Messung der molaren Wärmekapazitäten C_p und C_V von Luft sowie des Adiabatenexponenten $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

Ziele

- Kalorimetrische Messung von C_p und C_V von Luft in einer Glasflasche
- Messung von γ mit einem Gasfederresonanzgerät

1 Grundlagen

Bitte informieren Sie sich vor dem Versuch über die folgenden physikalischen Zusammenhänge:

1) Wie sind C_p und C_V definiert, wie unterscheiden sich die Messbedingungen?
2) Warum ist C_V kleiner als C_p?
3) Was folgt für ΔT laut dem Gesetz für ideale Gase $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ für die Messbedingungen konstanter Druck, konstantes Volumen (n – Stoffmenge des Gases, T – Temperatur, p – Druck, V – Volumen, R – Gaskonstante)?
4) Was ist eine adiabatische Zustandsänderung?
5) Was bedeutet Resonanz, wie erkennt man sie?

1.1 Direkte Messung von C_p und C_V von Luft – das Messprinzip

Abbildung (1) zeigt das Messprinzip. Ein Strompuls erhitzt das Gas, was im Aufbau links zu einer Druckerhöhung ohne Volumenänderung führt, da ein Manometer ohne bewegliche Membran (piezoelektrische Druckmessung) verwendet wird. Der reibungsfrei verschiebbare Kolben einer Gasspritze erlaubt rechts im Aufbau die Messung

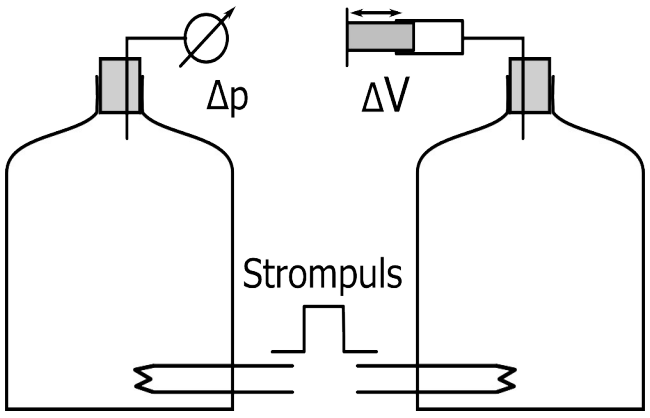

Abbildung 1: Prinzip der kalorischen Messung. Das Gas in einer Glasflasche wird durch einen Strompuls erhitzt. Links ohne, rechts mit ΔV. Links mit, rechts ohne Δp.

der Volumenausdehnung und sorgt gleichzeitig dafür, dass der Druck konstant bleibt.

Im Anhang wird gezeigt, dass für die molaren Wärmekapazitäten unter den genannten Versuchsbedingungen die folgenden Ausdrücke gelten.

$$C_\mathrm{p} = R \cdot \frac{U\,I}{p} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V} \tag{1}$$

$$C_\mathrm{V} = R \cdot \frac{U\,I}{V} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p} \tag{2}$$

Dabei ist R die Gaskonstante $\left(R = 8{,}31\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}\right)$. Spannung U und Strom I des Heizpulses sollen während der Pulsdauer Δt konstant sein. p und V sind die Ausgangswerte, Δp und ΔV die Änderungen durch den Heizpuls.

Die Gleichungen gelten nur, wenn die eingebrachte Wärme $U\ I\ \Delta t$ alleine dem Gas „zu Gute kommt“, also nicht die Glasflasche aufheizt. Dies wird aus dem Ansatz klar, der zu diesen Gleichungen führt (siehe Anhang). Da ein Wärmeübertrag auf das Glas jedoch nicht vermieden werden kann, darf man nur mit kurzen Pulsen arbeiten. Die Wärmeaufnahme von Glas ist ein langsamer Prozess, weil die Wärme durch die schlechte Leitfähigkeit nur langsam in die Tiefe der Wand eindringen kann.

1.2 Messung des Adiabatenkoeffizienten γ mit dem Gasfederresonanzgerät

Ein Glasrohr mit einem über seine gesamte Länge präzise eingehaltenem Innendurchmesser wird genau senkrecht montiert und unten verschlossen, siehe Abbildung (2). Führt man einen genau eingepassten Aluminiumzylinder von oben ein, so ruht dieser auf dem „Luftpolster“, das die unter ihm eingeschlossene Luft mit dem Volumen V bildet.

Nur wenig Luft kann zwischen Rohr und Aluzylinder vorbeiströmen, sodass der Zylinder nur langsam nach unten gleitet, langsam genug, um die eigentliche Messung auszuführen.

Dazu ist ein kleiner Permanentmagnet in den Zylinder eingebettet, im Bild rechts durch „Nord“ und „Süd“ angedeutet.

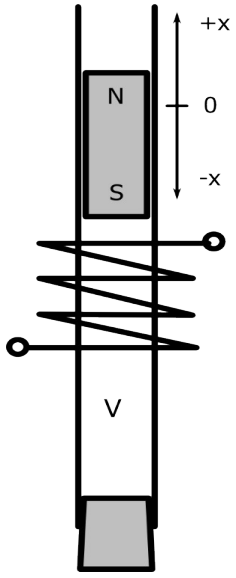

Abbildung 2: Prinzip des Gasfederresonanzgeräts.

Das Wechselfeld, genauer der Gradient des Magnetfeldes, einer über das Glasrohr geschobenen Spule versetzt den Aluzylinder in erzwungene Schwingungen. Trifft die Erregerfrequenz, die am Netzgerät der Spule stufenlos eingestellt werden kann, die Eigenfrequenz des Zylinders auf seiner „Gasfeder“, so wird die Schwingungsamplitude maximal. Es tritt Resonanz ein. Durch visuelle Beobachtung der Amplitude kann somit die

Eigenfrequenz f_e einigermaßen genau ermittelt werden.

Die Kompression und Expansion des Gases durch die Schwingung erfolgt so schnell, dass kein Wärmeübertrag auf das Glasrohr erfolgt. Es liegt also eine periodische adiabatische Zustandsänderung vor. Im Anhang wird gezeigt, dass für f_e folgende Beziehung gilt:

$$f_e = \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma\, p}{m\, V}} \tag{3}$$

Dabei ist A die Querschnittfläche des Zylinders und m seine Masse, V das eingeschlossene Gasvolumen und p der Gasdruck beim Nulldurchgang des Zylinders. Letzterer ist gleich dem äußeren Luftdruck zu setzen, da beim Nulldurchgang der Druck unterhalb und oberhalb des Zylinders gleich sein muss (keine Auslenkung – keine Rückstellkraft).

Die Messung von f_e gestattet also die Bestimmung des Adiabatenkoeffizienten γ, wenn die Parameter A, p, V und m bekannt sind.

2 Aufgaben und Hinweise

Die Aufbauten für die Bestimmung von C_V und C_p sind jeweils nur einmal vorhanden, die Gruppen müssen also die Plätze tauschen. Die Gasvolumina in beiden Flaschen betragen jeweils 11,5 Liter.

2.1 Messung von C_V

Stellen Sie zunächst den Dreiwegehahn, siehe Abbildung (3), am Flaschenstopfen so, dass Flasche und Druckmessgerät mit der Umgebungsluft verbunden sind. Der Hebel am Hahn steht dann waagerecht mit der roten Markierung nach unten. Diese Stellung soll A genannt werden, A wie Ausgleich.

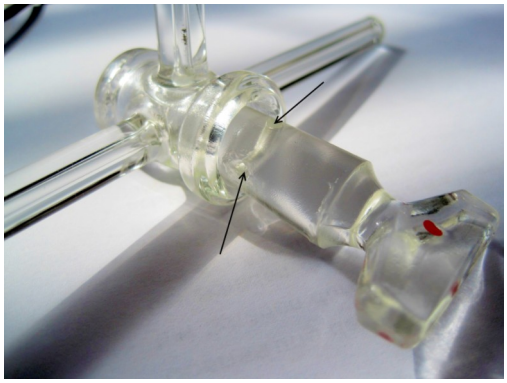

Abbildung 3: Dreiwegehahn aus Glas. Der Stopfen ist halb aus dem Schliff herausgezogen, man erkennt die T-förmige Bohrung (Pfeile). Der rote Punkt am Hebel zeigt immer in Richtung der kurzen Bohrung.

Schalten Sie das Druckmessgerät ein. Es handelt sich um ein empfindliches Feinmanometer von relativ hoher Genauigkeit.[1] Es sollte ein (Differenz-)Druck von weniger als $\pm 2\,\mathrm{Pa}$ angezeigt werden.[2]

Drücken Sie nun die Taste „max“. Daraufhin sollte unterhalb des Momentanwertes der Maximalwert seit dem Einschalten erscheinen. Der Maximalwert kann durch längeres Drücken der Taste „max“ auf den Momentanwert zurückgesetzt werden.

Nun drehen Sie den Hahn in Uhrzeigerrichtung senkrecht (rote Markierung links), Stellung M wie Messung. Flasche und Manometer sind verbunden, die Leitung zur Umgebung ist geschlossen.

Um ein Gefühl für die Empfindlichkeit der Messung und die Kleinheit der zu messenden Druckanstiege zu bekommen, erwärmen Sie die Flasche mit beiden Händen für ca. 5 s und beobachten die Druckanzeige. Sie sehen, dass man während der eigentlichen Messung die Flasche besser nicht anfasst und auch keine Wärmequelle in ihre Nähe bringt.

Nach Druck- und Temperaturausgleich (Stellung A) und Rücksetzen des Maximalwertes von p stellen Sie den Hahn erneut auf Stellung M. Lösen Sie nun einen Strompuls von 1 s Dauer aus und beobachten Sie, wie Momentan- und Maximalwert des Druckes steigen. Nachdem der Momentanwert wieder abfällt, können Sie den Dreiwegehahn wieder in Stellung A bringen, um dem System Zeit für den Ausgleich zu geben. Hektik beim Bedienen von Hahn und Druckmessgerät ist völlig unnötig.

1 Die Auflösung der Anzeige beträgt 1 Pa. Die Genauigkeit kann für den hier verwendeten Druckbereich (<150 Pa) und diese Messmethode auf $\pm 5\,\mathrm{Pa}$ geschätzt werden (laut Hersteller Linearitätsfehler, Hysteresefehler).

2 Mit dem Knopf „Tara“ kann auf Null gestellt werden. Warten Sie aber etwas, bevor Sie „Tara“ drücken.

Der gespeicherte Maximalwert und die eingestellte Pulsdauer stellen ein Messwertepaar (Δp, Δt) dar.

Messen Sie nun für mindestens 8 Zeiten Δt zwischen 0,1 und 2 s das dazugehörige Δp. Nach jedem Strompuls muss für Druck- und Temperaturausgleich gesorgt – also Stellung A ausreichend lange eingehalten – werden.

Tragen Sie $\Delta p(\Delta t)$ während der Messung in ein Diagramm ein (Teil des Messprotokolls). Für die Auswertung notieren Sie das Flaschenvolumen V (auf der Flasche angegeben), sowie Strom I und Spannung U des Pulsnetzgerätes (werden angezeigt).

Im Rahmen der Protokollerstellung bestimmen Sie mit linearer Regression die Ausgleichsgerade und anhand deren Steigung mit Gleichung (2) die molare Wärme C_V .

2.2 Messung von C_p

Abbildung (4) zeigt den Aufbau. Bei der Versuchsdurchführung ist auf eine senkrechte Anordnung der Gasspritze mit hängendem Kolben zu achten. Durch diese Position wird die Reibung bei der Kolbenbewegung gegenüber einer vertikalen Stellung wie in der Abbildung (2) vermindert. Um diese Reibung weiter herabzusetzen, wird der Kolben während der Messung in Rotation versetzt, wobei der Metallring mit den Klemmschrauben für eine Erhöhung des Trägheitsmomentes sorgt (Schwungrad).

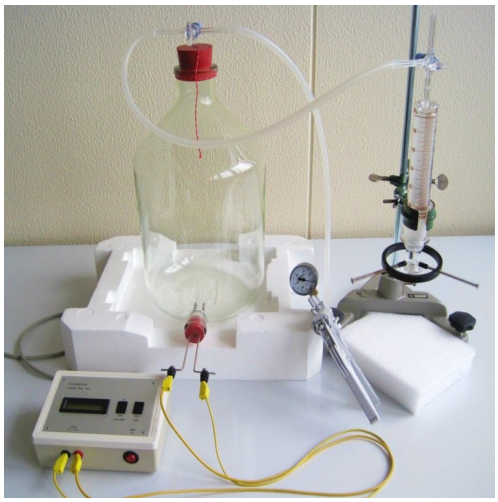

Abbildung 4: Aufbau zur Messung von Cp.

Die Handpumpe dient dazu, den Kolben der Gasspritze anzuheben. Das heißt, der Druck in der Flasche wird so weit vermindert, dass der Kolben der senkrechten Spritze fast am oberen Ende steht. Danach wird die Handpumpe mit dem Dreiwegehahn auf der Glasflasche abgeklemmt.

Unmittelbar, nachdem der senkrechte Kolben nach oben gebracht wurde, wird dieser relativ rasch wieder absinken, woraufhin Sie ihn wieder nach oben saugen müssen. Nach einer Weile wird er aber nur noch relativ langsam nach unten sinken. Erklären Sie im Protokoll, warum der Kolben nach dem ersten Anheben relativ schnell wieder absinkt, später jedoch vergleichsweise langsam.

Wenn der Kolben nur noch langsam nach unten gleitet, versetzen Sie ihn in Drehbewegung und lösen einen Heizpuls von 1 s aus. Beobachten Sie die Volumenzunahme ΔV.

Die Volumenzunahme und die eingestellte Pulsdauer stellt das Messwertepaar (ΔV, Δt) dar.

Messen Sie nun für mindestens 8 Zeiten Δt zwischen 0,1 und 2 s das dazugehörige ΔV. Nach jedem Strompuls muss der Messkolben wieder möglichst hoch angehoben werden[3]. Achten Sie auf eine leicht abzulesende Ausgangsstellung.

Tragen Sie $\Delta V(\Delta t)$ während der Messung in ein Diagramm ein (Teil des Messprotokolls). Strom I und Spannung U des Pulsnetzgerätes werden von diesem angezeigt. Vergessen Sie nicht, die Werte zu notieren.

Während der Protokollerstellung bestimmen Sie mit linearer Regression die Ausgleichsgerade und anhand deren Steigung mit Gleichung (1) die molare Wärme C_p. Den aktuellen Luftdruck für Osnabrück (Westerberg) entnehmen Sie bitte dem Internet. Der Unterdruck durch den hängenden Kolben muss natürlich vom herrschenden Luftdruck abgezogen werden, um das korrekte p in Gleichung (1) zu erhalten. Für diese Korrektur nötige Daten sind: Kolbendurchmesser = 31 mm, Kolbenmasse inklusive Metallring = 190,5 g.

Geben Sie zusammenfassend die Ergebnisse für C_p und C_V an, diskutieren Sie $C_\mathrm{p} - C_\mathrm{V}$ und vergleichen Sie mit den Literaturwerten.

3 Je tiefer der Kolben im Zylinder ist, desto größer ist die abdichtende Fläche und desto geringer die Leckrate.

2.3 Messung des Adiabatenkoeffizienten

In Abbildung (5) sehen Sie eine Fotografie des Aufbaus.

Der Aluzylinder (mit Permanentmagnet) schwebt auf dem Luftpolster im Rohr. Ähnlich wie beim Aufbau zur Messung in Abschnitt 2.2 strömt auch hier eine geringe Menge Luft im Spalt zwischen Zylinder und Rohr vorbei, sodass der Zylinder allmählich absinkt. Dies erschwert die Messung, da man eine gewisse Zeit braucht, bis man die Resonanz eingestellt hat.

Daher wird durch eine kleine Membranpumpe eine geringe Menge Luft fortwährend von unten in das Rohr eingeblasen. Diese Menge kann mithilfe eines Nadelventils eingestellt werden.

Richten Sie die Spule so aus, dass ihr oberer Rand bei 65 cm^3 auf der Skala des Rohres liegt. Öffnen Sie das Nadelventil, um den Zylinder so weit anzuheben, dass sein oberer Rand bei 66 cm^3 erscheint.[4] Versuchen Sie nun, den Gasfluss soweit zu drosseln, dass der Zylinder gerade schwebt oder nur ganz, ganz langsam steigt oder sinkt.

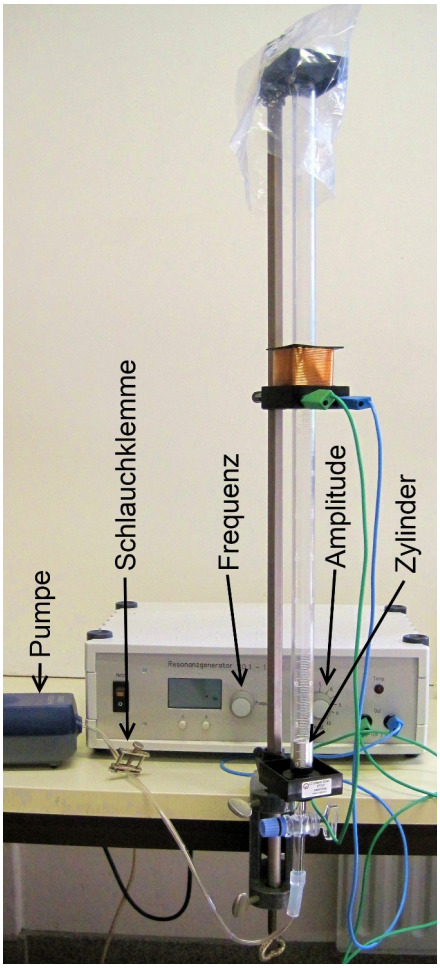

Abbildung 5: Gasfederresonanzgerät, die Schlauchklemme und der Absperrhahn wurden inzwischen durch ein Nadelventil ersetzt.

Der Zylinder befindet sich nun in einem Spulenbereich, in dem sich der B-Gradient am wenigsten mit der Höhe ändert. Die antreibende Kraft bleibt daher nahezu konstant, auch wenn sich der Zylinder während der Suche nach der Resonanzfrequenz leicht steigt oder fällt.

Nehmen Sie den Wechselstromgenerator mit der Amplitude 1,5 in Betrieb. Unterhalb der Frequenzanzeige kann der Frequenzbereich durch zwei Taster angewählt werden, der beim Drehen des Einstellrades verändert wird. Beginnen Sie mit dem 1 Hz-Bereich. Natürlich können Sie auch mit dem Literaturwert für den Adiabatenkoeffizienten γ und mit Gleichung (3) die zu erwartende Resonanzfrequenz ausrechnen, sodass Sie weniger suchen müssen. Möglicherweise müssen Sie am Nadelventil den Fluss für eine konstante Höhe leicht nachregeln, wenn der Zylinder zu schwingen beginnt.

Suchen Sie zunächst grob die Resonanzfrequenz. Einen genaueren Wert stellen Sie am besten im

4 Das Messvolumen V beträgt dann 63,5 cm^3, da das Volumen des Zylinders ca. 2,5 cm^3 entspricht.

0,1 Hz-Bereich des Generators ein. Im 0,01 Hz-Bereich ist erst nach vielen Umdrehungen des Einstellrades eine Änderung der Amplitude zu erkennen. Drehen Sie im 0,1 Hz-Bereich den Frequenzeinstellknopf rasch hin und her, so findet man die Resonanz am besten. Versuchen Sie nicht, sich langsam der Resonanz zu nähern.

Berechnen Sie γ. Die Masse des Aluzylinders beträgt m = 8,8 g, der Innendurchmesser des Glasrohrs beträgt 14 mm.

Notieren Sie <u>während</u> der Messung die Genauigkeit, mit der Sie V und f_e einstellen können!

Wiederholen Sie die Messung für eine möglichst kleine Amplitude des Spulenstroms. Erläutern Sie im Protokoll, wozu diese erneute Messung gut sein könnte (siehe Anhang). Bei zu kleinen Amplituden kann es vorkommen, dass die Schwingung nicht stabil ist (Staubteilchen).

Wiederholen Sie die Messung bei einem kleineren Volumen V zwischen 40 und 55 cm^3.

Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Wert nach der kinetischen Gastheorie.

Anhang

Herleitung der verwendeten Formeln

Die **molaren Wärmekapazitäten** C_p und C_V sind beide definiert durch

$$C_{\mathrm{p,V}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \,, \tag{4}$$

wobei n die betrachtete Stoffmenge in mol, ΔQ die eingebrachte Energie (hier in elektrischer Form $\Delta Q = U\, I\, \Delta t$) und die resultierende Temperaturerhöhung beschreiben. Allerdings gelten verschiedene spezielle Rahmenbedingungen, nämlich einmal Erwärmung des Gases bei konstantem Druck und einmal bei konstantem Volumen. Das bedeutet, dass im Experiment bei gleichem ΔQ unterschiedliche Werte für ΔT resultieren. Nun wäre aber bei den gegebenen Bedingungen ΔT schwer zu messen, da nur einige hundertstel Grad zu erwarten sind.

Daher wird die Messung von ΔT durch eine Messung von Δp, beziehungsweise ΔV, ersetzt. Bei den vorliegenden Bedingungen darf man die Luft als ideales Gas betrachten und die Gültigkeit der Gasgleichung $pV = nRT$ annehmen. Unter den speziellen Bedingungen $\Delta p = 0$, bzw. $\Delta V = 0$, kann die Gasgleichung in Form von endlichen Differenzen geschrieben werden. Es gilt:

C_p -Experiment	C_V -Experiment
$\Delta T = \frac{p}{nR} \Delta V$ (5) (p konstant)	$\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta p$ (6) (V konstant)
$C_\mathrm{p} = \frac{1}{n} \cdot \frac{nR\Delta Q}{p\,\Delta V} = \frac{RUI}{p} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V}$ (5) in (4)	$C_\mathrm{V} = \frac{1}{n} \cdot \frac{nR\Delta Q}{V\,\Delta p} = \frac{RUI}{V} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}$ (6) in (4)

Damit sind die Gleichungen (1) und (2) hergeleitet.

Die Gleichung für die **Eigenfrequenz der Gasfeder** wird dadurch hergeleitet, dass man zeigt, dass für kleine Auslenkungen ein linearer Zusammenhang zwischen Auslenkung und Rückstellkraft besteht. So wird die Federkonstante D ermittelt: Es gilt $f_\mathrm{e} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{D}{m}\right)}$ (m ist die Zylindermasse).

Wird der Zylinder um die Strecke x ausgelenkt, so ändert sich das Volumen V mit A als Querschnittsfläche des Rohres um den Wert $\Delta V = \pm A\, x$. Mit dieser Volumenänderung geht eine Druckänderung Δp einher, die, wie erwähnt, unter adiabatischen Bedingungen erfolgt, also der Beziehung $p = K\, V^{-\gamma}$ mit K als Konstante folgt.

Damit ist sofort klar, dass ein lineares Kraftgesetz nur genähert für kleine ΔV, also kleine x gelten kann.

Um dies zu zeigen, hilft die Taylor-Entwicklung und man findet

$$\Delta p = -\gamma K V^{-\gamma-1} \Delta V + \gamma(1+\gamma) K V^{-\gamma-2} \Delta V^2 + \ldots . \tag{7}$$

Höhere Glieder können nur noch kleiner als das zweite Glied sein, was man natürlich mathematisch beweisen kann, was aber angesichts des Graphen von $p = K V^{-\gamma}$, mit γ zwischen 1 und 2 ohnehin klar ist.

In Gleichung (7) kann man für $K V^{-\gamma}$ wieder p einsetzen und erhält

$$\Delta p = -\gamma p V^{-1} \Delta V + \gamma(1+\gamma) p V^{-2} \Delta V^2 + \ldots . \tag{8}$$

Der Term proportional zu ΔV^2 steht einem linearen Kraftgesetz im Wege. Um zu zeigen, dass er für kleine Auslenkungen möglicherweise ignoriert werden kann (und damit erst recht höhere Potenzen von ΔV), müssen experimentelle Werte eingesetzt werden.

Mit dem empfohlenen Strom des Netzgerätes („Amplitude 1-2“) erreicht man je nach Abstand des Zylinders zur Spule ein maximales ΔV von beispielsweise 1 cm^3 bei V = 60 cm^3. Setzt man großzügig γ = 2, so ergibt der erste Term einen Beitrag zur Druckamplitude von 333 Pa und der zweite von 16,7 Pa.

Deshalb reicht die Betrachtung von $\Delta p = -\gamma p V^{-1} \Delta V$.

Bezeichnet man mit F die Rückstellkraft und mit A die Innenquerschnittsfläche des Rohres, so folgt mit $\Delta p = \frac{F}{A}$ und $\Delta V = A x$ das Kraftgesetz

$$F = -A^2 \gamma p V^{-1} x \quad . \tag{9}$$

Damit ist die „Federkonstante“ D gleich $A^2 \gamma p V^{-1}$ und es ergibt sich Gleichung (3).