



## Versuch 6

# Spezifische Wärme und Gasthermometer

Name:	<b>Johannes Dörr</b> <b>Oliver Schönborn</b>	Gruppe:	3
		Datum:	03.07.2006
Assistent:	Katharina Lesch	testiert:	

## 1 Einleitung

Dieser Versuch ist dem Verhalten (idealer) Gase gewidmet und dient der Vertiefung der thermodynamischen Verständnisse. Während sich der erste Teil des Versuchs um eine Art der Temperaturmessung, nämlich das Gasthermometer dreht (welches im Versuch dazu benutzt werden soll, den absoluten Nullpunkt zu bestimmen), richtet sich das Augenmerk im zweiten Teil des Versuchs ganz auf die Spezifische Wärme der Luft und der Bestimmung der Freiheitsgrade.

## 2 Theorie

### 2.1 Das Gasthermometer

Das Gasthermometer ist ein Ausdehnungsthermometer bei dem die beobachtete Zustandsgröße das Volumen eines (nahezu) idealen Gases ist. Diese spezielle Art eines Thermometers bietet die Möglichkeit, Temperaturen sehr genau und dazu in großen Bereichen zu messen. Während gewöhnliche Metall- oder Quecksilberthermometer eine Temperaturdifferenz zwischen zwei benötigten Referenzpunkten messen können, diese aber aufgrund der Schmelz- und Siedepunkte des Ausdehnungsstoffes beeinträchtigt wird und sich die Ausdehnung des Stoffes nicht vollkommen linear zur zugeführten Wärmemenge verhält, bietet das Gasthermometer erhebliche Vorteile.

Verwendet man ein Gas, dass sich ähnlich einem idealen Gas verhält und einen sehr niedrigen Siedepunkt hat, kann man mit diesem Thermometer auch in extremen Temperaturbereichen messen. Während der Messung muss entweder der Druck oder das Volumen konstant gehalten werden. Der Anwendungsbereich eines Gasthermometers liegt für gewöhnlich zwischen  $-200^{\circ}\text{C}$  und  $+800^{\circ}\text{C}$ . Es existieren aber auch Anwendungen bis  $-272^{\circ}\text{C}$ , was sehr nahe am absoluten Nullpunkt von  $-273,15^{\circ}\text{C}$  liegt.

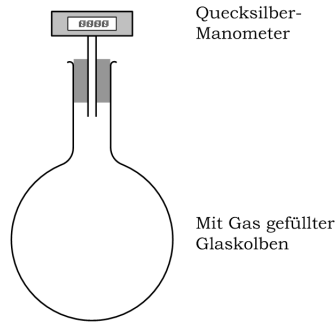


Figure 1: Schematische Zeichnung des Gasthermometers

Das Gasthermometer selbst besteht aus einer mit Gas, wie etwa Wasserstoff oder Helium, gefüllten Kugel. Diese beiden Gase eignen sich besonders gut, da ihr Verhalten sehr nah an dem idealer Gase liegt. Vor allem Helium beispielsweise hat einen sehr niedrigen Siedepunkt von  $4,22\text{ K}$  ( $-268,93^{\circ}\text{C}$ ). Die Kugel ist mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Wird die gasgefüllte Kugel durch ein umgebendes Wassergas erhitzt, so expandiert das Gas und drückt die im äußerem Arm des Manometers befindliche Quecksilbersäule nach oben. Durch diesen arm, der höhenverstellbar sein muß, wird gewährleistet dass das Volumen des eingeschlossenen Gases konstant bleibt und sich nur der Druck ändert, dies passiert dadurch, dass durch die Höhenverstellbarkeit die Höhe des Quecksilbers ausgeglichen werden kann und somit das Quecksilber im anderen Arm eine konstante Höhe hat. Der Druck des Gases ändert sich nach dem Idealen Gasgesetz (siehe Abschnitt 2.1) proportional zur Temperatur:

$$p_V(T) = \frac{nR}{V}T \quad (1)$$

Der resultierende Gasdruck entpricht der Druckdifferenz der Quecksilbersäulen plus dem außen herrschenden Luftdruck:

$$p_{Gas} = p_0 + \Delta h \quad (2)$$

Dabei ist  $p_0$  der äußere Luftdruck und  $\Delta h$  der Druck der Hg-Säulen-Differenz.

## 2.2 Das ideale Gasgesetz

Die sogenannte *thermische Zustandsgleichung idealer Gase*, auch unter dem Namen allgemeine Gasgleichung bekannt, beschreibt die Eigenschaften und das Verhalten eines sogenannten *idealen Gases*. Sie ist das Ergebnis der experimentell bestimmten Zusammenhänge von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Amontons und Avogadro. Das allgemeine Gasgesetz lautet:

$$p \cdot V = N \cdot K_B \cdot T \quad (3)$$

Dabei ist  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $N$  die Anzahl der Moleküle,  $T$  die Temperatur und  $K_B$  die Boltzmann-Konstante mit dem Wert  $K_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ . Die Gleiche Formel kann auch  $p \cdot V = nRT$  lauten, in diesem Fall ist  $n$  die Stoffmenge (in mol) und  $R$  die ideale Gaskonstante mit dem Wert  $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ . Die Gleichung sagt also das Verhalten eines idealen Gases sehr präzise voraus. Drei wichtige Zusammenhänge führten zur entdeckung dieser Universellen Gasgleichung:

1.  $V \propto T$  ( $p = \text{const.}$ ) - Charles-Gesetz
2.  $p \propto \frac{1}{V}$  ( $T = \text{const.}$ ) - Boyle-Mariotte-Gesetz
3.  $p \propto T$  ( $V = \text{const.}$ ) - Gay-Lussac-Gesetz

Diese Zusammenhänge gelten streng vor allem für ideale Gase, Gase, bei denen einige spezielle Näherungen gemacht werden, die ein Gas berechenbar machen. Während also die Van-der-Waals-Gleichung mit sogenannten *realen Gasen* umgeht, betrachtet das ideale Gasgesetz Gase mit Molekülen, die kein Eigenvolumen besitzen, die Moleküle werden als punktmassen angesehen. Zusätzlich üben die Teilchen idealer Gase keinerlei Anziehungskräfte aufeinander aus und können somit nur durch elastische Stöße miteinander in Wechselwirkung treten.

## 2.3 Die absolute Temperatur

Während die Celsius-Skala bestimmte Werte ihrer Skala an bestimmten Fixpunkten festlegt, wie zum Beispiel  $0^\circ\text{C}$  als der Schmelztemperatur von Eis und  $100^\circ\text{C}$  als der Siedetemperatur von Wasser, so legt die Skala der absoluten Temperatur, die sogenannte Kelvin-Skala ihren Nullpunkt auf den absoluten Nullpunkt,  $0\text{ K}$  ( $-273,15^\circ\text{C}$ ). An diesem Punkt, der praktisch noch nie erreicht, sondern nur genähert wurde, haben Moleküle theoretisch keine Volumenausdehnung sowie keine kinetische Energie mehr, sie sind also völlig in Ruhe. Obwohl die Referenzpunkte anders fixiert sind als bei der Celsius-Skala, sind die Skaleneinteilungen ebenso groß, also ein Unterschied von  $1^\circ\text{C}$  macht auch einen Unterschied von  $1\text{ Kelvin}$  aus.

## 2.4 $C_V$ , $C_p$ und der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 1. Satz der Thermodynamik ist der Satz der Energieerhaltung. Jegliches System enthält eine sogenannte innere Energie  $U$ . Diese innere Energie kann sich (über die Grenzen des Systems hinaus) ausschließlich durch den Transport von Energie in Form von Arbeit  $W$  und/oder Wärme  $Q$  ändern, das bedeutet:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4)$$

Trotz physikalischer oder energetischer Veränderungen bleibt die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems immer konstant. Energie kann von einer Form in eine andere übergehen, umgewandelt werden, aber Energie kann, wie Masse, niemals aus dem Nichts entstehen und ebensowenig einfach verschwinden oder vernichtet werden, soweit die Aussage des Satzes.

Reel gesehen jedoch geht bei einer Umwandlung von Energie immer Energie verloren, zum Beispiel durch Reibung und die resultierende Wärmeabgabe an die Umgebung. Demzufolge verrichtet kein System Arbeit, ohne dass dies einen Wärmeübertrag oder eine Änderung der inneren Energie zur Folge hätte. (Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art.)

Wenn eine Änderungen der inneren Energie nur durch Zufuhr und Abfuhr von Wärme erfolgen kann, so gilt:

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV . \quad (5)$$

Dass die Energie eines thermodynamischen Zustandes nur durch seine innere Energie  $U$  beschrieben wird führt zu:

$$U = \frac{f}{2} N K_B T . \quad (6)$$

Die spezifische Wärmekapazität (spezifische Wärme) eines Stoffes ist eine physikalische Eigenschaft des Stoffes und bezeichnet dessen Wärmekapazität, gibt also an, welche Energie man einer bestimmten Masse eines Stoffes zuführen muss, um seine Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen. Insbesondere bei Gasen hängt die Wärmekapazität von den äußeren Zwangsbedingungen ab. Man unterscheidet die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$c_p$  und bei konstantem Volumen  $c_v$ . Um die Beziehung zwischen beiden Größen herzuleiten, wird zunächst Gleichung (5) nach  $T$  differenziert:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} - P \frac{dV}{dT} \quad (7)$$

Mit  $c_p$ , der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck führt uns das zu:

$$\frac{dU}{dT} = c_p - P \frac{dV}{dT} \quad (8)$$

$$\Rightarrow c_p = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} . \quad (9)$$

Nun nehmen wir uns die ideale Gasgleichung zur Hand:

$$pV = NK_B T \Rightarrow V = \frac{NK_B T}{p} \quad (10)$$

und setzen diese in Gleichung (8) ein:

$$c_p = \frac{dU}{dT} + NK_B . \quad (11)$$

Mit  $\frac{dU}{dT} = \frac{f}{2} NK_B$  erhalten wir:

$$c_p = \frac{f}{2} NK_B + NK_B = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) NK_B . \quad (12)$$

Über die spezifische Wärmekapazität eines Stoffes wissen wir schon Folgendes:

$$U = \frac{f}{2} NK_B T \quad (13)$$

$$c_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow c_v = \frac{f}{2} NK_B . \quad (14)$$

Letztendlich führt dies also zu:

$$c_p = c_v + NK_B . \quad (15)$$

Für ein Mol gilt daher also  $c_p = c_v + R$ . Wie wir also an dieser Herleitung erkennen können, ist der Unterschied der beiden Wärmekapazitäten, dass bei konstantem Volumen nur die zeitliche Ableitung der Energie, bei konstantem Druck jedoch zusätzlich die Volumenausdehnung eine Rolle spielt.

## 2.5 Die Freiheitsgrade

Die Freiheitsgrade beschreiben die Möglichkeit von Teilchen bzw. Atomen oder Molekülen, Energie aufzunehmen und in Bewegungsformen wie Translation, Rotation oder Schwingung umzuwandeln, wobei die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  die Zahl voneinander unabhängiger Bewegungsformen beschreibt. Natürlich haben nicht alle Teilchen gleich viele Freiheitsgrade, dies kann man sich anhand der chemischen Struktur eines Stoffes und der Geometrie von Molekülbindungen erklären. Während einatomige Teilchen stets 3 Freiheitsgrade haben, nämlich je einen in x, y und z-Richtung (die dem Teilchen Translationsbewegungen auf diesen Freiheitsgraden erlauben), haben mehratomige Teilchen, also Moleküle aus mindestens zwei Atome, noch zwei Freiheitsgrade mehr für zwei Rotationsachsen senkrecht zur Molekülbindung. Meist haben Teilchen mit mehreren Atomen sogar noch eine weitere Rotationsachse und somit 6 Freiheitsgrade. Da Schwingungsfreiheitsgrade in Gasen meist erst bei sehr hoher Temperatur angeregt werden, werden diese hier nicht zu den regulären Freiheitsgraden gezählt.

## 2.6 Feldenergie des Kondensators

Um die Energie des Kondensators herzuleiten, benötigen wir eine Formel, die uns bereits in der folgenden Form bekannt ist:

$$W = \int F ds . \quad (16)$$

Benutzen wir nun  $W$  als Energie des Kondensators,  $F$  als die elektrische Kraft und  $s$  als die Strecke, die die Elektronen (bzw. die Ladung) zurücklegen, so erhalten wir mit der Formel  $F = QE$  (Mit der elektrischen Ladung  $Q$  und dem elektrischen Feld  $E$  des Kondensators):

$$W = \int QEds . \quad (17)$$

Sofern  $U = Ex$  (mit der Spannung  $U$  am Kondensator und dem Abstand  $x$  zwischen den Kondensatorplatten, also ebenfalls mit dem zurückgelegten Weg der Ladung) gilt, lässt sich dieser Term im Integral gegen die Spannung austauschen:

$$W = \int QdU . \quad (18)$$

Mit  $Q = CU$  (mit  $C$  als der Kapazität des Kondensators) folgt dann:

$$W = \int CUdU = \frac{1}{2}CU^2 . \quad (19)$$

## 3 Durchführung

Wie bereits in der Einleitung verkündet, ist dieser Versuch in zwei Teile aufgeteilt, den Umgang mit dem Gasthermometer und der Ermittlung der spezifischen Wärme der Luft.

### 3.1 Gasthermometer

Da das Druckmessgerät nur positive Druckdifferenzen messen kann, wird durch Öffnen des Ventils Luftdruck im Gaskolben hergestellt. Anschließend wird dieser dann mit Eiswasser auf ca.  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Bei Erreichen einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  wird das Ventil anschließend wieder geschlossen, das Druckmessgerät sollte nun etwa  $0,00\text{ kPa}$  anzeigen. Nun wird bei konstantem Volumen  $V$  der Druck  $p$  im Kolben  $p_V(T)$  fürs Aufwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  und das erneute Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  bestimmt. Da eine Erhöhung der Temperatur eine nicht zu schnell fortlaufende Expansion des im Kolben befindlichen Gases zur Folge hat, sollte die Temperaturerhöhung bzw. Senkung nicht zu schnell erfolgen, außerdem muss das Wasserbad, welches den Kolben umgibt, andauernd gerührt werden.

### 3.2 Spezifische Wärme der Luft

Der Kondensator wird zunächst geladen und anschließend über den Heizdraht wieder entladen. Nun wird der maximale Ausschlag  $\Delta p$  des Manometers abgelesen. Dies wird für Spannung zwischen  $100$  und  $500\text{ V}$  mindestens  $3$  mal wiederholt. (Am Besten erhöht man die Spannung von  $100$  ausgehend in  $50\text{er-Schritten}$ ). Beim Entladen des Kondensators und anschließendem Messen des Ausschlags muss die Belüftungsöffnung des Zylinders mit dem Finger verschlossen sein, zwischen dem Temperatursausgleich bzw. dem erneuten Laden des Kondensators sollte er geöffnet sein. Vor Abschluss des Experiments müssen die Daten des Versuchsaufbaus festgehalten werden. Da vor allem das Volumen des mit Gas gefüllten Zylinders für die Berechnung notwendig ist, reicht es, den Umfang (oder den Durchmesser), sowie die Höhe (Länge) des Zylinders zu bestimmen.

## 4 Auswertung

### 4.1 Teil A - Gasthermometer

#### 4.1.1 Erwärmung des Kolbens

Bevor wir mit den erarbeiteten Messwerten den Nullpunkt der absoluten Temperatur berechnen können, müssen wir unsere Werte etwas kalibrieren. Die Messwerte, welche im Anhang des Protokolls zu finden sind, liefern den halben Druckunterschied zwischen Luftdruck und Druck im Inneren des mit Gas gefüllten Kolbens. Insofern müssen wir den außen herrschenden Luftdruck von 742,3 Torr (98,9 kPa) zu unserem doppelten Messwert addieren. Anschließend ergibt sich für die Erwärmung des Glaskolbens folgendes Diagramm:

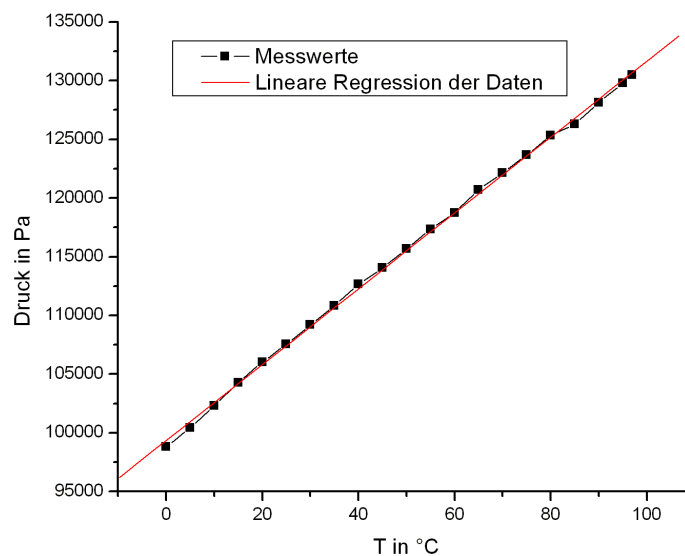


Figure 2: Graph der Erwärmung des Glaskolbens

Die lineare Regression unserer Messwerte liefert folgende Ergebnisse:

Steigung $m$ :	323,26	$\sigma_m$ :	2,14
Achsenabschnitt $b$ :	99338,4	$\sigma_b$ :	124,23

Mit diesen Werten lässt sich nun der Wert für  $p = 0$  errechnen. Ist die allgemeine Form dieser Funktion  $y = m \cdot x + b$ , so lässt sich der Temperaturwert für  $p = 0$  mit  $x = \frac{y-b}{m}$  errechnen. Hierzu müssen wir natürlich davon ausgehen, dass sich das benutzte Gas wie ein ideales Gas verhält und sich die Volumen bzw. Druckveränderung des Gases bis zum absoluten Nullpunkt linear verhält.

Somit ergibt sich für den absoluten Nullpunkt ein Wert von  $-307,3(2,1)^\circ\text{C}$ . Der Fehler ergibt sich hier aus der Fehlerfortpflanzung:

$$\sigma_x = \sqrt{\left(\frac{-\sigma_b}{m}\right)^2 + \left(\frac{b \cdot \sigma_m}{m^2}\right)^2}.$$

#### 4.1.2 Abkühlung des Kolbens

Für die Abkühlung liefern unsere Messwerte folgendes Diagramm:

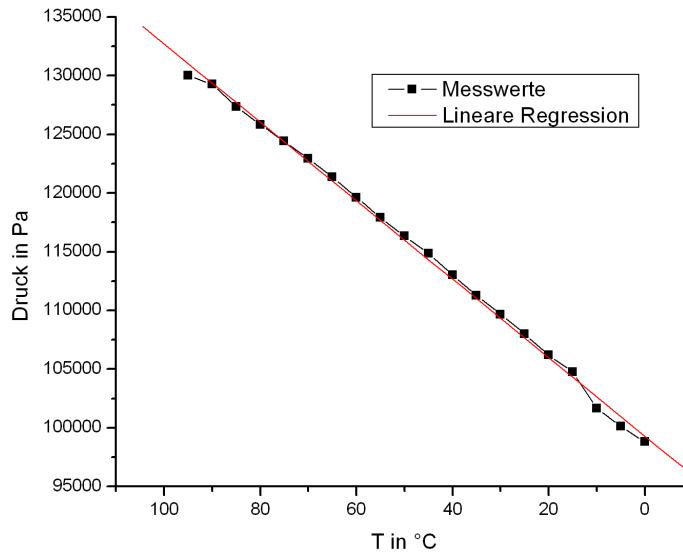


Figure 3: Graph der Abkühlung des Glaskolbens

Die lineare Regression dieser Werte liefert uns folgende Ergebnisse:

Steigung $m$ :	334,02	$\sigma_m$ :	3,86
Achsenabschnitt $b$ :	-99302,59	$\sigma_b$ :	214,52:

Die schon oben durchgeführte Rechnung  $x = \frac{y-b}{m}$  liefert für die Abkühlung des Kolbens einen absoluten Nullpunkt von  $-297,3(3,5)^\circ\text{C}$ .

Der Fehler berechnet sich durch die schon oben gezeigte Formel der Fehlerfortpflanzung.

#### 4.1.3 Mittelwert und Vergleich mit dem Literaturwert

Der Mittelwert unserer beiden Ergebnissen führt uns zu einem Endergebnis von  $302,3(50)^\circ\text{C}$ . Im Vergleich mit dem Literaturwert weist dieser Wert eine Abweichung von 8% auf. Diese Abweichung liegt noch im berechneten Fehler und somit stellt das Ergebnis einen durchaus akzeptablen Wert dar. Nur in diesem Fall und wenn sich das Gas nicht vorher verflüssigt, herrscht am Punkt 0 K kein Druck.

## 4.2 Teil B - Spezifische Wärme der Luft

Für Teil B und damit für die Errechnung der Molwärme  $c_v$  von Luft müssen wir zunächst aus den von uns bestimmten Werten die Druckänderung jeder Entladung ausrechnen. Diese berechnet sich mit der Höhe der Wassersäule nach der Formel  $\Delta p = \rho_{H_2O} \cdot g \cdot h$ . Die Änderung der Energie  $\Delta Q$  erhält man mit der Formel, die wir schon im Theorieteil (2.1.5) hergeleitet haben. Anschließend erhalten wir nach der Auswertung unserer Messwerte folgendes Diagramm:

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik  $dU = \Delta Q + dA$  sowie aus der Gleichung  $dU = c_v n dT$  folgt:

$$\delta Q = c_v n dT + p dV . \quad (20)$$

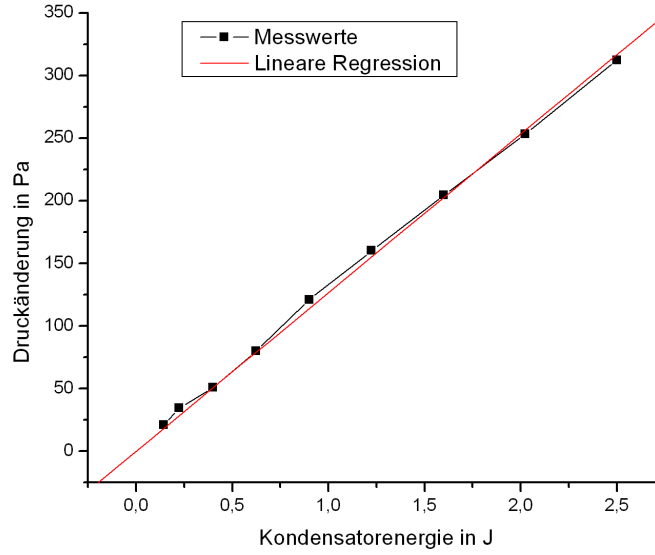


Figure 4: Druckänderung als Funktion der elektrischen Energie

Geht man nun wieder vereinfachender Weise von einem idealen Gas aus, so gilt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow dT = \frac{d(pV)}{nR} = \frac{Vdp + pdV}{nR}, \quad (21)$$

somit ergibt sich für die Freiheitsgrade eines idealen Gasteilchens:

$$\delta Q = c_v \frac{Vdp + pdV}{nR} + pdV \Rightarrow \frac{f}{2} = \frac{c_v}{R} = \frac{\delta Q - pdV}{Vdp + pdV}. \quad (22)$$

Für die Berechnung des Volumens unseres luftgefüllten Zylinders notierten wir uns die Werte  $h = 0,393m$  und  $r = 0,088m$ , hieraus lässt sich ein Volumen von  $V = 3,043 \cdot 10^{-3}(51)$  errechnen. Der Fehler ergibt sich abermals aus der Formel der Fehlerfortpflanzung, in diesem Fall lautet diese:

$$\sigma_V = \sqrt{\left(\frac{\pi}{2}dh\right)^2 \sigma_r^2 + \left(\frac{\pi}{4}r^2\right)^2 \sigma_h^2}. \quad (23)$$

Aus der hergeleiteten Beziehung in Gleichung (22) lässt sich eine lineare Funktion  $\Delta p/(\Delta Q)$  formulieren. Vernachlässigen wir die ohnehin minimale Volumenänderung im Zylinder, setzen wir  $\Delta V = 0$  und erhalten so:

$$\frac{f}{2} = \frac{c_v}{R} = \frac{\Delta Q}{V \Delta p} \Leftrightarrow \Delta p(\Delta Q, V) = \frac{R}{V c_v} \Delta Q \quad (24)$$

mit der Steigung  $m := \frac{R}{V c_v}$ . Diese Gleichung lösen wir nun nach  $c_v$  auf, dies führt zu:

$$c_v = \frac{\Delta Q}{\Delta p} \cdot \frac{R}{V} = \frac{1}{m} \cdot \frac{R}{V}. \quad (25)$$

Die lineare Regression des weiter oben gezeigten Graphen liefert eine Steigung von  $m = 126,31(771)$ . Nun können wir nach den gezeigten Formeln die molare Wärmekapazität von Luft ausrechnen, diese ergibt sich mit



unseren Werten zu  $21,652 \frac{J}{mol \cdot K}$ . Der Fehler ergibt sich wie folgt:

$$\sigma_{c_v} = \frac{R}{V_m} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_m^2}{m^2} + \frac{\sigma_v^2}{V^2}} = 0,998 \frac{J}{mol \cdot K} \quad .$$

Verglichen mit dem Literaturwert von  $c_v = 20,7 \frac{J}{mol \cdot K}$  beobachten wir hier also eine Abweichung von 4,5 %, wir gelangen hier also wieder zu einem akzeptablen Wert.

Mit Hilfe der molaren Wärmekapazität  $c_v$  können wir uns nun den Freiheitsgraden  $f$  widmen, die sich nun aus der Formel  $\frac{f}{2} = \frac{c_v}{R} \Leftrightarrow \frac{2c_v}{R}$  ergeben und die uns ein Ergebnis von  $f = 5,208(620)$  liefert. Da wir es hier (bei Luft) mit 99% zweiatomigen Molekülen zu tun haben, erwarten wir einen Wert von  $f = 5$ . Insofern weicht unser errechneter Wert um 4 % vom erwarteten Literaturwert ab.

## 5 Diskussion

Unsere in diesem Versuch errechneten Endergebnisse weisen eine beinahe unerwartete Präzision auf. Abweichungen von 4 - 8 % kann man als Ergebnis bezeichnen, mit dem man zufrieden sein kann. Zu diesen Abweichungen kann es natürlich durch leicht unpräzise Arbeitsweise oder kleinere Schwierigkeiten beim Ableseverfahren kommen. Beispielsweise beim ersten Versuch können sich schnell Ungenauigkeiten einschleichen, da die Expansion des Gases der Temperaturerhöhung etwas zurückbleibt und man durch zu schnelles Erhitzen oft nicht den präzisen Wert für eine bestimmte Temperatur ablesen kann. Allerdings sollte dieser Fehler alle Werte gleich verfälschen, was den Fehler wiederum relativ klein hält, da die Steigung der Graphen trotzdem konstant bleibt. Beim zweiten Teilversuch war es uns teilweise recht schwierig, an der eher ungenauen Skala präzise Werte abzulesen, das Ergebnis zeigt jedoch, dass es trotz der Schwierigkeiten recht gut gelungen ist. Da die auftretenden Abweichungen zusätzlich im Bereich des errechneten Fehlers liegen, kann man diesen Versuch durchaus als gelungen bezeichnen.