

3.3. Adiabatenexponent

Ziel

Der Adiabatenexponent κ verschiedener Gase wird auf zwei unterschiedliche Arten experimentell bestimmt. Der Zusammenhang dieser Größe mit dem Aufbau der Gasteilchen und ihren Freiheitsgraden sollen dabei anschaulich klar werden. Außerdem soll das ideale Gasgesetz und einige seiner Spezialfälle einmal mehr in Erinnerung gerufen werden.

Hinweise zur Vorbereitung

Die Antworten auf diese Fragen sollten Sie vor der Versuchsdurchführung wissen. Sie sind die Grundlage für das Gespräch mit Ihrer Tutorin/Ihrem Tutor vor dem Versuch. Informationen zu diesen Themen erhalten Sie in der unten angegebenen Literatur.

1.
 - Was bedeutet adiabatisch? Was ist eine Adiabate?
 - Wie ist der Adiabatenexponent definiert?
 - Was ist der Unterschied zwischen c_p und c_v ?
 - Wieso ist der Adiabatenexponent immer größer als 1?
 - Wie lautet der erste Hauptsatz der Wärmelehre?
2.
 - Wie viele Freiheitsgrade haben die in diesem Versuch verwendeten Gase?
 - Welche Zustandsgrößen charakterisieren ein Gas?
 - Welche Zustandsänderungen kann ein Gas erfahren?
 - Wie lautet die Zustandsgleichung idealer Gase?
 - Was besagt die Poisson-Gleichung?

Zubehör

Allgemein:

- Gasflaschen mit Druckminderern, Manometern und Verbindungsschläuchen für alle zu untersuchenden Gase, d. h. Argon (Ar), Stickstoff (N₂) und Kohlendioxid (CO₂)

Messung nach Rüchardt und Flammersfeld:

Zu diesem Versuch existieren zwei Aufbauten, die sich geringfügig unterscheiden. Einer der Aufbauten ist an den Öffnungen des Glaskolbens mit blauen Kunststoffhülsen gekennzeichnet (steht im Praktikum auf der linken Seite), der andere mit roten Hülsen (steht im Praktikum auf der rechten Seite). Im Folgenden werden die Indices „blau“ und „rot“ zur Unterscheidung dieser beiden Aufbauten verwendet.

Bitte notieren Sie unbedingt, mit welchem Aufbau Sie Ihre Messung durchführen!

- Glaskolben mit Glasrohr und passendem zylindrischen Schwingkörper aus Metall

- effektives Volumen des Kolbens bis zur Öffnung:

Aufbau „blau“: $2182.0(1.0) \text{ cm}^3$

Aufbau „rot“: $2257.0(1.0) \text{ cm}^3$

- Daten der Schwingkörper:

- * Radius $4.96(1) \text{ mm}$,

- * Masse siehe Aufkleber an der jeweiligen Apparatur.

Bitte notieren Sie die Werte und belassen Sie jeden Schwingkörper in „seiner“ Apparatur!

- Lichtschranke mit elektronischem Zähler
- Stoppuhr

Messung nach Clément und Desormes:

- große Glasflasche mit Gummistopfen und drei Anschlüssen:
 - über Absperrhahn zur Gasflasche
 - über Absperrhahn zur Außenluft
 - U-Rohr-Manometer mit Wasserfüllung

Grundlagen

Zustandsgrößen

Den Zustand eines Gases lässt sich durch seine sog. *Zustandsgrößen*

p : Druck,

V : Volumen,

n : Stoffmenge und

T : Temperatur

eindeutig beschreiben. Der Zusammenhang dieser Größen ist im einfachsten Fall gegeben durch das ideale Gasgesetz

$$pV = nRT \quad , \quad (3.3.1)$$

wobei $R \approx 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ die universelle Gaskonstante bedeutet (siehe auch Tabelle 1.0.5). Gase, die sich entsprechend dieser Gleichung verhalten, werden als ideale Gase bezeichnet. Für wirklich vorkommende „reale“ Gase ist dies nie exakt erfüllt, stellt aber zumindest weit oberhalb des Siedepunktes meist eine gute Näherung dar.

Wärmekapazität

Unter Wärmekapazität versteht man den Quotienten aus zugeführter Wärmeenergie und Temperaturerhöhung des Systems. Man bezieht die Wärmekapazität häufig auf eine bestimmte Masse (*spezifische* Wärmekapazität) oder eine bestimmte Stoffmenge (*molare* Wärmekapazität) eines Stoffes.

Die Wärmekapazität hängt im Allgemeinen davon ab, welche Randbedingungen während der Wärmezufuhr vorgegeben werden, so kann z. B. der Druck p oder das Volumen V konstant gehalten werden. Wird der Druck konstant gehalten, so dehnt sich ein ideales Gas bei Erwärmung aus und leistet dabei mechanische Arbeit nach *außen*. Dadurch bleibt weniger Energie zur Erhöhung der *inneren* Energie übrig und es muss mehr Wärme zugeführt werden, um die selbe Temperaturerhöhung zu erzielen, die sich bei konstantem Volumen ergeben würde. Die molare Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck ist daher stets größer als diejenige bei konstantem Volumen (c_V).

Spezielle Zustandsänderungen

Es gibt eine Reihe von speziellen Zustandsänderungen idealer Gase, die besonders einfach zu beschreiben sind. Tabelle 3.3.1 enthält eine entsprechende Zusammenfassung. Bei jeder dieser Zustandsänderungen gelten spezielle Gesetzmäßigkeiten für die Zusammenhänge zwischen den thermischen Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T .

- Von einem **isothermen** Prozess spricht man, wenn sich die Temperatur T nicht ändert, also $T = \text{const.}$ gilt. Bezeichnet man mit n die Stoffmenge des betrachteten Gases und mit R die universelle Gaskonstante, so lautet das ideale Gasgesetz $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, und es folgt unmittelbar: $p \cdot V = \text{const.}$ Dieser Zusammenhang wurde im Jahr 1662 von durch R. Boyle und unabhängig davon im Jahr 1679 durch E. Mariotte gefunden.
- **Isochor** nennt man einen Prozess, bei dem das Volumen konstant bleibt. Auch hier gilt das Gasgesetz und es folgt: $\frac{p}{T} = \text{const.}$ Dieser Zusammenhang wurde vermutlich zuerst in Messungen von J. A. C. Charles gefunden, die später durch J. L. Gay-Lussac vertieft wurden.
- Bei einem **isobaren** Prozess bleibt der Druck konstant und es gilt entsprechend $\frac{V}{T} = \text{const.}$ Dieser Zusammenhang wurde 1703 von G. Amontons und 1802 durch J. L. Gay-Lussac beschrieben.
- **Adiabatisch** heißt eine Zustandsänderung, wenn sie ohne jeden Wärmeaustausch mit der Umgebung abläuft, d. h. also $\delta Q = 0$ gilt. Da die Änderung der Entropie S als $dS = \frac{\delta Q}{T}$ gegeben ist, also durch den Quotienten der reversibel ausgetauschten Wärme δQ und der Temperatur T , bei der der Prozess stattfindet, ist wegen $\delta Q = 0$ auch $dS = 0$ und somit die Entropie konstant. Deshalb wird der Prozess auch häufig als **isentrop** bezeichnet. Es gelten die von S. D. Poisson gefundenen Gesetzmäßigkeiten (siehe Tabelle 3.3.1), also beispielsweise $p \cdot V^\kappa = \text{const.}$ Der in dieser Gleichung auftretende Exponent κ wird üblicherweise als „Adiabatenexponent“ bezeichnet. Als Formelzeichen findet man dafür insbesondere in der englischsprachigen Literatur auch oft den Buchstaben γ . Vergleicht man im V - p -Diagramm eine Adiabate mit einer Isothermen, so fällt auf, dass die Kurvenform sehr ähnlich ist, wobei allerdings der Druck bei der Expansion entlang einer Adiabate etwas schneller abfällt als bei der Isothermen. Dies liegt daran, dass bei der adiabatischen Expansion gleichzeitig die Temperatur sinkt.

Adiabatische Vorgänge sind in der Natur recht häufig, denn wenn ein Prozess nur schnell genug abläuft, kann man meist in guter Näherung davon ausgehen, dass keine Zeit für einen Wärmeaustausch mit der Umgebung bleibt.

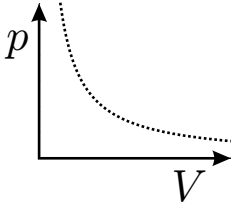
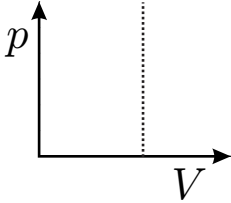
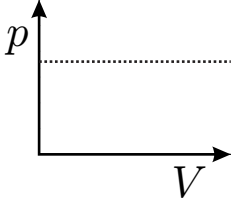
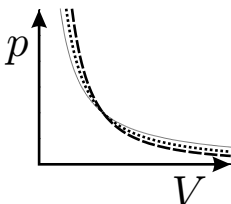
Zustands- änderung	Bedingung	V-p-Diagramm	Gesetzmäßigkeit
isotherm	$T = \text{const.}$		$p \cdot V = \text{const.}$ „Entdecker“: R. Boyle (1662) E. Mariotte (1679)
isochor	$V = \text{const.}$		$\frac{p}{T} = \text{const.}$ „Entdecker“: J. A. C. Charles J. L. Gay-Lussac
isobar	$p = \text{const.}$		$\frac{V}{T} = \text{const.}$ „Entdecker“: G. Amontons (1703) J. L. Gay-Lussac (1802)
isentrop = adiabatisch	$S = \text{const.}$ bzw. $\delta Q = 0$		$p \cdot V^\kappa = \text{const.}$ $T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$ $p^{1-\kappa} \cdot T^\kappa = \text{const.}$ „Entdecker“: S. D. Poisson

Tabelle 3.3.1.: Spezielle Zustandsänderungen idealer Gase¹.

Bei der adiabatischen Zustandsänderung ist gestrichelt der Verlauf für $\kappa = 5/3$ eingezeichnet, punktiert für $\kappa = 9/7$. Die dünne durchgezogene Linie gibt zum Vergleich die entsprechende Isotherme wieder, entspricht also $\kappa = 1$.

¹Die Benennung der verschiedenen Gleichungen wird in der Literatur leider nicht ganz einheitlich gehandhabt und spiegelt auch nicht unbedingt die Entdeckungsgeschichte der Gesetzmäßigkeiten wider. Man ist auf der sicheren Seite, wenn man die Zustandsänderungen ausschließlich nach den jeweils konstant gehaltenen Größen benennt, also *isotherm*, *isochor*, *isobar* und *isentrop* (= *adiabatisch*).

Freiheitsgrade

Die Teilchen eines Stoffes können Energie in unterschiedlicher Form speichern. Einzelne Atome eines Gases wie Argon können sich beispielsweise in alle drei Raumrichtungen bewegen. Man sagt, sie haben drei Freiheitsgrade der Translation. Sind die Teilchen komplizierter aufgebaut, so kommen weitere Freiheitsgrade hinzu, z. B. die der Rotation um jede der drei Raumachsen oder unterschiedliche Schwingungen der die Gasmoleküle aufbauenden Atome gegeneinander². Nicht alle diese Bewegungsmöglichkeiten sind bei jeder Temperatur wirksam, denn einige benötigen zu ihrer Anregung relativ hohe Energien, so dass sie u. U. bei Raumtemperatur noch nicht beobachtet werden können. Dies gilt z. B. für die Rotation eines linearen Moleküls wie N₂ oder CO₂ um seine Längsachse.³ Bei Schwingungen ist zu beachten, dass sie sowohl zu kinetischer Energie der Teilchen als auch zu potentieller Energie der „Federn“ zwischen den Teilchen führen. Jede Schwingung kann daher maximal zwei Freiheitsgrade beitragen.

²Warum bei „Translation“ und „Rotation“ üblicherweise das Fremdwort benutzt wird, bei „Schwingung“ hingegen der deutsche Ausdruck, ist nicht ganz klar. Man könnte ja genauso gut auch von „Verschiebung“, „Drehung“ und „Vibration“ sprechen.

³Hier kommt es oft zu einem Missverständnis:

Die Rotation um die Längsachse ist nicht deswegen unwichtig, weil „sich bei der Drehung ja nichts verändert“ oder „da zu wenig Energie drinsteckt“, wie man naiverweise annehmen könnte. Es ist vielmehr das genaue Gegenteil der Fall: Zur Anregung einer solchen Rotation wäre eine große Mindestenergie nötig, die aus der Wärmebewegung nicht zur Verfügung steht, wie man leicht nachrechnen kann:

Besitzt ein Körper das Trägheitsmoment Θ und dreht sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω , so sind damit der Drehimpuls $L = \Theta \cdot \omega$ und die Rotationsenergie $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \Theta \omega^2$ verbunden. Der Drehimpuls kann dabei nicht beliebige Werte annehmen, sondern entsprechend den Regeln der Quantenmechanik nur ganzzahlige Vielfache von \hbar . Es gilt also

$$L = \Theta \cdot \omega = n \cdot \hbar \quad (3.3.2)$$

$$\Rightarrow \quad \omega = \frac{n \cdot \hbar}{\Theta} \quad (3.3.3)$$

$$\Rightarrow \quad E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \cdot \Theta \cdot \omega^2 \quad (3.3.4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \cdot \Theta \cdot \frac{n^2 \hbar^2}{\Theta^2} \\ &= n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{1}{\Theta} \quad . \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Die für eine Anregung der Rotation notwendige Mindestenergie (entsprechend $n = 1$) ist also umso größer, je kleiner das Trägheitsmoment Θ ist. Für Teilchen, bei denen alle Atomkerne auf der Rotationsachse liegen (also Atome und lineare Moleküle), ist der Abstand der rotierenden Massen von der Drehachse winzig klein. Da das Trägheitsmoment aber vom Quadrat dieses Abstandes abhängt, wird diese Mindestenergie schließlich so hoch, dass die pro Freiheitsgrad zur Verfügung stehende thermische Energie $\frac{1}{2} k_B T$ nicht mehr ausreicht, und die Rotationsbewegung tatsächlich „einfriert“.

⁴Der Wert ≈ 1.857 bei den Schwingungsfreiheitsgraden im CO₂ ergibt sich daraus, dass das CO₂-Molekül insgesamt vier verschiedene mögliche Normalschwingungen (symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung, zweifach entartete Deformationsschwingung – kann bei gleicher Energie in zwei Ebenen ablaufen, siehe z. B. [BM99]) ausführen kann, die bei Raumtemperatur zu unterschiedlichen Anteilen eine Rolle spielen, da ihre Energien ebenfalls unterschiedlich sind. Jede Schwingung kann maximal zwei Freiheitsgrade beitragen, da sowohl kinetische als auch potentielle Energie berücksichtigt werden

Stoff	wirksame Freiheitsgrade				κ_{theo}	κ_{lit}
	Translation	Rotation	Schwingung	Summe		
Ar	3	–	–	3	$5/3 \approx 1.666$	1.648
N ₂	3	2	–	5	$7/5 = 1.4$	1.401
CO ₂	3	2	≈ 1.857	≈ 6.857	$\approx 8.857/6.857 \approx 1.292$	1.293

Tabelle 3.3.2.: Freiheitsgrade⁴ verschiedener Gase, zugehöriger theoretischer Adiabatenexponent κ_{theo} und experimentell bei $T = 20^\circ\text{C}$ bestimmter Literaturwert κ_{lit} [Kuc88].

Messung nach Rüchardt und Flammersfeld

Die von E. Rüchardt im Jahr 1929 angegebene Messmethode nutzt die Schwingung einer Stahlkugel auf einer Gasfeder bestehend aus einer großen Glasflasche und einem Präzisionsglasrohr [Rüc29]⁵.

Leider ist die Schwingung recht stark gedämpft, so dass nur etwa 10 Perioden beobachtbar sind. E. M. Hafner und J. G. Duthie beschrieben im Jahr 1964 eine Methode zur Vermeidung dieses Problems [HD64]. Man benötigt dazu ein Glasrohr, das nach oben hin etwas weiter wird. Dann kann man unten ständig etwas Gas einströmen lassen und

müssen. Auf dem Weg über die Zustandssumme der Schwingung kann man den temperaturabhängigen Gesamtbeitrag der einzelnen Schwingungen zur Wärmekapazität berechnen (siehe z. B. [Atk01]). Bezeichnet man mit $\nu = \frac{E_S}{k_B \cdot T}$ das Verhältnis aus „Energiequant“ $E_S = h \cdot \nu$ einer Schwingung der Frequenz ν und „thermischer Energie“ (Produkt aus Boltzmann-Konstante k_B und thermodynamischer Temperatur T), so ergibt sich für die „wirksamen Freiheitsgrade“ dieser Schwingung der Ausdruck

$$f_S = 2 \cdot \left(\nu \cdot \frac{e^{-\nu/2}}{1 - e^{-\nu}} \right)^2 . \quad (3.3.6)$$

Aus Infrarotspektroskopie-Messungen sind die Wellenzahlen (und damit die Frequenzen und Energien) der Schwingungen bekannt (siehe z. B. [Atk01] S. 662), so dass die wirksamen Freiheitsgrade bei $T = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{ K}$ berechnet werden können:

- Deformationsschwingung (zweifach entartet): 667.4 cm^{-1} , jeweils 0.876 wirksame Freiheitsgrade,
- symmetrische Streckschwingung: 1388 cm^{-1} , 0.102 wirksame Freiheitsgrade
- antisymmetrische Streckschwingung: 2349 cm^{-1} , 0.003 wirksame Freiheitsgrade,
- Summe: $2 \cdot 0.876 + 0.102 + 0.003 = 1.857$.

Man erhält so letztlich insgesamt einen Wert von ≈ 1.857 wirksamen Freiheitsgraden der Schwingung, zusammen mit Translation und Rotation also insgesamt $\approx 3 + 2 + 1.857 = 6.857$ Freiheitsgrade. Die Temperaturabhängigkeit der Zahl der wirksamen Freiheitsgrade macht sich u. a. bei der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in CO₂ bemerkbar.

Die wirksamen Freiheitsgrade der Rotation haben einen noch etwas komplizierteren Temperaturverlauf (siehe z. B. [Fli99] S. 227), obwohl in der Literatur gezeigte Diagramme (siehe z. B. [Atk01] S. 668 oder [HRW03] S. 585) leider oft einen völlig analogen Verlauf suggerieren.

⁵Lange zuvor gab es bereits ähnliche Experimente mit einer schwingenden Quecksilbersäule in einem U-Rohr (Assmann 1852 [Ass52] und P. A. Müller 1883 [Mül83]), die aber deutlich aufwendiger in der Durchführung waren.

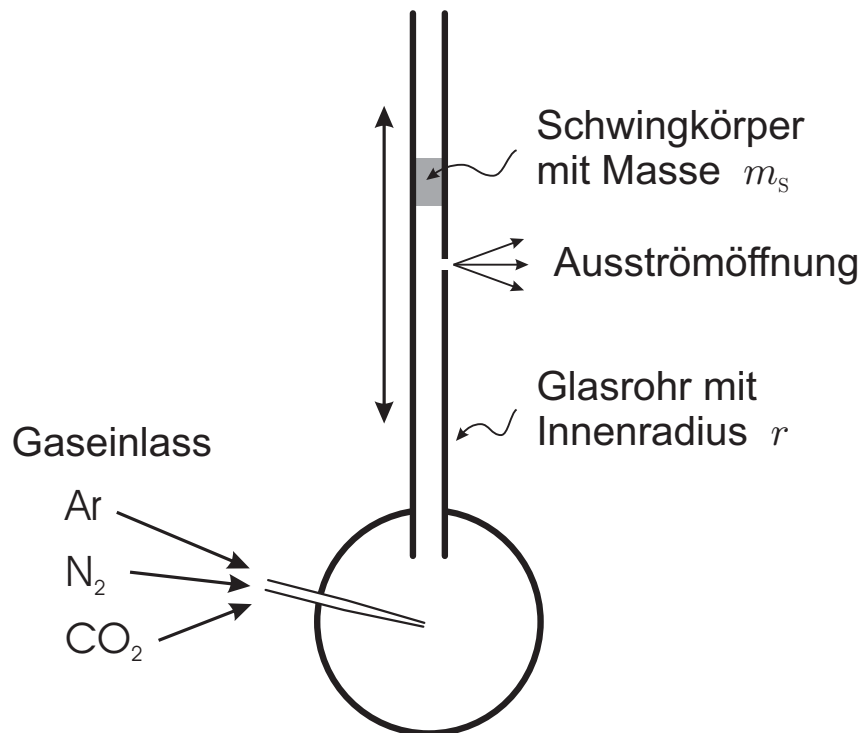


Abbildung 3.3.1.: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Adiabatenexponenten aus der Schwingungsdauer eines „Gasfederpendels“ nach Rüchardt und Flammersfeld.

so ungedämpfte Schwingungen erzeugen. Die Kugel wird nämlich durch das Gas umso stärker nach oben gedrückt, je weiter sie nach unten sinkt. Allerdings muss das Glasrohr „zufällig“ die passende Form haben.

Die Weiterentwicklung der Messmethode durch A. Flammersfeld im Jahr 1972 ersetzt das *zufällig* konische Glasrohr durch ein zylindrisches Rohr mit einer etwa in der Mitte *absichtlich* angebrachten *kleinen* Druckausgleichsöffnung [Fla72] und die Stahlkugel durch einen zylindrischen Schwingkörper. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 3.3.1 dargestellt. Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass die Grundidee der Messung nach Rüchardt weiter bestehen bleibt. Die schnellen Druckschwankungen im Gas beruhen auch beim verbesserten Aufbau in erster Linie auf der Kompression und Expansion des Gases durch die Auf- und Ab-Bewegung des Schwingkörpers. Es ist also keineswegs so, dass der aus der Gasflasche zugeführte Überdruck den Schwingkörper „nach oben bläst“ und dieser sich dann nach Freigeben des Druckausgleichsloches wieder „im freien Fall“ nach unten bewegt. Die geringe Menge an durchströmendem Gas sorgt lediglich für den Ausgleich der unvermeidlichen Reibungsverluste.

Der Schwingkörper befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Druck p im Glaskolben gerade der Summe aus äußerem Luftdruck p_0 und dem durch die Gewichtskraft des Schwingkörpers zusätzlich ausgeübten Druck entspricht:

$$p = p_0 + \frac{m_S \cdot g}{\pi r^2} \quad (3.3.7)$$

mit

$$\begin{aligned} p &= \text{Gasdruck in der Gleichgewichtslage,} \\ p_0 &= \text{Luftdruck,} \\ m_S &= \text{Masse des Schwingkörpers,} \\ g &= \text{Erdbeschleunigung,} \\ r &= \text{Radius des Glasrohres bzw. Schwingkörpers}^6. \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung der Rechnung wählen wir diese Position als Nullpunkt der x -Achse, setzen hier also $x = 0$. Bei einer kleinen Auslenkung Δx aus dieser Gleichgewichtslage ergibt sich eine Volumenänderung $\Delta V = \pi r^2 \cdot \Delta x$ und eine Druckänderung Δp . Da der Vorgang hinreichend schnell abläuft, kann er als adiabatisch betrachtet werden, so dass gilt

$$\begin{aligned} p \cdot V^\kappa &= \text{const.} \\ \Rightarrow p &= V^{-\kappa} \cdot \text{const.} \\ \Rightarrow \frac{dp}{dV} &= -\kappa \cdot \frac{1}{V} \cdot p \\ \Rightarrow \frac{\Delta p}{\Delta V} &\approx -\kappa \cdot \frac{1}{V} \cdot p \\ \Rightarrow \Delta p &\approx -\kappa \cdot \frac{p}{V} \cdot \Delta V \\ &= -\kappa \cdot \frac{p}{V} \cdot \pi r^2 \cdot \Delta x \quad . \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

Die durch die Druckänderung hervorgerufene rücktreibende⁷ Kraft wirkt beschleunigend auf den Schwingkörper, und es gilt

$$m_S \cdot \ddot{x} = \pi r^2 \cdot \Delta p \quad . \quad (3.3.10)$$

Einsetzen von Gleichung (3.3.9) in Gleichung (3.3.10) ergibt

$$\begin{aligned} m_S \cdot \ddot{x} + \pi r^2 \cdot \kappa \frac{p}{V} \pi r^2 \cdot \Delta x &\approx 0 \\ \Rightarrow m_S \cdot \ddot{x} + \frac{\kappa p \pi^2 r^4}{V} \cdot \Delta x &\approx 0 \quad . \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

⁶Da der Schwingkörper sehr dicht im Glasrohr gleiten muss, können die beiden Radien näherungsweise als gleich betrachtet werden.

⁷Bei einer Auslenkung nach oben, die positiv gerechnet wird, nimmt der Druck ab. Die Druckänderung ist also negativ, und die resultierende Kraft wirkt nach unten.

Durch unsere spezielle Wahl des Nullpunktes und bei Beschränkung auf infinitesimal kleine Auslenkungen können wir auch schreiben

$$m_S \cdot \ddot{x} + \frac{\kappa p \pi^2 r^4}{V} \cdot x = 0 \quad (3.3.12)$$

und erhalten so die Bewegungsgleichung für den Schwingkörper. Dies ist die Differentialgleichung für eine harmonische (d. h. sinusförmige) Schwingung. Für ihre Kreisfrequenz ω bzw. Schwingungsdauer T ergibt sich

$$\omega^2 = \frac{\kappa p \pi^2 r^4}{m_S \cdot V} \quad (3.3.13)$$

$$T^2 = \frac{4\pi^2}{\omega^2} = \frac{4 m_S \cdot V}{\kappa p r^4} \quad (3.3.14)$$

Um die Messgenauigkeit voll auszunutzen, muss auch die Beschleunigung der Gasmasse m_G im Rohr (etwa vom Rundkolben bis zur Ausströmöffnung – die Länge dieser Strecke beträgt im verwendeten Aufbau ≈ 60 cm) mit berücksichtigt werden, so dass in den Gleichungen (3.3.10) bis (3.3.14) die Masse m_S durch

$$m = m_S + m_G \quad (3.3.15)$$

mit

$$\begin{aligned} m &= \text{beschleunigte Gesamtmasse,} \\ m_S &= \text{Masse des Schwingkörpers,} \\ m_G &= \text{Masse des beschleunigten Gases} \end{aligned}$$

ersetzt werden muss. Die beschleunigte Gasmasse kann unter Verwendung des idealen Gasgesetzes aus dem beschleunigten Gasvolumen, der Temperatur, dem Druck und der Molmasse berechnet werden.

Bei Gleichung (3.3.7) ist es im Prinzip ähnlich. Die Korrektur fällt hier allerdings *sehr* klein aus, denn der Gasdruck am unteren Ende des Glasrohres unterscheidet sich nicht wesentlich von dem auf halber Höhe des Rohres. Bei der Messung des äußeren Luftdrucks p_0 müsste man sonst auch zusätzlich angeben, ob der Wert z. B. für die Höhe des Fußbodens oder des Labortisches gilt.

Auflösen nach κ ergibt schließlich

$$\kappa = \frac{4 \cdot m \cdot V}{T^2 \cdot p \cdot r^4} \quad (3.3.16)$$

mit

$$\begin{aligned} m &= \text{beschleunigte Gesamtmasse,} \\ V &= \text{effektives Volumen bis zum Loch,} \\ T &= \text{Schwingungsdauer,} \\ p &= \text{Gasdruck in der Gleichgewichtslage nach Gleichung (3.3.7),} \\ r &= \text{Radius des Glasrohres.} \end{aligned}$$

Messung nach Clément und Desormes

Der Adiabatenexponent kann aus einem Expansionsversuch bestimmt werden. Man verwendet dazu die in Abbildung 3.3.2 gezeigte Anordnung. Im Folgenden sei p_0 der äußere Luftdruck und T_0 die Umgebungstemperatur. Die Messung erfolgt in mehreren Schritten:

1. Zunächst wird der große Glaskolben mit dem Volumen V_1 unter einem gewissen Überdruck mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Nachdem das Gas die Umgebungstemperatur $T_1 = T_0$ angenommen hat, wird der Überdruck $\Delta p_1 = p_1 - p_0$ aus der Höhe der Flüssigkeitssäule h_1 in einem U-Rohr-Manometer bestimmt ($\Delta p_1 = \rho \cdot g \cdot h_1$, wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung ist).
2. Das Auslassventil wird kurzzeitig geöffnet, um den Überdruck abzulassen, und dann gleich wieder geschlossen. Der Druck sinkt dabei auf den äußeren Luftdruck $p_2 = p_0$, das Volumen vergrößert sich auf V_2 , und das Gas leistet mechanische Arbeit gegen den äußeren Druck.

Natürlich ist nun ein Teil des Gases der weiteren Beobachtung entzogen, da es sich außerhalb des Glaskolbens befindet. Dies stört die Messung jedoch nicht, da nur spezifische Größen („pro Mol“) betrachtet werden.

Da der Vorgang relativ schnell abläuft, bleibt keine Zeit für einen Wärmeaustausch, und es kann in guter Näherung von einem adiabatischen Prozess ausgegangen werden, so dass sich das Gas bei der Expansion entsprechend der Poissonschen Zustandsgleichung

$$T^\kappa \cdot p^{1-\kappa} = \text{const.} \quad (3.3.17)$$

auf die Temperatur T_2 abkühlt. Man erhält:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}. \quad (3.3.18)$$

3. Nach erfolgtem Druckausgleich wird das Auslassventil geschlossen, und das Gas erwärmt sich langsam wieder auf die Umgebungstemperatur $T_3 = T_0$. Dabei stellt sich nach dem Gesetz von Charles

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad (3.3.19)$$

für isochore Zustandsänderungen ein neuer Druck $p_3 = p_0 + \Delta p_3$ ein. Man erhält:

$$p_3 = p_2 \cdot \frac{T_3}{T_2}. \quad (3.3.20)$$

4. Aus den Drücken Δp_1 und Δp_3 kann der Adiabatenexponent κ berechnet werden. Dazu setzt man Gleichung (3.3.18) in Gleichung (3.3.20) ein und löst nach κ auf:

$$\begin{aligned}
 p_3 &= p_2 \cdot \frac{T_3}{T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}} \\
 &= p_2 \cdot \frac{T_0}{T_0 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}} && \text{(wegen } T_1 = T_3 = T_0 \text{)} \\
 &= p_0 \cdot \frac{T_0}{T_0 \left(\frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}} && \text{(wegen } p_2 = p_0 \text{ und } p_1 = p_0 + \Delta p_1 \text{)} \\
 &= p_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta p_1}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \\
 &\approx p_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta p_1}{p_0} \cdot \frac{\kappa-1}{\kappa} \right) && \text{(wegen } (1+x)^n \approx 1 + n \cdot x \text{ für } x \ll 1 \text{)} \\
 &= p_0 + \Delta p_1 \cdot \frac{\kappa-1}{\kappa} \\
 \Rightarrow \Delta p_3 &\approx \Delta p_1 \cdot \frac{\kappa-1}{\kappa} && \text{(wegen } p_3 = p_0 + \Delta p_3 \text{)}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \kappa \approx \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_3} \quad (3.3.21)$$

$$\Rightarrow \kappa \approx \frac{h_1}{h_1 - h_3} \quad \text{(wegen } \Delta p_i = \varrho \cdot g \cdot h_i \text{)}. \quad (3.3.22)$$

Versuchsdurchführung

Hinweise:

- Für die Tutorin/den Tutor: Stellen Sie vor Öffnen des Hauptventils an der jeweiligen Druckgasflasche sicher, dass der Druckminderer ganz heruntergedreht ist. Achtung: bei einem Druckminderer *steigt* der Druck, wenn man den Griff rechts herum dreht. Dieses Verhalten ist genau entgegengesetzt zu dem der meisten sonst üblichen Ventile!
- Für die Studierenden: Regeln Sie die Gaszufuhr ausschließlich(!) über die Ventile in den Schlauchleitungen. Die Druckminderer dürfen nur durch Ihre Tutorin/Ihren Tutor bedient werden.
- Stellen Sie den Druck nie zu hoch ein (langsam hochregeln). Beim Aufbau nach Rüchardt und Flammersfeld kann sonst der Schwingkörper mit hoher Geschwindigkeit über das obere Ende der Glasröhre hinausschießen! Beim Aufbau nach Clément und Desormes spritzt dann das Wasser aus dem U-Rohr-Manometer.

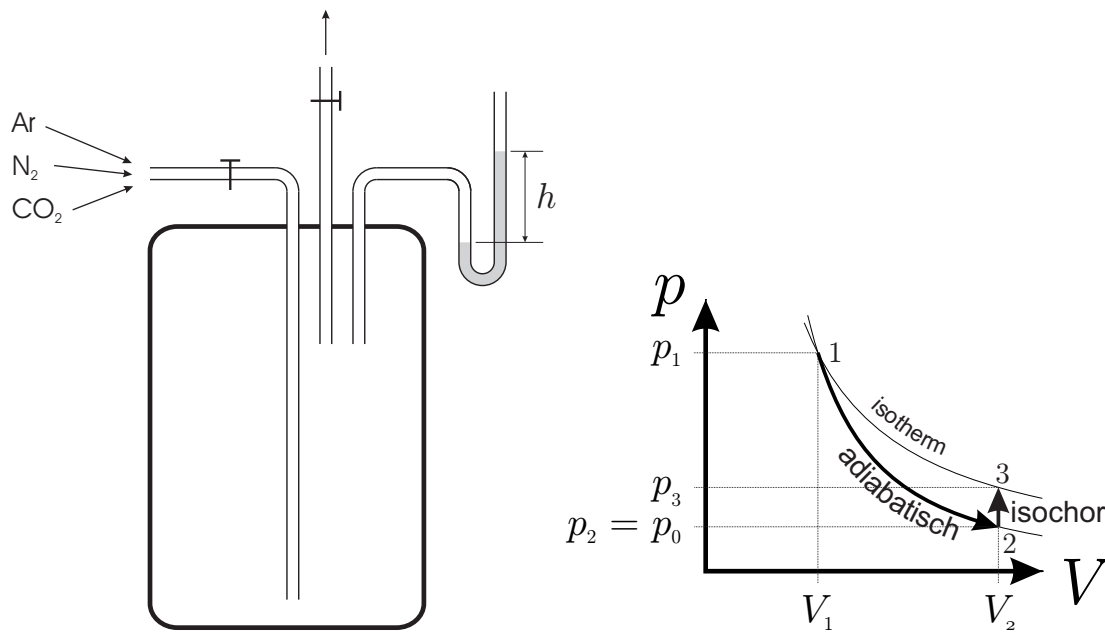


Abbildung 3.3.2.: Prinzipieller Versuchsaufbau und V - p -Diagramm zur Bestimmung des Adiabatenexponenten nach Clément und Desormes.

Messung nach Rüchardt und Flammersfeld:

1. Notieren Sie die Zimmertemperatur (im Wärmelehrerraum sind diverse Thermometer an den Versuchen verteilt) und den äußeren Luftdruck (im Flur finden Sie ein Quecksilberbarometer, sowie eine elektronische Wetterstation mit Druckanzeige).
2. Wählen Sie eines der Gase Ar, N₂ oder CO₂ und verbinden Sie den Ausgang des Druckminderers an der Gasflasche mit der Gaseinlassöffnung des Glaskolbens.
3. Spülen Sie den Kolben ca. 5 min mit dem gewählten Gas.
4. Stellen Sie am Druckminderer vorsichtig einen kleinen Überdruck ein (ca. 20 mbar = 20 hPa), bis der Schwingkörper harmonische Schwingungen möglichst symmetrisch um die Druckausgleichsöffnung ausführt.
5. Messen Sie die Zeit für mindestens 300 Schwingungen (d. h. 600 Durchgänge durch die Lichtschranke).
6. Wiederholen Sie die Messung (Punkte 2 bis 5) für die anderen beiden Gase.
Hinweis: Achten Sie darauf, dass der Kolben bei jedem Wechsel des Gases zunächst wieder ca. 5 min mit dem neuen Gas gespült werden muss.

Messung nach Clément und Desormes:

7. Füllen Sie falls nötig etwas Wasser in das U-Rohr-Manometer.
Hinweis: Achten Sie dabei darauf, dass kein Wasser in den großen Kolben gelangt. Falls dies (der vorigen Gruppe?) schon passiert sein sollte, trocknen Sie den Kolben gründlich aus (Betreuer fragen!), damit nicht der Wasserdampf die Messung verfälscht.
8. Wählen Sie eines der Gase Ar, N₂ oder CO₂ und verbinden Sie den Ausgang des Druckminderers an der Gasflasche mit der Gaseinlassöffnung des großen Glaskolbens.
9. Spülen Sie den Kolben ca. 5 min mit dem gewählten Gas.
10. Schließen Sie den Gasauslasshahn am Kolben. Stellen Sie mit dem Einlasshahn einen kleinen Überdruck ein (Höhe der Wassersäule ca. 10 cm), und schließen Sie den Einlasshahn wieder.
11. Warten Sie einige Minuten, bis das Gas die Umgebungstemperatur angenommen hat, und notieren Sie dann die Höhe h_1 der Wassersäule.
12. Öffnen Sie kurz den Gasauslasshahn, um den Überdruck vollständig abzulassen, und schließen Sie ihn dann wieder.
13. Warten Sie wieder einige Minuten, bis das Gas die Umgebungstemperatur angenommen hat.
14. Lesen Sie den nun im Glaskolben herrschenden Überdruck am U-Rohr-Manometer ab (Höhe h_3 der Wassersäule).
15. Wiederholen Sie den Messvorgang mit dem selben Gas noch zwei Mal.
16. Wiederholen Sie die Messung (Punkte 8 bis 15) für die anderen beiden Gase.

Wichtig: Schließen Sie nach Ende der Messung die Ventile an *allen* Gasflaschen. Die Einstellungen der Druckminderer dürfen bestehen bleiben.

Auswertung

Messung nach Rüchardt und Flammersfeld:

1. Berechnen Sie den Adiabatenexponent für alle drei Gase Ar, N₂ und CO₂ nach Gleichung (3.3.16).

Messung nach Clément und Desormes:

2. Berechnen Sie den Adiabatenexponent für alle drei Gase Ar, N₂ und CO₂ nach Gleichung (3.3.22).

Hinweis: Ermitteln Sie dabei zunächst für jede Wiederholung des Versuchs einen Wert für κ sowie die zugehörige Unsicherheit, und berechnen Sie daraus anschließend den gewichteten Mittelwert wie in Abschnitt ?? auf Seite ?? beschrieben.

Allgemein:

3. Vergleichen Sie die Ergebnisse der beiden Messmethoden (Punkte 1 und 2) miteinander und mit den Werten aus Tabelle 3.3.2. Verwenden Sie dazu einen Signifikanztest.⁸

Fragen und Aufgaben

1. Erklären Sie den Zusammenhang zwischen dem Adiabatenexponenten κ und der Zahl f der Freiheitsgrade eines Gases.
2. Zeigen Sie, dass die drei Poisson-Gleichungen für adiabatische Zustandsänderungen unter Verwendung der idealen Gasgleichung ineinander umgeformt werden können.
3. Was hat der am Bodensee oft für sonniges Wetter sorgende „Föhn“ mit adiabatischen Zustandsänderungen zu tun?

Hinweis: Verwenden Sie zur Erklärung die Begriffe „feuchtadiabatisch“ und „trockenadiabatisch“. Diese reichen zwar nicht vollständig zur Erklärung des Föhns aus, sie spielen aber zumindest in der Mehrzahl der Föhn-Wetterlagen eine Rolle und verstärken den beobachteten Effekt (siehe z. B. [Sei93]).

Ergänzende Informationen

Dispersion der Schallgeschwindigkeit

Die Dispersion der Schallgeschwindigkeit in bestimmten mehratomigen Gasen, also ihre Abhängigkeit von der Frequenz der Schallwelle, lässt sich erklären, wenn man die Prozesse bei der Schallausbreitung etwas näher betrachtet. Die Schallwelle erzeugt im Gas durch adiabatische Kompression und Expansion periodische Temperaturschwankungen. Dabei verteilt sich die Wärmeenergie sowohl auf die „äußeren“ Freiheitsgrade (Translation und Rotation), als auch auf die „inneren“ Freiheitsgrade (kinetische und potentielle Energie der Eigenschwingungen der Moleküle). Letztere brauchen aber zu ihrer Anregung eine gewisse Zeit und werden daher immer weniger angeregt, je höher die Schallfrequenz ist. Die „effektive“ Zahl der Freiheitsgrade nimmt dann also ab, die Wärmekapazitäten c_V

⁸In der Versuchsanleitung zu Tag 1 des Messunsicherheitsversuchs im Sommersemester 2017 war dieser fälschlicherweise als t -Test bezeichnet worden. Das dort angegebene Verfahren ist aber korrekt.

und $c_p = c_V + R$ sinken, und somit steigt der Adiabatenexponent $\kappa = \frac{f+2}{f} = \frac{c_p}{c_V}$. Für die Schallgeschwindigkeit in einem Gas gilt

$$c = \sqrt{\frac{p}{\varrho} \cdot \kappa} \quad (3.3.23)$$

mit

$$\begin{aligned} c &= \text{Schallgeschwindigkeit,} \\ p &= \text{mittlerer Druck,} \\ \varrho &= \text{mittlere Dichte,} \\ \kappa &= \text{Adiabatenexponent} = c_p/c_V \quad . \end{aligned}$$

In Übereinstimmung mit dieser Überlegung findet man z. B. bei CO_2 ein Ansteigen der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz. Dieser Effekt wurde bereits im Jahr 1881 von H. A. Lorentz vorausgesagt, aber erst im Jahr 1925 durch Pierce experimentell gefunden. Der Wert der Schallgeschwindigkeit in Luft konnte historisch überhaupt erst durch die adiabatische Zustandsgleichung verstanden werden, wie man bei Betrachtung von Gleichung 3.3.23 leicht einsehen kann. Newton ging von der Gasgleichung $p \propto V^{-1}$ aus und folgte daraus wegen $dV/dp = -V/p$ eine Kompressibilität von $1/p$. Damit müsste die Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{p/\varrho}$ sein, was aber einen zu niedrigen Wert von $\approx 280 \text{ m/s}$ ergibt. Der genauere Wert von $\approx 330 \text{ m/s}$ war damals durchaus schon bekannt, konnte aber erst durch Laplace erklärt werden, der die kurz zuvor von Poisson aufgestellte adiabatische Zustandsgleichung $p \propto V^{-\gamma}$ auf die Berechnung der Schallgeschwindigkeit anwandte und so eine Kompressibilität von $1/(\kappa p)$, sowie die Schallgeschwindigkeit nach Gleichung 3.3.23 fand.

Bei konstanter absoluter Temperatur T ist $p \propto \varrho$, also hängt c nicht vom Gasdruck ab (im Gebirge ist die Schallgeschwindigkeit genauso groß wie auf Meereshöhe). Je wärmer aber die Luft ist, desto geringer ist ϱ bei gegebenem p , denn $\varrho \propto p/T$. Es folgt $c \propto \sqrt{T}$. In warmer Luft läuft der Schall also schneller (z. B. im Sommer schneller als im Winter).

Literaturhinweise

Temperaturabhängigkeit des Beitrags von Rotationen und Schwingungen zur Wärmekapazität: [Fli93] (sehr exakt, auch bei Rotationen quantitativ richtig), [Atk01] (etwas anschaulicher, nicht so exakt), [TM04] („Das Versagen des Gleichverteilungssatzes“, S. 573 ff., gut verständlich)

Originalliteratur: [Rüc29, Fla72]. Die darin zitierten noch älteren Veröffentlichungen [Ass52, Mül83, HD64] konnten vom Autor dieses Textes leider noch nicht eingesehen werden. Bei [HD64] scheint ein Tippfehler vorzuliegen.

Wer sich tiefer in die Thematik der Freiheitsgrade einarbeiten will, findet in Lehrbüchern der theoretischen Physik ausführliche Darstellungen. In [Gol91] handelt das gesamte Kapitel X (Seiten 352–384) von „kleinen Schwingungen“. Die ausführliche Rechnung ist allerdings auch dort nicht angegeben, sondern es wird wiederum auf weiterführende Literatur verwiesen, u. a. [Her].

Der Beitrag der Rotationen zur spezifischen Wärmekapazität von Gasen wird u. a. auch in [Rai92] im Abschnitt 1.2.3 („Innere Energie, Spezifische Wärmekapazität“) und in [Fli99] behandelt.

Zur Erklärung der Föhnwinde: [Sei93].

Literaturverzeichnis

- [Ass52] ASSMANN. *Pogg. Ann.*, 85:1, 1852.
- [Atk01] ATKINS, PETER W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2001.
- [BM99] BANWELL, COLIN N. und ELAINE M. MCCASH: *Molekülspektroskopie: ein Grundkurs*. R. Oldenbourg Verlag, München, 1999.
- [Fla72] FLAMMERSFELD. *Zeitschrift für Naturforschung*, 27a:540, 1972.
- [Fli93] FLIESSBACH, TORSTEN: *Statistische Physik*. Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim, 1993.
- [Fli99] FLIESSBACH, TORSTEN: *Lehrbuch zur Theoretischen Physik*, Band IV: Statistische Physik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 3. Auflage, 1999.
- [Gol91] GOLDSTEIN, HERBERT: *Klassische Mechanik*. AULA-Verlag GmbH, Wiesbaden, 11. Auflage, 1991.
- [HD64] HAFNER, E. M. and J. G. DUTHIE. *American Journal of Physics*???, 1964???
- [Her] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*.
- [HRW03] HALLIDAY, DAVID, ROBERT RESNICK und JEARL WALKER: *Physik*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim/Germany, 1. Auflage, 2003. Authorized translation from the English language 6. edition.
- [Kuc88] KUCHLING, HORST: *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1988.
- [Mül83] MÜLLER, P. A. *W. Ann.*, 18:94, 1883.
- [Rai92] RAITH, WILHELM (Herausgeber): *Bergmann-Schaefer – Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band V: Vielteilchen-Systeme. Walter de Gruyter, Berlin, 1. Auflage, 1992.
- [Rüc29] RÜCHARDT. *Physikalische Zeitschrift*, 30:58, 1929.
- [Sei93] SEIBERT, PETRA: *Der Föhn in den Alpen – Ein aktueller Überblick*. Geographische Rundschau, 45(2):116–123, 1993.

- [TM04] TIPLER, PAUL A. und GENE MOSCA: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. Elsevier GmbH, München, 2. Auflage, 2004. (2. Auflage der deutschen Übersetzung 2004 basierend auf 5. Auflage der amerikanischen Originalausgabe 2003).