Praktikumsprotokoll

Versuch Nr. 202
Bestimmung von C_p/C_v an Gasen mit Ultraschall

Frank Hommes
und
Kilian Klug

Durchgeführt am:
19 Januar 2004

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Theoretische Hintergründe **3**
2.1 Klassische, ideale Betrachtungsweise 3
2.1.1 Moleküle unterschiedlicher Gestalt 4
2.2 Quantenmechnische Betrachtungsweise 5

3 Experimentelle Methoden **6**

4 Versuchsaufbau und Beschreibung **7**

5 Auswertung **9**
5.1 Kohlenstoffdioxid 9
5.1.1 Experimenteller Wert 9
5.1.2 Theoretischer Wert 9
5.2 Argon 10
5.2.1 Experimenteller Wert 10
5.2.2 Theoretischer Wert 10
5.3 Luft 10
5.3.1 Experimenteller Wert 10
5.3.2 Theoretischer Wert 11
5.4 Distickstoffmonoxid 11
5.5 Ergebnissdiskussion 11

1 Einleitung

In diesem Versuch mit dem Titel "Bestimmung von C_p/C_v an verschiedenen Gasen" soll das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten experimentell ermittelt werden. Die aus den Messungen erhaltenen Werte sollen dann mit verschiedenen, theoretischen Werten verglichen werden, die man durch klassische bzw. quantenmechanische Berechnungsmethoden erhält. Es wird hier nur das Verhältnis ermittelt, da Gase untersucht werden und sich dabei die Messung der beiden Einzelgrößen C_p und C_V schwierig gestaltet (im Vergleich zu Festkörpern).

2 Theoretische Hintergründe

Die spezifische Wärmekapazität - auch als Molwärme bezeichnet - ist der Quotient aus der Wärmemenge dq die einem Mol eines Stoffes zugeführt wird und der daraus resultierenden Temperaturänderung dT. Die Molwärme hat je nach den herrschenden Bedingungen zwei unterschiedliche Werte. Man unterscheidet deshalb zwischen C_p für konstant gehaltenen Druck und C_v für konstant gehaltenes Volumen.

2.1 Klassische, ideale Betrachtungsweise

Es zeigt sich, dass bei hinreichend hohen Temperaturen reale Gase gut mit der Gleichung für ein ideales Gas beschrieben werden können, die durch

$$pV = RT \tag{1}$$

gegeben ist (R = allgemeine Gaskonstante). Hierbei werden als Näherung die Moleküle (bzw. Atome) des Gases als sich gleichförmig bewegende, punktförmige Massen angenommen, deren Wechselwirkungen untereinander sich auf elastische Stöße beschränken; ebenso wird die Gravitation vernachlässigt. Diese Vereinfachungen sind zumeist sinnvoll, wenn die kinetische Energie der Teilchen viel größer als die potentielle Energie ist.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Zunahme der inneren Energie eines abgeschlossenen Systems gleich der Summe der von außen zugeführten Wärme und mechanischen Arbeit ist. Daraus folgt für ein ideales Gas, die infinitesimale Änderung der inneren Energie bei einem isochoren Prozess

$$dU = C_v dt \tag{2}$$

sowie

$$dU = -pdV + C_p dt \tag{3}$$

für einen isobaren Vorgang. Man findet also - wieder unter Verwendung der idealen Gasgleichung

$$C_p - C_v = R. \tag{4}$$

Hier wird nun die neue Größe κ eingeführt:

$$\kappa := \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} \tag{5}$$

Da sich C_p nach (4) durch C_v ausdrücken lässt, muss für die Bestimmung von κ also C_v ermittelt werden, wofür nach (1) die innere Energie benötigt wird. Diese setzt sich im Normalfall aus der kinetischen Energie der Teilchen sowie den Wechselwirkungen zusammen, da hier jedoch ideales Gas betrachtet wird, fallen letztere weg. Nach kurzer Rechnung erkennt man, dass sich die innere Energie eines idealen Gases durch

$$U = \frac{1}{2} m N_L \bar{v^2} = \frac{3}{2} RT \tag{6}$$

beschreiben lässt. Da C_v die Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur ist, ergibt sich

$$C_v = \frac{3}{2}. \tag{7}$$

Aus einfachen Betrachtungen folgt, dass die mittlere kinetische Energie gleichmäßig über die drei (Translations-) Freiheitsgrade, die ein ideales Gas besitzt, verteilt ist und zwar mit jeweils $1/2kT$ (k = Boltzmannsche Konstante). Dieses Verhalten nennt man Äquipartitionsgesetz. Man kann damit etwas allgemeiner schreiben

$$C_v = \frac{1}{2} f R \tag{8}$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade angibt. Da das Äquipartitionsgesetz nicht nur für translatorische, sondern auch für rotatorische und oszillatorische Freiheitsgrade gilt kann man für verschieden aufgebaute Gase noch genauere Angaben machen.

2.1.1 Moleküle unterschiedlicher Gestalt

Da die oben bereits erwähnten, ausdehnungslosen Gase nur translatorische Bewegungen in drei zueinander senkrechten Raumrichtungen ausführen können, gilt:

$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ und } \kappa = \frac{5}{3}. \tag{9}$$

Es gibt jedoch auch Gase, deren Moleküle sich aus zwei Atomen zusammensetzen. Sind diese starr miteinander verbunden, so werden sie durch eine Strecke

genähert. Diese Gebilde könne zusätzlich zu den nach wie vor möglichen drei Translationen, um zwei verschiedene (ebenfalls senkrecht zueinander stehende) Achsen rotieren. Die normalerweise bei ausgedehnten Körpern mögliche dritte Rotation fällt hier weg, da der Querschnitt senkrecht zur Verbindungsachse der Atome vernachlässigt wird. Auf diese Weise erhält man mit den fünf Freiheitsgraden

$$C_v = \frac{5}{2}R \text{ und } \kappa = \frac{7}{5}. \tag{10}$$

Analog können aus drei Atomen zusammengesetzte Moleküle behandelt werden, sofern die Atome starr miteinander verbunden sind und auf einer Achse liegen. Letzteres ist im Normalfall jedoch nicht gegeben, so dass dann drei Rotationen möglich sind. Die dann sechs Freiheitsgrade liefern

$$C_v = 3R \text{ und } \kappa = \frac{4}{3}. \tag{11}$$

Lässt man auch die bislang gegebene Voraussetzung starrer Kopplung der Atome wegfallen, spielen zusätzlich Schwingen, d.h. oszillatorische Freiheitsgrade eine Rolle. Auch in diesem Fall ist zu unterscheiden, ob alle Atome in einer Reihe liegen oder nicht, da für gestreckte Moleküle die Anzahl der Freiheitsgrade wie oben um eins geringer ist, d.h. bei n Atomen $(3n-5)$ anstatt $(3n-6)$ Freiheitsgrade. Nach dieser Betrachtung erhält man also

$$C_v = 3(n-1)R, (n > 2) \tag{12}$$

bzw.

$$C_{v,gestreckt} = \left(3n - \frac{5}{2}\right)R, (n > 1). \tag{13}$$

2.2 Quantenmechnische Betrachtungsweise

Im Gegensatz zu den eben vorgestellten, theoretisch berechneten Werten, findet man bei praktischen Messungen an mehratomigen Gasen kleinere Werte und eine Zunahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur.

Um hier eine Erklärung zu finden, muss man auf die Quantentheorie zurückgreifen. Hier ist insbesondere von Bedeutung, dass Energie nur gequantelt abgegeben und aufgenommen werden kann. Wurde zuvor noch ein gemitteltes Geschwindigkeitsquadrat verwendet, so ist nun zudem wichtig, dass die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle von einer Verteilungsfunktion beschrieben werden. Aus der Kombination dieser Tatsachen ergibt sich, dass nicht alle Teilchen bei einem Zusammenstoß Schwingungen des Stoßpartners anregen können, da sie evtl. eine zu geringe Energie besitzen. Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Molwärme kleiner ist als nach der klassischen Sichtweise vorhergesagt,

da nicht alle Teilchen im angenommenen Maße dazu beitragen. Konkret ”fehlt” die Schwingungsnergie derjenigen Teilchen, die aufgrund der Quantenbedingung nicht zu Schwingungen angeregt wurden.

Bei steigender Temperatur erhöht sich jedoch die mittlere Energie der Teilchen, so dass der Anteil derjenigen mit einer zu geringen Energie für Anregungen stark abnimmt. Man erkennt damit, dass die anfangs beschriebenen Betrachtungen einen Grenzfall für hohe Temperaturen darstellen. Um das Äquipartitionsgesetz in guter Näherung benutzen zu können muss $T \gg \hbar/k$ gelten ($\hbar =$ Plancksches Wirkungsquantum).

Wird die Quantenbedingung weiterverfolgt, so verändern sich die einfachen Ausdrücke (12) und (13) zu

$$C_v = 3R + R \sum_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)^2 \frac{exp(\hbar\nu_i/kT)}{(exp(\hbar\nu_i/kT)-1)^2} \tag{14}$$

für gewinkelte und

$$C_{v,gestreckt} = \frac{5}{2}R + R \sum_{i=1}^{3n-5} \left(\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right)^2 \frac{exp(\hbar\nu_i/kT)}{(exp(\hbar\nu_i/kT)-1)^2} \tag{15}$$

für gestreckte Moleküle. κ ergibt sich durch einsetzen von (13) bzw. (14) in

$$\kappa = \frac{C_v + R}{R} \tag{16}$$

3 Experimentelle Methoden

Die Bestimmung von κ soll mittels einer Messung der Schallgeschwindigkeit c in dem zu untersuchenden Gas erfolgen. Da vorausgesetzt wird, dass die Teilchen untereinander durch elastische Stöße wechselwirken, bekommt man eine Beziehung zwischen κ und c durch die Elastizitätstheorie. Der Schall breitet sich im Gas als longitudinale Druckschwankung aus, weshalb zur Beschreibung hier das sogenannte Kompressionsmodul η eingeführt wird.

$$\eta := -V\frac{dp}{dV} \tag{17}$$

Zu beachten ist, dass es sich un einen adiabatischen Vorgang handelt, d.h. die Wärmemenge ist konstant. Diese Bedingung resultiert daraus, dass die Schallgeschwindigkeit wesentlich größer ist als diejenige Geschwindigkeit, mit der eine Energieübertragung evtl. stattfinden könnte.

Die für die Bewegung im Gas gültige Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{18}$$

liefert

$$c^2 = \frac{\eta}{\rho}. \tag{19}$$

Durch Ausnutzen der Adiabatengleichung ($pV^\kappa = const.$) sowie der Bedingung für ein ideales Gas erhält man

$$c^2 = \frac{\kappa RT}{M} \tag{20}$$

mit M = Molekulargewicht.

Da sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Temperatur mit geringem Aufwand recht genau gemessen werden können, ist die Grundlage für eine experimentelle Bestimmung von κ gegeben.

Da im Laufe des Experimentes der sogenannte Piezo(elektrische)-Effekt ausgenutzt wird (siehe unten), soll hier noch kurz dessen Prinzip erläutert werden.

Der Effekt der Piezoelektrizität beschreibt das Zusammenspiel von mechanischem Druck und elektrischer Spannung in Festkörpern. Er tritt auf, wenn ein Material durch (gerichtete) Verformung polarisiert werden kann, so dass an der Oberfläche in Richtung der Verformung eine Spannung abfällt. Diese kommt dadurch zustande, dass durch die Verformung die vormals nach aussen hin elektrisch neutralen Strukturen so verändert werden, dass Dipole entstehen.

Umgekehrt kann auch durch Anlegen einer elektrischen Spannung der Körper verformt werden, was als inverser Piezoeffekt bezeichnet wird.

4 Versuchsaufbau und Beschreibung

Das Experiment wurde mit einem Aufbau gemäß Abb. 1 durchgeführt. Kernstück des Experimentes ist der Vakuumbehälter in den nach Evakuierung mit der Vakuumpumpe das zu untersuchende Gas eingeleitet wird bis sich etwa Barometerdruck eingestellt hat. Nach dem Einleiten des Gases ist darauf zu achten dass sich die Temperatur, die mit einem Temperaturfühler gemessen und digital angezeigt wird, auf einen Wert eingependelt hat.

Innerhalb des Vakuumbehälters befinden sich Sender- und Empfängerkristall, die mit dem Generator bzw. dem Oszilloskop verbunden sind. Mittels der vom Generator gelieferten Wechselfelder, werden die Kristalle durch den oben erläuterten Piezoeffekt angeregt.

Wird das Oszilloskop auf XY-Betrieb geschaltet, mit dem Generatorsignal auf dem X- und dem am Empfängerkristall abgegriffenen Signal auf dem Y-Eingang,

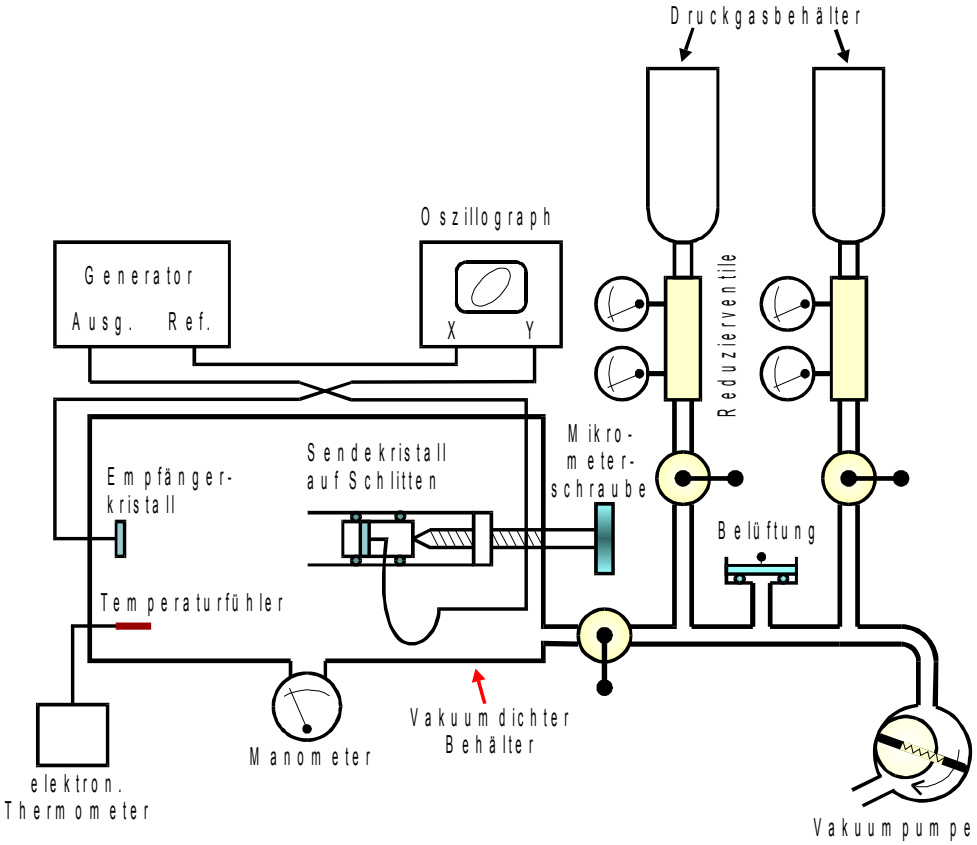


Abbildung 1: Aufbau

so sieht man auf dem Bildschirm sogenannte Lissajous-Figuren. Diese sind meist kreis- oder ellipsenförmig, entarten jedoch bei einer Phasendifferenz der Signale von 0 oder π zu Geraden. Der Senderkristall kann sehr genau mit einem Mikrometerschlitten bewegt werden. Der Weg um den der Senderkristall zwischen zwei Stellen, an denen man linienförmige Lissajous-Figuren erhält, mit der Mikrometerschraube vorgeschoben wurde, entspricht also einer halben Wellenlänge.

5 Auswertung

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wird zunächst die Resonanzfrequenz des verwendeten Piezokristalls festgestellt. Dazu wird ein Sinussignal aus dem Generator auf den Kristall gegeben. Durch Ausprobieren verschiedener Frequenzen am Generator und Betätigung der "Amplitudenmaximierung" kann man eine maximale Amplitude einstellen. Die zugehörige Frequenz ist die Resonanzfrequenz des Kristalls und beträgt, wie am Generator abgelesen, 39,15 kHz. Die Genauigkeit des Generators ist mit $0,01\%$ angegeben, weshalb die daraus resultierenden, vernachlässigbaren Abweichungen bei der späteren Fehlerbetrachtung vernachlässigt wurden.

Aus den an der Mikrometerschraube abgelesenen Werten könnte direkt die Wellenlänge abgelesen werden, aus der sich dann die entsprechende Schallgeschwindigkeit unter Einbeziehung der Generatorfrequenz ν nach

$$c = \lambda \nu \tag{21}$$

berechnen ließe. Jedoch haben wir den gesamten Bereich der Mikrometerschraube durchlaufen und dabei mehrere Wellenlängen zurückgelegt. Aus diesen Wertemengen wurden einige Wertepaare herausgesucht, anhand derer mehrere unkorelierte Werte für die halbe Wellenlänge errechnet wurden. Der endgültige Wert ist der Mittelwert aus diesen. Sämtliche abgelesenen Werte sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen.

5.1 Kohlenstoffdioxid

5.1.1 Experimenteller Wert

Der nach Einfüllen des Gases am Manometer abgelesene Druck beträgt 995mbar, die Temperatur pendelte sich bei 20,8°C ein. Als Fehler für Temperaturangaben wird bei der Berechnung von κ 0,5 K angenommen. Die mittlere Wellenlänge wurde nach der oben beschriebenen Methode zu $6,850(\pm 0,005)mm$ errechnet. Damit ergibt sich folgendes für κ:

$$\kappa = 1,177(\pm 0,002)$$

5.1.2 Theoretischer Wert

CO_2 ist ein dreiatomiges Molekül, welches gewinkelt oder linear sowie starr oder nicht starr aufgebaut sein kann. Die Eigenfrequenzen sind gegeben mit $\nu_1 = \nu_2 = 19,9$ THz , $\nu_3 = 40$ THz und $\nu_4 = 70$ THz . κ läßt sich nach (14) bzw. (15) auch quantenmechanisch berechnen. Somit erhalten wir folgende theoretische Werte

für κ:
klassisch:

$$\kappa_{starr} = 1,40$$

$$\kappa_{nicht-starr} = 1,15$$

$$\kappa_{starr-gwinkelt} = 1,33$$

$$\kappa_{nicht-starr-gewinkelt} = 1,17$$

Quantenmechanisch:

$$\kappa_{qua} = 1,29$$

$$\kappa_{qua-gewinkelt} = 1,25$$

5.2 Argon

5.2.1 Experimenteller Wert

Hier wurden 1000mbar für den Druck und 21,8°C für die Temperatur abgelesen. Die mittlere Wellenlänge beträgt $8,150(\pm 0,003)mm$. Es folgt:

$$\kappa = 1,661(\pm 0,004)$$

5.2.2 Theoretischer Wert

Argon ist ein einatomiges Edelgas und besitzt daher nur drei Translationsfreiheitsgrade. Damit ergibt sich κ zu:

$$\kappa = \frac{5}{3} \approx 1,667$$

5.3 Luft

5.3.1 Experimenteller Wert

Als drittes Gas wird Luft untersucht. Der Druck wurde zu 990mbar, die Temperatur zu 21,4°C, abgelesen. Für die mittlere Wellenlänge ergibt sich $8,765(\pm 0,003)mm$. Man erhält:

$$\kappa = 1,373(\pm 0,003)$$

5.3.2 Theoretischer Wert

Luft besteht aus ca. 79% Stickstoff (N_2) und ca. 20% Sauerstoff (O_2). Beide Gase bestehen aus zweiatomigen Molekülen und besitzen somit fünf Freiheitsgrade. Angenommen, dass beide Moleküle starr sind, ergibt sich κ zu:

$$\kappa = \frac{7}{5} = 1,4$$

In dem anderen Fall, dass die Luftmoleküle nicht starr sind, ergibt sich κ zu:

$$\kappa = \frac{9}{7} \approx 1,286$$

5.4 Distickstoffmonoxid

Zusätzlich sollen noch die Werte für κ von Distickstoffmonoxid (N_2O) nach den beiden Berechnungsarten angegeben werden. Da N_2O genauso wie CO_2 ein dreiatomiges Molekül ist, stimmen die klassischen Werte für κ überein. Die Quantenmechanischen Werte ergeben sich durch die entsprechenden Eigenfrequenzen von N_2O von $\nu_1 = \nu_2 = 17,7\text{THz}$,$\nu_3 = 38,55\text{THz}$,$\nu_4 = 66,7\text{THz}$.

$$\kappa_{qua-linear} = 1,28$$

5.5 Ergebnissdiskussion

Mit dem Hinweis, dass das CO_2 Molekül gestreckt ist, erwartet man für κ einen Wert von 1,29. Der von uns experimentell ermittelte Wert von 1,177 ($\pm 0,002$) weicht so deutlich ab, dass von einem systematischen Fehler ausgegangen werden muss.

Die experimentellen Werte für Argon und Luft stimmen gut mit den theoretischen Werten überein.

Eine mögliche Fehlerursache könnte z.B. eine Undichtigkeit oder ungenügende Evakuierung des Druckbehälters sein. Außerdem ließen sich die Lissajous-Figuren nicht exakt zu einer Geraden entarten, was dazu geführt haben könnte, dass wir eine falsche Wellenlänge bestimmt haben.

Kohlenstoffdioxid

Messwerte [mm]	berechnete werte für Lambda * ½ [mm]		
2.63			
6,00	--> 3,43		
9.51			
12.87			
16.35		--> 3,41	
19.74			--> 3,43
23.22			
26.57		--> 3,43	
30.09			
33.45			
36.91			

Argon

Messwerte [mm]	berechnete werte für Lambda * ½ [mm]		
1.86			
5.89	--> 4,07		
10,00			
14.05			
18.09		--> 4,07	
22.23			--> 4,08
26.42			
30.36		--> 4,08	
34.43			
38.56			

Luft

Messwerte [mm]	berechnete werte für Lambda * ½ [mm]		
0.38			
4.64	--> 4,38		
9,10			
13.43			
17.86		--> 4,39	
22.29			--> 4,38
26.72			
31,10		--> 4,38	
35.45			
39.79			