von Aufgabe 1.
3. Wie Aufgabe 2, aber für Argon.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für *Aufgabe 1* verwendet man zweckmäßig folgendes Korrekturverfahren: Der Überdruck am Manometer stellt sich auch nach längerem Warten nicht konstant ein, sondern steigt bzw. fällt langsam, was durch Änderungen der Zimmertemperatur verursacht ist. Man beobachte das Einstellen des Überdrucks vor und nach der Expansion etwa 5 min lang (Ableseung jede Minute) und trage den Druckverlauf über der Zeit grafisch auf (Abb. 5). Man erkennt dann an dem parallelen Verlauf der Kurventeile AB und DE deutlich die Überlagerung einer kontinuierlichen Temperaturänderung. Den Höhenunterschied $h_1 - h_2$, der sich ohne diesen Temperatureffekt eingestellt hätte, erhält man durch rückwärtige Verlängerung von DE bis zum Schnitt mit der den Moment der Expansion kennzeichnenden Senkrechten BC.

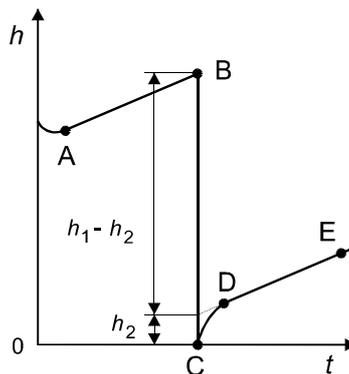


Abb. 5
Temperaturkorrektur

FRAGEN

1. Beschreiben Sie ein Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p !
2. Wogegen wird bei der spezifischen Wärmekapazität c_p Volumenarbeit geleistet?
3. Wie wirkt sich der Masseverlust an Luft für den κ -Wert im Versuch nach Clément-Desormes aus, wenn durch Öffnen des Hahnes Gas ausströmt?
4. Aus welchem Versuch folgert man, dass die innere Energie eines idealen Gases nur eine Funktion der absoluten Temperatur ist?