

# AdiabateneXponent $c_p/c_v$ von Gasen

## Einführung

Die spezifische Wärmekapazität von Gasen hängt von den Bedingungen ab, denen das Gas während der Erwärmung unterworfen ist. Je nachdem, ob man den Druck oder das Volumen des Gases konstant hält, unterscheidet man die zugehörige spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p$  und die spezifische isochore Wärmekapazität  $c_v$ , bzw. bezogen auf 1 Mol Substanz die molaren Wärmekapazitäten  $c_{m,p}$  und  $c_{m,v}$ . Bei Flüssigkeiten und Festkörpern sind  $c_p$  und  $c_v$  zwar auch verschieden, jedoch ist der Unterschied meist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

## Molare Wärmekapazitäten von Gasen

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet: Die innere Energie  $U$  eines abgeschlossenen thermodynamischen Systems ist zeitlich unveränderlich.

Man kann den ersten Hauptsatz in differentieller Form auch folgendermaßen formulieren: Die innere Energie  $U$  eines Systems ändert sich nur dann um  $dU$ , wenn dem System von außen Energie in Form von Wärme  $\delta Q$  oder Arbeit  $\delta W$  zugeführt wird:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

( $Q$  und  $W$  sind keine Zustandsgrößen des Systems, die differentiellen Größen  $\delta Q$  und  $\delta W$  für sich genommen sind daher keine totalen Differentiale. Deshalb wird statt des gewöhnlichen Differentialzeichens  $d$  das Zeichen  $\delta$  verwendet.)

Wir betrachten eine feste Gasmenge, deren Temperatur auf verschiedene Weise um  $dT$  erhöht werden soll.

**1. Erwärmung des Gases bei konstantem Volumen (isochorer Prozess):** Die zur Erwärmung des Gases bei konstantem Volumen erforderliche Wärmemenge beträgt:

$$\delta Q_V = \nu c_{m,v} dT \quad (2)$$

wobei  $\nu$  die Zahl der Mole und  $c_{m,V}$  die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist. Weiter wird bei einem isochoren Prozess keine Volumenarbeit verrichtet, so dass der 1. Hauptsatz sich zu  $dU = \delta Q$  reduziert. Es folgt für  $c_{m,V}$ :

$$c_{m,V} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT} \quad (3)$$

## 2. Erwärmung des Gases bei konstantem Druck (isobarer Prozess):

In diesem Fall beträgt die zuzuführende Wärmemenge:

$$\delta Q_p = \nu c_{m,p} dT \quad (4)$$

Außerdem findet bei der Erwärmung des Gases eine Volumenvergrößerung  $dV$  statt. Nach der allgemeinen Gasgleichung ergibt sich für  $dV$

$$p dV = \nu R dT \quad (5)$$

Die Volumenvergrößerung ist nur möglich, indem das Gas Volumenarbeit  $p dV = -\delta W$  gegen den äußeren Druck verrichtet. Diese Arbeit wird nach außen abgeführt und ist deshalb negativ zu nehmen.

$$-\delta W = \nu R dT \quad (6)$$

Da die Temperaturerhöhung die gleiche sein soll, wie beim isochoren Prozess (2), muss beim isobaren Prozess mehr Wärme zugeführt werden. Der erste Hauptsatz lautet somit

$$\Delta U = \delta Q_p - \nu R dT \quad \text{für } p = \text{const.} \quad (7)$$

Einsetzen von  $\delta Q_p$  und Auflösen nach  $c_{m,p}$  ergibt:

$$c_{m,p} = \frac{1}{\nu} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT} + R \quad (8)$$

Bei Berücksichtigung von (3) ergibt sich die wichtige Beziehung

$$c_{m,p} - c_{m,V} = R \quad (9)$$

Bei Gasen unterscheiden sich molare Wärmekapazität bei konstantem Druck und molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen genau um die universelle Gaskonstante. Diese Beziehung ist unabhängig davon, ob die Moleküle des Gases 1-, 2- oder mehratomig sind.

## Freiheitsgrade, Gleichverteilungssatz, Adiabatenexponent

Unter den Freiheitsgraden der Bewegung eines Gasmoleküls versteht man die Anzahl der Koordinaten, durch den der Bewegungszustand des Moleküls eindeutig bestimmt ist. Ein 1-atomiges Gasmolekül hat demnach drei Freiheitsgrade der Translation: Durch die Angabe von drei Ortskoordinaten ist der Bewegungszustand - in diesem Fall die Position - eindeutig bestimmt. Man formuliert auch anders: Ein 1-atomiges Gasmolekül kann Translationsbewegungen in drei Raumrichtungen unabhängig und ohne Beschränkungen ausführen. Im Prinzip könnte das Molekül auch Rotationsbewegungen um interne Achsen ausführen und damit drei weitere Freiheitsgrade besitzen, jedoch sind diese Rotationsbewegungen bei üblichen Temperaturen nicht angeregt, sie sind "eingefroren". Das ist anders bei mehratomigen Molekülen. Mehratomige Moleküle haben zusätzlich Freiheitsgrade der Rotation und der Schwingung.

Besteht ein Gasmolekül aus 2 oder mehr Atomen, dann kann es Rotationsbewegungen ausführen. Um den damit verknüpften Bewegungszustand zu bestimmen, sind im allgemeinen drei weitere Koordinaten erforderlich, 2 Winkelkoordinaten zur Festlegung der Drehachse des Moleküls im Raum und eine weitere Winkelkoordinate zur Festlegung der Orientierung dieses Moleküls relativ zu dieser Drehachse. Man formuliert auch anders: Ein mehratomiges Molekül besitzt i.a. drei unterschiedliche und unabhängige Drehachsen. Ist das Molekül jedoch nur 2-atomig oder 3-atomig und linear (gestreckt), dann ist eine Molekülachse definiert, und es kann die Rotationsbewegung um diese Achse (bei den üblicherweise diskutierten Temperaturen) nicht angeregt werden. Für die Rotation um die Molekülachse ist das Trägheitsmoment minimal. Man sagt: Der Freiheitsgrad der Rotationsbewegung um die Molekülachse ist eingefroren. (Wie lautet die Erklärung dieses Phänomens mit den Begriffen der klassischen Physik?)

Schließlich können bei mehratomigen Molekülen durch Stoß auch Schwingungen angeregt werden. Dabei hat man je Fundamentalschwingung (Schwingungsmode) 2 Freiheitsgrade zu zählen: man muss Auslenkung und Geschwindigkeit des schwingenden Bausteins kennen, damit sein Bewegungszustand eindeutig ist. Man formuliert auch äquivalent: Je Fundamentalschwingung wird Energie in Form von potentieller und kinetischer Energie aufgenommen. Die Schwingungszustände der Gasmoleküle sind bei Raumtemperatur nicht angeregt.

Hingegen sind die Schwingungszustände der Atome in Festkörpern bei Raumtemperatur in aller Regel angeregt, und jedes Atom ist zu drei Fundamentalschwingungen fähig, entsprechend 6 angeregten Freiheitsgraden. Eine Übersicht über die Zahl der anregbaren Freiheitsgrade gibt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 1: Zahl  $f$  der anregbaren Freiheitsgrade. Die eingeklammerten Schwingungsfreiheitsgrade sind bei Raumtemperatur meist nicht angeregt.

Stoff	Zahl $f$ der Freiheitsgrade			
	Translation	Rotation	Schwingung	Summe
Gas (eiatomig)	3	-	-	3
Gas (zweiatomig)	3	2	(2)	5 (7)
Gas (dreiatomig) gestreckt	3	2	(8)	5 (13)
Gas (dreiatomig) nicht gestreckt	3	3	(6)	6 (12)
Festkörper	-	-	6	6

Nach dem Gleichverteilungssatz beträgt die mittlere Energie eines Gases pro Mol und Freiheitsgrad

$$\overline{E}_{m,f} = \frac{1}{2} R T = U_{m,f} \quad (10)$$

und somit bei  $f$  Freiheitsgraden und  $\nu$  Molen

$$\overline{E} = \nu \frac{f}{2} R T = U \quad (11)$$

Eine Temperaturerhöhung um  $dT$  ist gleichbedeutend mit einer Zunahme der inneren Energie um  $dU$ :

$$\nu \frac{f}{2} R dT = dU \quad (12)$$

Aus dem Vergleich mit (3) folgt für  $c_{m,V}$

$$c_{m,V} = \frac{f}{2} R \quad (13)$$

und wegen (9)

$$c_{m,p} = \frac{f+2}{2} R \quad (14)$$

Schließlich erhält man für den Adiabatenexponenten (oder Isentropenexponenten)

$$\kappa = \frac{c_{m,p}}{c_{m,V}} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{f+2}{f} \quad (15)$$

Aus dem experimentell gut zugänglichen  $\kappa$  lässt sich  $f$  berechnen. Damit sind auch die Vorstellungen über die Freiheitsgrade von Molekülen einer Überprüfung zugänglich.

## Adiabatische Zustandsänderungen

Bei einem adiabatischen Prozess wird der Wärmeaustausch zwischen Arbeitsgas und Umgebung unterbunden, z.B. durch geeignete Wärmeisolation und/oder durch genügend schnelle Prozessführung. Es ist also  $\delta Q = 0$  und der erste Hauptsatz lautet dann

$$dU = \delta W \quad (16)$$

Arbeit kann wegen der Unterbindung des Wärmeaustausches nur unter entsprechender Verringerung der inneren Energie nach außen abgegeben werden. Dabei nimmt die Temperatur des Arbeitsgases ab. Für die abgegebene Arbeit gilt

$$\delta W = -p dV \quad (17)$$

Setzt man (17) und (3) in (16) ein, so folgt

$$\nu c_{m,V} dT = -p dV \quad (18)$$

Eliminiert man in (18)  $p$  mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung, so ergibt sich

$$\begin{aligned} c_{m,V} dT &= -\frac{RT}{V} dV \\ &= -(c_{m,p} - c_{m,V}) T \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (19)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= -\frac{c_{m,p} - c_{m,V}}{c_{m,V}} \frac{dV}{V} \\ &= -(\kappa - 1) \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (20)$$

Diese Gleichung kann unmittelbar integriert werden. Da jedoch der Logarithmus einer dimensionsbehafteten Größe nicht definiert ist, müssten zuvor Temperatur- und Volumenverhältnisse gebildet werden. Darauf wurde aber aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Es folgt:

$$\begin{aligned} \ln T &= -(\kappa - 1) \ln V + \text{const} \\ \ln(T \cdot V^{\kappa-1}) &= \text{const} \\ T \cdot V^{\kappa-1} &= \text{const}' \end{aligned} \quad (21)$$

Bei adiabatischen Zustandsänderungen sind Temperatur und Volumen des Arbeitsgases durch (21) miteinander verknüpft.

Indem man in (21) entweder  $T$  oder  $V$  mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung ersetzt, erhält man insgesamt drei äquivalente Gleichungen für

die Verknüpfung von Druck, Volumen und Temperatur bei adiabatischen Zustandsänderungen, die Poissonschen Gleichungen:

$$\begin{aligned} T \cdot V^{\kappa-1} &= \text{const}' \\ p \cdot V^{\kappa} &= \text{const}'' \\ \frac{T^{\kappa}}{p^{\kappa-1}} &= \text{const}''' \end{aligned} \quad (22)$$

## Bestimmung von $\kappa$ nach Rüchardt-Flammersfeld

Auf eine große Flasche ist senkrecht mit einem Gummistopfen ein Glasrohr aufgesetzt, das innen auf seiner gesamten Länge genau kreisförmigen Querschnitt  $A$  besitzt. Dieses Präzisionsrohr ist etwa auf halber Höhe mit einem Schlitz versehen. Mit zwei verschiebbaren Schellen kann dieser Schlitz ganz oder teilweise abgedeckt und damit seine wirksame Lochgröße variiert werden. In dem Rohr befindet sich gut passend und leicht beweglich ein zylindrischer Schwingkörper (Querschnittsfläche  $A$ ).

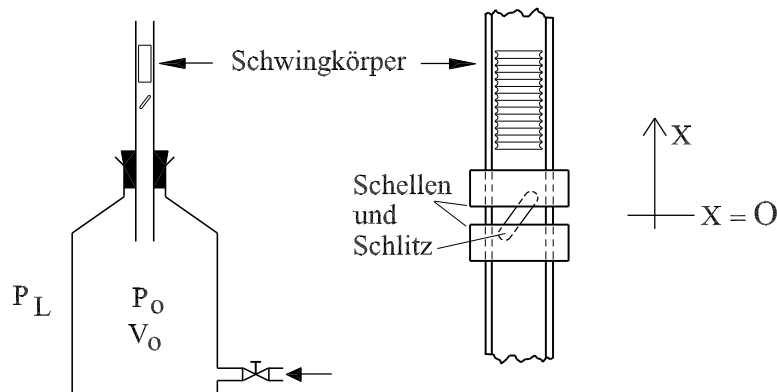


Abbildung 1: Versuchsaufbau zur  $\kappa$ -Bestimmung nach Rüchardt-Flammersfeld

Die Flasche besitzt unten seitlich einen Rohransatz, durch den über ein Drosselventil kontinuierlich ein schwacher Gasstrom zugeführt wird.

Es sei  $m$  die Masse des Schwingkörpers,  $V_o$  und  $p_o$  Volumen und Druck des Gases für seine Gleichgewichtslage und  $p_L$  der äußere Luftdruck. Wenn der Schwingkörper in Ruhe ist, dann ist der Innendruck  $p_o$  gleich dem äußeren Luftdruck zuzüglich dem durch das Gewicht des Schwingkörpers erzeugten Druck:

$$p_o = p_L + \frac{m \cdot g}{A} \quad (23)$$

Ist der zugeführte Gasstrom richtig eingestellt, dann hebt sich der Schwingkörper langsam. Sobald er den Schlitz passiert, sinkt der Druck in der Flasche

kurzzeitig, der Schwingkörper fällt nach unten und komprimiert das Gas. Das komprimierte Gas dehnt sich wieder aus und treibt den Schwingkörper hoch. Der Schwingkörper gleitet über den Schlitz hinaus, erreicht seinen oberen Totpunkt und fällt wieder nach unten. Damit ist die Schwingung angeregt.

Es ist eine ungedämpfte Druck- und Volumenschwingung des Gases. Durch die schwache Gaszufuhr wird dem Schwingkörper ständig Energie zugeführt, welche die Reibungsverluste kompensiert. Da die Änderungen von Druck und Volumen so schnell erfolgen, dass ein Temperatúrausgleich mit der Umgebung nicht stattfinden kann, können sie als adiabatisch angesehen werden. Schwingt der Schwingkörper um die Strecke  $x$  über die Gleichgewichtslage hinaus, so erfährt das Gas eine Expansion (Kompression)

$$\Delta V = A x \quad (24)$$

Die damit verknüpfte Druckänderung  $\Delta p$  berechnet sich wegen der Adiabasie aus der Poisson-Gleichung (22) zu

$$\begin{aligned} \Delta p &= -\kappa p_o \frac{\Delta V}{V_o} \\ &= -\kappa p_o \frac{A}{V_o} x \end{aligned} \quad (25)$$

Diese Druckänderung ist die Ursache für die rücktreibende Kraft  $F$  auf den Schwingkörper

$$\begin{aligned} F &= -A \cdot \Delta p \\ &= -\frac{\kappa p_o A^2}{V_o} x \end{aligned} \quad (26)$$

Setzt man diese Kraft  $F$  in die Bewegungsgleichung ein

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\kappa p_o A^2}{V_o} x \quad (27)$$

so erhält man die Gleichung eines linearen harmonischen Oszillators der Kreisfrequenz  $\omega$  mit:

$$\omega^2 = +\frac{\kappa p_o A^2}{m V_o} \quad (28)$$

Durch Messung der Schwingungsdauer  $T = 2\pi/\omega$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m V_o}{\kappa p_o A^2}} \quad (29)$$

lässt sich der Adiabatenexponent  $\kappa$  bestimmen:

$$\kappa = \frac{4 \pi^2 m V_o}{p_o A^2 T^2} \quad (30)$$

## Bestimmung von $\kappa$ nach Clément-Desormes

Ein großes Glasgefäß ist mit Luft gefüllt und mit einem Flüssigkeitsmanometer verbunden. Bei geschlossenem Belüftungshahn 1 erhöht man den Druck der Luft in dem Gefäß und schließt Hahn 2. Bei der Kompression erwärmt sich die Luft zunächst. Danach findet ein Temperatúrausgleich mit der Umgebung statt, wobei gleichzeitig der Druck ein wenig fällt. Druck und Temperatur der umgebenden Luft seien  $p_L$  und  $T_L$ . Im Temperaturgleichgewicht befindet sich die Luft in dem Gefäß im Zustand  $(p_1, T_1)$ , wobei  $T_1 = T_L$  ist, und für  $p_1$  gilt:

$$p_1 = p_L + \rho \cdot g \cdot h_1 \quad (31)$$

Dabei ist  $h_1$  die Höhe der Flüssigkeitssäule im Manometer (Abb. 2).

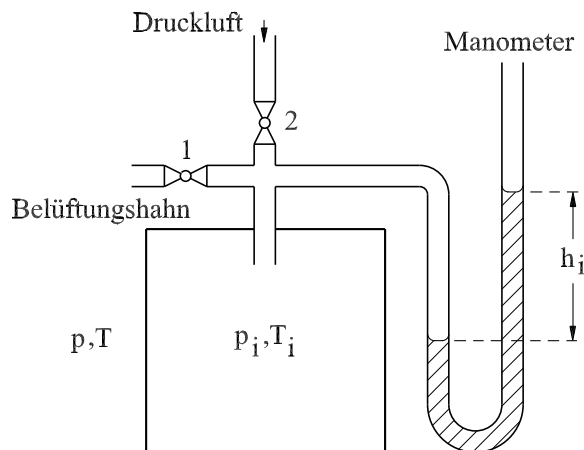


Abbildung 2: Versuchsaufbau zur  $\kappa$ -Bestimmung nach Clément-Desormes

Durch eine volle Umdrehung des Hahnkükens von Hahn 1 wird er geöffnet und wieder geschlossen. Wir nehmen an, dass der Gasdruck im Gefäß während der Öffnungsphase bis auf den Außendruck abfällt. Infolge der Expansion sinkt auch die Temperatur. Das Gas nimmt insgesamt den Zustand  $(p_2, T_2)$  an, wobei  $p_2 = p_L$  ist. Da der Druckabfall sehr viel schneller erfolgt als die Prozesse des Temperatúrausgleichs, kann die Expansion des Gases als adiabatisch betrachtet werden. Die erzielte Temperatur  $T_2$  muss also aus dem für adiabatische Prozesse gültigen Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur (22) ermittelt werden:

$$\left(\frac{p_1}{p_L}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{T_L}{T_2}\right)^{\kappa} \quad (32)$$

Es wird nun angenommen, dass Hahn 1 genau zu dem Zeitpunkt geschlossen wurde, bei dem das Gas den Zustand  $(p_L, T_2)$  angenommen hatte. Bei jetzt



konstantem Volumen nimmt das Gas im Gefäß Wärme aus der Umgebung auf, seine Temperatur steigt an bis zur Umgebungstemperatur  $T_L$ . Zugleich steigt auch der Druck. Im Temperaturgleichgewicht befindet sich das Gas im Zustand  $(p_3, T_3)$ . Dabei ist  $T_3 = T_L$  und  $p_3$  hat den Wert:

$$p_3 = p_L + \rho \cdot g \cdot h_3 \quad (33)$$

Bei einem isochoren Prozess ist der Quotient  $p/T$  konstant. Es gilt daher:

$$\frac{p_3}{p_L} = \frac{T_L}{T_2} \quad (34)$$

Setzt man (34) in (32) ein, erhält man

$$\left(\frac{p_1}{p_L}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{p_3}{p_L}\right)^{\kappa} \quad (35)$$

oder

$$(\kappa-1) \cdot \ln \frac{p_1}{p_L} = \kappa \cdot \ln \frac{p_3}{p_L} \quad (36)$$

Daraus ergibt sich:

$$\kappa = \frac{\ln \frac{p_1}{p_L}}{\ln \frac{p_1}{p_L} - \ln \frac{p_3}{p_L}} \quad (37)$$

Nun ist der Überdruck im Gefäß klein gegen den äußeren Luftdruck, d.h.  $\rho \cdot g \cdot h_i \ll p_L$ . Da für  $x \ll 1$  die Näherung  $\ln(1+x) \approx x$  gilt, lassen sich die Logarithmen in (37) wie folgt approximieren:

$$\ln \frac{p_1}{p_L} \approx \frac{\rho \cdot g \cdot h_1}{p_L} \quad \ln \frac{p_3}{p_L} \approx \frac{\rho \cdot g \cdot h_3}{p_L} \quad (38)$$

Somit erhält man aus (37) für  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{h_1}{h_1 - h_3} \quad (39)$$