

Kalorimetrie

Wärmekapazität idealer Gase, c_p/c_v (PHYWE)

Ziel des Versuches ist, die Molwärmen C_v und C_p von Luft zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass die Luft sich unter den Versuchsbedingungen wie ein ideales Gasgemisch verhält.

Vorbereitung:

- Thermodynamik idealer / realer Gase
- Gibbssche Fundamentalgleichungen
- Hauptsätze der Thermodynamik
- Kalorimetrie
- Gaskinetische Erklärung der molaren Wärmekapazitäten bei einatomigen idealen Gasen, Zusammenhang zwischen c_p und c_v
- Bewegungsfreiheitsgrade von Molekülen / Gleichverteilungssatz

Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
(die den obigen Problemen entsprechenden Seiten).

Theoretische Grundlagen:

1) Prinzip der Messungen:

1a) c_v -Bestimmung: Im Experiment werden die Stoffmenge n und die Zusammensetzung der Luft konstant gehalten. Daher hängt die Innere Energie U der Luft nur von zwei Variablen ab. Wählt man z.B. die Temperatur T und das Volumen V als unabhängige Variable, so ergibt sich $U = U(T, V)$. Die Änderung der Inneren Energie U bei einer Zustandsänderung wird durch das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \pi_T dV \quad (1)$$

beschrieben, wobei $C_v = (\partial U / \partial T)_V$ die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ der sogenannte innere Druck des Gases ist. Wie der Überströmversuch von Gay-Lussac zeigt, verschwindet π_T bei idealen Gasen. Somit hängt die Innere Energie U bei idealen Gasen nur von der Temperatur T ab, und das totale Differential vereinfacht sich zu

$$dU = C_v dT \quad (2)$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich die Innere Energie eines Systems nur durch Wärme- oder Arbeitszufuhr bzw. -entzug verändern, d.h.

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (3)$$

wobei das hier betrachtete Gas als geschlossenes System nur Volumenarbeit $dW = -pdV$ mit der Umgebung austauschen kann. Aus (2) und (3) ergibt sich ein Aus-
druck

$$C_v dT = dQ - pdV, \quad (4)$$

der als Messvorschrift für C_v genutzt werden kann. Der experimentelle Aufbau (siehe Abb. 1 und 2) zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_v = C_v/n$ besteht aus einer 1l- Glasflasche (exaktes Volumen $V = 1,18l$), die Luft enthält. In ihr befinden sich zwei elektrisch leitende Drahtschleifen, die als Heizung fungieren. Dabei wird elektrische Energie vollständig irreversibel in Wärme $dQ = U \cdot I \cdot dt$ umgewandelt, wobei U die elektrische Spannung ist, die an den Drähten anliegt, und dt das Zeitintervall angibt, in dem die Stromstärke I durch die beiden Drähte fließt.

Die Messung soll eigentlich bei konstantem (1,18l-Flaschen-) Volumen durchgeführt werden. Durch die Druckmessung mit dem Schrägrohrmanometer erhalten wir trotzdem eine aus der Druckerhöhung resultierende Erwärmung Volumenarbeit (pdV in Gleichung (4)). Diese kann aber unter den experimentellen Voraussetzungen wegen $dQ \gg pdV$ vernachlässigt werden.

$$C_v dT = U \cdot I \cdot \Delta t \quad (5)$$

Bei der Temperaturänderung dT in Gleichung (4) muss man aber neben der Druck- auch die Volumenänderung mit einbeziehen (wegen $p\Delta V \approx V\Delta p$ in Gl. 6), die aus der Arbeitsweise des Manometers resultiert. Für das im Versuch verwendete Feinmanometer kann die Volumenänderung aus der Druckänderung berechnet werden, weil $dV = a dp$ ist, wobei a eine von der Manometer-Flüssigkeit abhängige Proportionalitätskonstante ist. Bei dem im Versuch verwendeten Spezialöl ist $a = 0,855 \text{ cm}^3/\text{hPa}$. Deshalb schreibt man für das totale Differential der Temperatur (unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes).

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \approx \frac{p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p}{n \cdot R} = (ap + V) \frac{\Delta p}{n \cdot R} \quad (6)$$

Da bei dem Versuch ein nicht unerheblicher Teil Wärme durch das ungenügend isolierte Kalorimeter an die Umgebung abgegeben wird, ist ein Korrekturfaktor $k = 0,55$ zu berücksichtigen. Aus Gleichung (4) erhält man damit für kleine Aufheizzeiten Δt die Molwärme c_v zu

$$c_v = \frac{C_v}{n} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t \cdot R \cdot k}{(ap + V) \cdot \Delta p} = R \frac{U \cdot I \cdot k}{(ap + V)} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}, \quad (7)$$

wobei die entsprechenden Druckänderungen Δp am Schrägrohrmanometer abzulesen sind.

1b) c_p -Bestimmung: Am zweckmäßigsten stützt man sich auf das totale Differential der Enthalpie $H = H(T,p)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \varepsilon_T dp, \quad (8)$$

wobei $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ die Wärmekapazität bei konstantem Druck und $\varepsilon_T = (\partial H/\partial p)_T$ den sogenannten isothermen Drossелеffekt bezeichnet. Das Joule-Thomson-Experiment zeigt, dass ε_T für ideale Gase verschwindet. Somit hängt auch die Enthalpie bei idealen Gasen ausschließlich von der Temperatur ab, und das totale Differential für H vereinfacht sich zu

$$dH = C_p dT \quad (9)$$

Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes und der Definition der Enthalpie kann man die Änderung der Enthalpie dH auch schreiben als

$$dH = dU + d(pV) = dQ - pdV + d(pV) = dQ + Vdp. \quad (10)$$

Somit erhält man

$$C_p dT = dQ + Vdp. \quad (11)$$

Dabei ist $dQ = U dt$ wiederum die elektrisch erzeugte Wärme. Der Versuchsaufbau bei der C_p -Bestimmung besteht aus einem vertikal angebrachten Kolbenprober, der über einen Dreiwegehahn mit der 1 l-Glasflasche ($V=1,18l$) verbunden ist (siehe Abb. 4 u. 5). Die Temperaturänderung dT des Gases wird nun bei konstantem Druck durch die Bewegung des Kolbens im vertikalen Kolbenprober als Volumenänderung dV gemessen. Mit der Temperaturänderung dT

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \frac{p}{nR} dV \quad (12)$$

erhält man somit

$$dQ = U \cdot I \cdot dt = C_p dT = C_p \frac{p}{nR} dV \quad (13)$$

Für kleine Heizzeiten Δt ergibt sich damit die molare Wärmekapazität c_p zu

$$c_p = \frac{C_p}{n} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t \cdot R}{p \cdot \Delta V} = R \cdot \frac{U \cdot I}{p} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (14)$$

wobei ΔV die gemessene Volumenänderung und $p = p_A - p_G$ der konstante, um den Druck $p_G = mg/A_K$ verminderte atmosphärische Druck p_A ist. Dabei bezeichnet g die Erdbeschleunigung und $A_K = 9,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ die Kolbenquerschnittsfläche.

2) Differenz von C_p und C_v bei idealen Gasen:

Zunächst erhält man aus der Definition von C_p und H die Beziehung

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (15)$$

Da bei gegebener Stoffmenge n der Druck $p = p(T, V)$ nur noch von der Temperatur T und dem Volumen V abhängt, kann man die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie bei konstantem Druck mit Hilfe der Kettenregel umformulieren in

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p=p(T,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

Da für ideale Gase $\pi_T = 0$ ist, ergibt sich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (17)$$

und mit Gleichung (15) und dem idealen Gasgesetz erhält man

$$C_p = C_v + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + nR / \text{bzw.} / C_p - C_v = R \cdot n \quad (18)$$

oder : $c_p - c_v = R$

3) Gleichverteilungssatz und angeregte Freiheitsgrade

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik kann man Wärmekapazitäten von idealen Gasen berechnen. Diese Berechnungen zeigen, dass man oftmals die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v mit Hilfe einer einfachen Faustregel recht gut abschätzen kann, indem man die thermisch angeregten Freiheitsgrade des betrachteten Moleküls abzählt. Dazu ordnet man bei Raumtemperatur jedem Translations- und Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag $R/2$ zu so wie jedem Schwingungsfreiheitsgrad den Betrag R (Gleichverteilungssatz). Allerdings sind bei vielen herkömmlichen 2-atomigen Molekülen (im Gegensatz zu vielen Festkörpern) die Schwingungen bei Raumtemperatur noch nicht angeregt ($h\nu > kT$), so dass man für eine grobe Abschätzung die Schwingungsfreiheitsgrade vernachlässigen kann. Die nachfolgende Tabelle gibt die maximal mögliche Anzahl an angeregten Freiheitsgraden an.

Freiheitsgrade der					
Anzahl der Atome	Translation	Rotation	Schwingung	$C_{v,m}/R$	Beispiel
1	3	-	-	1.5	He, Ar
2	3	2	1	3.5	N ₂ , O ₂
3, gestreckt	3	2	4	6.5	CO ₂
3, gewinkelt	3	3	3	6.0	H ₂ O
N, gewinkelt	3	3	3N-6	3N-3	CH ₄

Aufgaben:

- 1) Man bestimme die molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen c_v und bei konstantem Druck c_p von Luft.
- 2) Man vergleiche die Differenz der experimentell bestimmten Werte von c_v und c_p mit dem für ideale Gase von der Thermodynamik geforderten Ergebnis.
- 3) Man diskutiere die experimentell gefundenen Einzelwerte von c_v und c_p im Zusammenhang mit Literaturwerten und berechneten Werten, die sich näherungsweise unter Verwendung des Gleichverteilungssatzes und dem Abzählen von angeregten Freiheitsgraden der Gasmoleküle ergeben.

Durchführung:

- a) **Bestimmung von c_v :** Die 1 l-Glasflasche wird mit dem Schrägrohrmanometer mittels eines Dreiwegehahnes verbunden und die Versuchsanordnung aufgebaut.

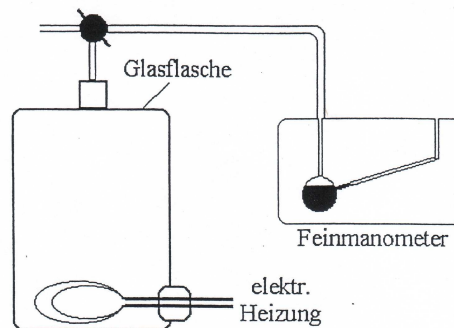


Abb.1: Glasflasche mit Feinmanometer



Abb.2: Versuchsanordnung für die Bestimmung von c_v

Anschließend wird der Digitalzähler mit der Taste „Function“ in die Stellung „Timer“ gebracht. Mit der „Trigger“-Taste wählt man die unterste Einstellung. Um das Zeitintervall Δt zu messen, wird vor jeder Einzelmessung die „Reset“-Taste bedient und auf Start gedrückt. Dabei leuchtet jedesmal die grüne Lampe auf. Durch kurzes Antippen (max. 1s) des Tastschalters fließt der Heizstrom durch die Drahtschleifen und erwärmt die Luft. Es werden die maximale Druckerhöhung Δp und die Zeitdauer Δt gemessen und in einer Tabelle notiert.

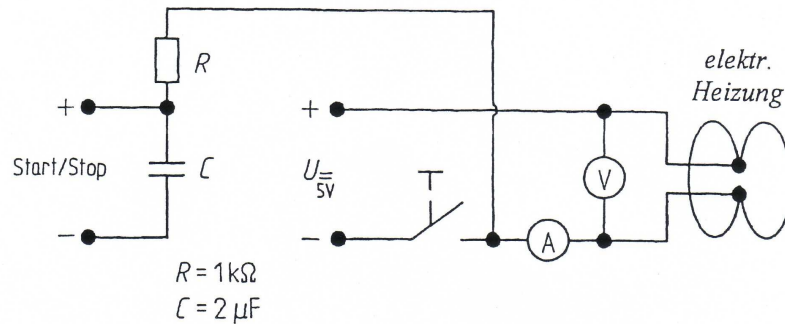


Abb. 3: Schaltplan für die elektrische Heizung

Die Messung wird insgesamt 20-mal mit verschiedenen Zeitintervallen durchgeführt, die alle jeweils möglichst so gewählt werden sollen, dass man Messwerte im gesamten Messbereich des Manometers erhält. Nach Abschluss der Messungen werden noch die Spannung U und die Stromstärke I gemessen sowie von der zur Versuchsausstattung gehörenden Wetterstation der Luftdruck p abgelesen. Die Messwerte Δp werden über Δt in einem Diagramm auf Millimeterpapier aufgetragen und eine Ausgleichsgerade durch die Punkte gelegt. Eventuelle starke Ausreißer werden weggelassen und mit den übrigen Werten wird eine Linearregression durchgeführt. Mit den daraus erhaltenen Konstanten errechnet man mittels Gleichung (7) die Molwärme der Luft bei konstantem Volumen c_v .

- b) **Bestimmung von c_p :** Statt des Schrägrohrmanometers wird an der Glasflasche ein vertikaler Kolbenprober über den Dreiwegehahn angeschlossen.

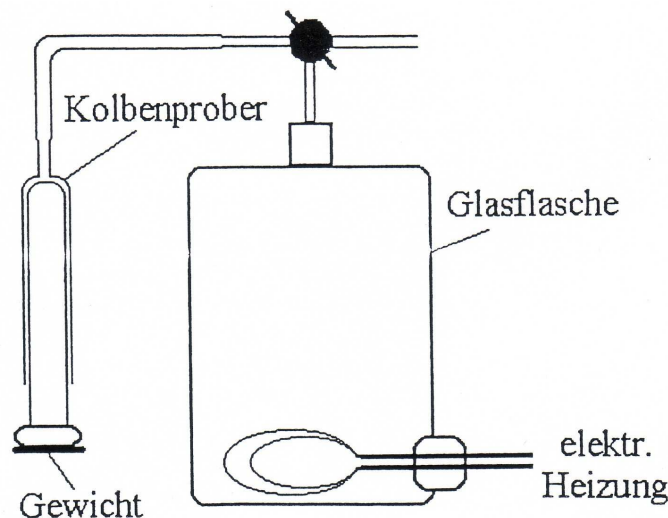


Abb.4: Glasflasche mit vertikalem Kolbenprober

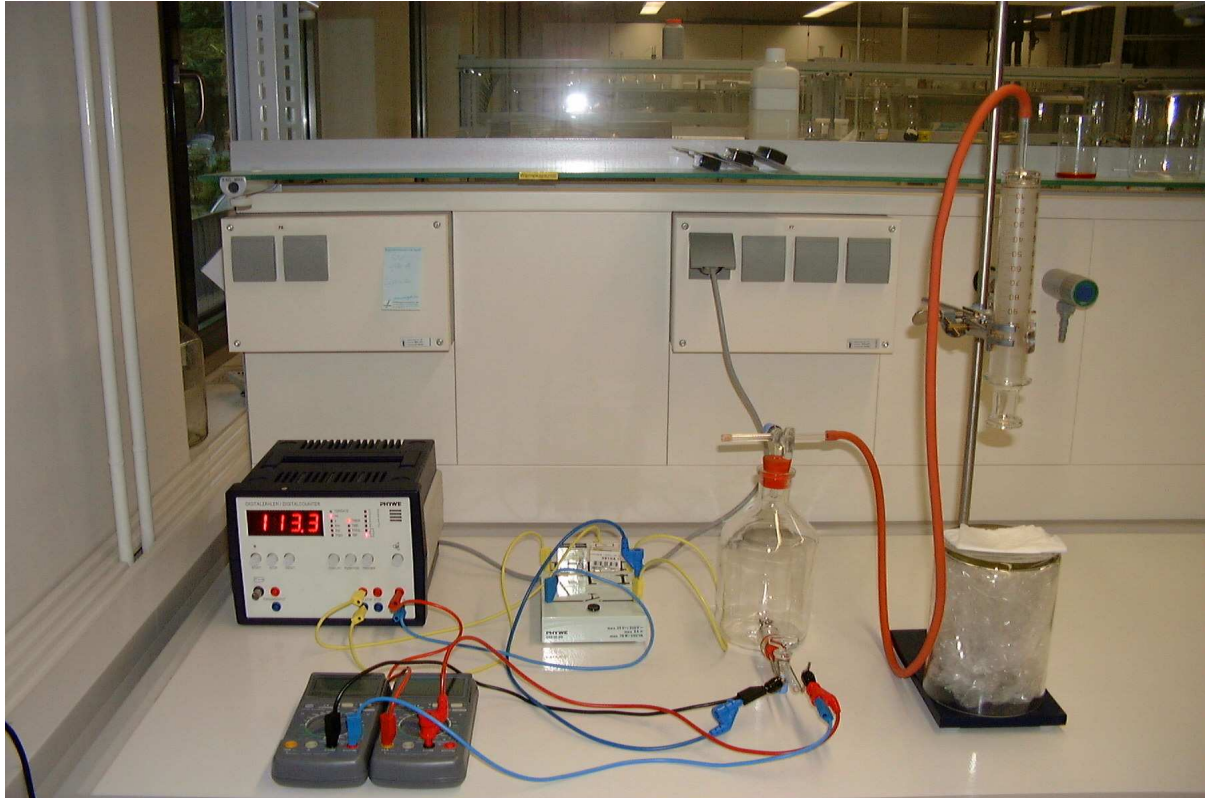


Abb. 5: Versuchsanordnung für die Bestimmung von c_p

Zu Beginn des Versuches wird der senkrechte Kolbenprober (der auf Leichtgängigkeit überprüft und ggf. gereinigt wurde) über den Dreiwegehahn mit der Flasche verbunden und die Luft aus diesem herausgedrückt. (Vorsicht! Kolben des vertikalen Kolbenprobers beim Betätigen des Hahnes auffangen)

Der Digitalcounter wird, wie unter a) beschrieben, messbereit gestellt. Der Kolben des vertikalen Kolbenprobers wird für jede einzelne Messung in Drehung versetzt, so dass die Reibung möglichst gering ist. Ist der Versuch so weit vorbereitet, werden wieder insgesamt 20 Messungen mit verschiedenen Heizzeiten über den gesamten Bereich durchgeführt. Dabei muss jeweils die Volumendifferenz ΔV vor und nach dem Betätigen der Schalttaste und des Digitalcounters abgelesen und mit der Heizzeit in einer Tabelle eingetragen werden. Die Werte ΔV trägt man wieder über der Zeit Δt auf Millimeterpapier auf und legt interpolierend eine Gerade durch die Messpunkte. Nach Weglassen eventueller starker Ausreißer wird mit den übrigen Messpunkten wieder die lineare Regression durchgeführt.

Sollte der Kolben während der Messung zur Ruhe kommen, so ist diese Messung ungültig, weil durch die stärkere Reibung die gemessene Volumenänderung zu gering wird. Zur Berechnung von c_p nach Gleichung (14) sind zum Abschluss der Experimente wieder die Spannung U , die Stromstärke I , der äußere Luftdruck p_A sowie die Masse m des senkrecht stehenden Kolbens auf der Analysenwaage zu ermitteln. Zum Schluss können dann Aufgaben 2) und 3) gelöst werden.

Praktische Hinweise:

Die Heizdrahtschlingen dürfen die Wand der Glasflasche auf keinen Fall berühren und beide Gummistopfen müssen bei beiden Teilversuchen luftdicht abschließen.