

Physikalisches Anfängerpraktikum (P2)

P2-41: Ideales und reales Gas

Matthias Faulhaber, Matthias Ernst (Gruppe 19)

Karlsruhe, 20.1.2010

Ziel des Versuchs ist das Verständnis der Thermodynamik gasförmiger Systeme.

0 Grundlagen

0.1 Ideales Gas

Eine häufig verwendete Näherung für das thermodynamische Verhalten von Gasen ist die eines idealen Gases. Ein ideales Gas besteht aus punktförmigen Gasteilchen, die sich im Gasvolumen ohne Einfluss weiterer Kräfte bewegen. Insbesondere üben die Teilchen keine Kräfte aufeinander aus. Ein ideales Gas kann immer durch die thermodynamische *Zustandsgleichung des idealen Gases* beschrieben werden:

$$pV = nRT \quad (1)$$

Dabei beschreibt p den Druck des Gases, V dessen Volumen, n die Stoffmenge an Gas, die betrachtet wird (also in der Einheit mol) und T die absolute Temperatur des Gases. $R = 8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist die sog. Gaskonstante. Die meisten Gase gehorchen dieser Gleichung in hinreichender Verdünnung, also bei entsprechenden Stoffmengen, Drücken Temperaturen sehr gut.

0.2 Reales Gas

Realistischere Beschreibungen von Gasen müssen das Eigenvolumen der Gasteilchen und ihren Binnendruck sowie eventuelle andere temperaturabhängige Zusammenhänge berücksichtigen. Eine oft verwendete Zustandsgleichung ist die *van-der-Waals-Gleichung*, die wie folgt lautet:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (2)$$

Dabei ist b das Kovolumen der Gasteilchen und a/V^2 der Binnendruck.

0.3 Klassifikation thermodynamischer Prozesse

0.3.1 Polytrope Zustandsänderungen

Für polytrope Zustandsänderungen gilt die Gleichung

$$pV^n = \text{const} \quad (3)$$

n gibt den Polytropenexponent an (in der Vorbereitungshilfe auch als χ bezeichnet). Zu polytropen Zustandsänderungen gehören isobare, isotherme, isochore sowie adiabatische Zustandsänderungen.

0.3.2 Adiabatische Zustandsänderungen

Adiabatische Zustandsänderungen verlaufen dergestalt, dass keine thermische Energie vom System mit der Umgebung ausgetauscht wird. Das System ist also sozusagen „isoliert“, meist verlaufen adiabatische Vorgänge sehr schnell. Es gelten die Poissonschen Gleichungen, wobei der Adiabatenexponent $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ gerade das Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist:

$$\begin{aligned} pV^\kappa &= \text{const}_1 \\ TV^{\kappa-1} &= \text{const}_2 \\ T^\kappa p^{1-\kappa} &= \text{const}_3 \end{aligned} \tag{4}$$

In der Vorbereitungshilfe wird der Adiabatenexponent κ als χ_0 bezeichnet.

0.3.3 Isotherme Zustandsänderungen

Bei isothermen Zustandsänderungen bleibt die Temperatur T des Systems immer konstant. Dies wird meist durch Anschluss des Systems an ein externes Wärmebad, mit dem Energie in Form von Wärme ausgetauscht werden kann, realisiert.

0.3.4 Isochore Zustandsänderungen

Isochore Zustandsänderungen verlaufen ohne Änderung des dem System zur Verfügung stehenden Volumens. Sie laufen also praktisch in einem starren Behälter ab.

0.3.5 Isobare Zustandsänderungen

Bei isobaren Zustandsänderungen bleibt der Druck konstant. Dies lässt sich am einfachsten experimentell realisieren, indem das betrachtete System offen zur Umgebung hin ist, also beispielsweise immer unter Luftdruck steht.

1 Durchführung

1.1 Spannungskoeffizient von Luft und absoluter Nullpunkt

Mithilfe eines Jollyschen Gasthermometers soll der Spannungskoeffizient von Luft gemessen werden. Der Aufbau eines solchen Thermometers ist in Abb. 1 dargestellt, es besteht aus einer gasgefüllten Kugel K, die über ein dünnes Rohr R mit dem der grau angedeuteten Quecksilbersäule verbunden ist. Diese befindet sich in einem U-Rohr, das auf der der Kugel zugewandten Seite fixiert, auf der anderen Seite jedoch höhenverstellbar ist. Die Quecksilbersäule wird durch den höhenverstellbaren Schenkel des U-Rohres immer so eingestellt, dass sie bei der Markierung M beginnt, dadurch befindet sich in der Kugel und dem dünnen Rohr immer dasselbe Volumen, es werden dort also isochore Prozesse untersucht.

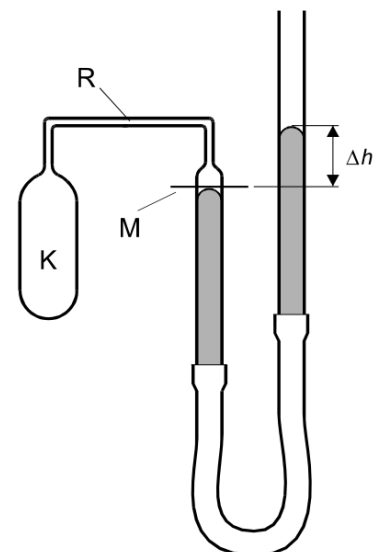


Abbildung 1: Jollysches Gasthermometer

Wenn sich die Temperatur in der Kugel ändert, das Volumen des Gases aber konstant bleibt, so kann unter Annahme idealen Verhaltens nach Gl. 1 ein direkter Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur hergestellt werden. Kennt man den anfänglich vorherrschenden Luftdruck sowie die Höhe der Quecksilbersäule Δh , so kann der im Gefäß herrschende Druck gemäß $p = p_{\text{Luft}} + \Delta p = p_{\text{Luft}} + \rho g \Delta h$ berechnet werden (die Änderung Δh selbst ist bereits ein Maß für den Druckunterschied, in torr gemessen, wobei $760\text{torr} = 1\text{atm} = 1013\text{mbar} = 101,325\text{kPa}$ sind).

Möchte man den aus dem idealen Gasgesetz folgenden Zusammenhang $p = \frac{nRT}{V}$ in Abhängigkeit einer Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ angeben, so muss die Substitution $T = \vartheta \frac{\text{K}}{^{\circ}\text{C}} - 273,15\text{K}$ mit $T_0 = 273,15\text{K}$ durchgeführt werden, wobei ϑ die in $^{\circ}\text{C}$ gemessene Temperatur angibt. Durch Einsetzen und Umformen erhält man mit $p_0 = \frac{nR}{V}T_0$ und dem Spannungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{T_0}$ folgende Formel für den Druck:

$$p = p_0(1 + \alpha\vartheta) \quad (5)$$

Diese Gleichung erlaubt es, durch einfaches Messen des Druckes bei zwei verschiedenen Temperaturen den Spannungskoeffizienten α zu bestimmen. Am Besten verwendet man dafür einmal die Gefriertemperatur, also $\vartheta_1 = 0^{\circ}\text{C}$, andererseits die Siedetemperatur beim jeweiligen Luftdruck ϑ_2 . Beide Drücke werden wie beschrieben über die Höhe des Quecksilbers und den Luftdruck gemessen, der Spannungskoeffizient ergibt sich dann zu

$$\alpha = \frac{1}{\vartheta_2} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right). \quad (6)$$

Berücksichtigt man noch, dass sich zusätzlich zum Volumen der Kugel noch Gas mit dem sog. schädlichen Volumen v im Rohr R befindet, dieses Zimmertemperatur T_Z hat und sich darüber hinaus noch das Glas mit dem für jede Glassorte spezifischen thermischen Ausdehnungskoeffizient γ ausdehnt, weshalb das Volumen nicht exakt gleich bleibt, so kann α mit den entsprechenden Korrekturen gemäß Vorbereitungshilfe wie folgt berechnet werden:

$$\alpha = \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) \frac{1}{\vartheta_2} + \frac{p_2}{p_1} \left(\gamma + \frac{v}{V} \frac{1}{T_Z} \right) \quad (7)$$

Die Zimmertemperatur wird vor der Messung des Druckes mit Eis- oder siedendem Wasser ebenfalls mit dem Jollythermometer gemessen. Der Wert des absoluten Nullpunkts kann zuletzt mittels $T_0 = \frac{1}{\alpha}$ berechnet werden. Der erwartete Zahlenwert ist $T_0 = 273,15\text{K}$.

1.2 Bestimmung des Adiabatenexponents von Luft

Die folgenden Prozesse werden als adiabatisch betrachtet, es gelten also die adiabatischen Gleichungen 4. Ziel ist die Bestimmung von κ auf zwei Weisen.

1.2.1 Nach Clément-Desormes

Das Verfahren nach Clément-Desormes besteht aus vier Schritten, die einen dreistufigen Kreisprozess bilden. Zur Verwendung kommt ein Aufbau aus einem großen Glasgefäß mit zwei Auslässen, wobei der eine zu einem mit Öl gefüllten U-Rohr-Manometer, der andere zu einem Dreiwegehahn führt, über den das Gefäß verschlossen, belüftet oder mittels einer Handpumpe ein Überdruck hergestellt werden kann. Es finden folgende Schritte statt:

1. Isochorer und isothermer Druckanstieg: $V = V_0, p = p_{\text{Luft}} + \Delta p_1, T = T_0$
Mit dem Blasebald wird ein leichter Überdruck (laut Vorbereitungshilfe ca. 100mm Ölsäule) erzeugt. Dies sollte langsam erfolgen, damit die Temperatur konstant bleibt, ansonsten muss gewartet werden, bis die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur gefallen ist.
2. Adiabatische Expansion: $p_{\text{Luft}} + \Delta p_1 \rightarrow p_{\text{Luft}}, V_0 \rightarrow V_0 + \Delta V, T_0 \rightarrow T_0 - T$
Der Dreiweghahn wird auf Belüften eingestellt, es erfolgt also ein schneller Druckausgleich auf Luftdruck. Dabei steigt das Volumen aufgrund der Expansion, während die Temperatur sinkt.
3. Isobare Volumenänderung: $V_0 + \Delta V \rightarrow V_0, p = p_{\text{Luft}}, T = T_0 - \Delta T$
Sobald am Manometer abgelesen kann, dass der Druckausgleich mit dem Luftdruck beendet ist, wird der Dreiweghahn geschlossen. Dabei verbleibt das überschüssige Gas, das bei der vorangegangenen Expansion verdrängt wurde, außerhalb des Kolbens. Temperatur und Druck bleiben bei diesem Schritt konstant.
4. Isochorer Wärmeausgleich: $V = V_0, p_{\text{Luft}} \rightarrow p_{\text{Luft}} + \Delta p_2, T = T_0 - \Delta T \rightarrow T_0$
Dieser Schritt ist experimentell besonders aufwändig: es stellt sich schnell (laut Vorbereitungshilfe mit einer Halbwertszeit von 10 Sekunden) ein Wärme Gleichgewicht mit der Umgebung ein, wobei das Volumen konstant ist (der Hahn bleibt geschlossen). Wegen der Erwärmung des Gases steigt auch der Druck im Gefäß an.

Wie in der Vorbereitungshilfe hergeleitet wurde, kann unter Verwendung der Poissongleichungen für den adiabatischen Schritt sowie der Zustandsgleichung des idealen Gases und mit der Näherung, dass nur ein im Vergleich zum Gesamtvolumen kleines Volumen an Gas mit dem Blasebalg in den Kolben gepumpt wird und die daraus resultierende Druckänderung klein im Vergleich zum Luftdruck ist, der Adiabatenexponent aus den Druckunterschieden nach einer einfachen Formel berechnet werden:

$$\kappa = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2} \quad (8)$$

1.2.2 Kontrolle der Adiabaticität der gemessenen Entspannung

Um zu prüfen, ob die Annahme, dass die Expansion in Schritt 2 adiabatisch erfolgt, korrekt ist, wird der Druckausgleich verlangsamt. Optimalerweise müsste dabei die Temperatur des Gases im Innern des Gefäßes bestimmt werden, was jedoch nur schwer möglich sein dürfte. Möglicherweise ist es qualitativ möglich, abzuschätzen, wie stark das Gefäß abkühlt. Ansonsten könnte man den Druckausgleich ein wenig langsamer als wie oben beschrieben komplett instantan durchführen. Wenn dabei das Ergebnis nicht verändert wird, kann dieser Schritt in der Tat als adiabatisch angesehen werden.

1.2.3 Nach Rüchardt

Eine weitere Methode zur Messung des Polytropen- bzw. Adiabatenexponenten geht auf Rüchardt zurück. Dabei kommt wieder ein Glasgefäß mit recht großem Volumen V_0 zur Verwendung, auf dem ein Glasrohr der Querschnittsfläche A exakt senkrecht fixiert ist. In dieses Glasrohr wird eine sorgfältig gereinigte, exakt passende Kugel der Masse m eingebracht. Der Druck im Gefäß ist dann im Gleichgewicht $p_0 = p_{\text{Luft}} + \frac{mg}{A}$. Nun wird die Kugel angestoßen, woraufhin sie auf dem Luftpolster Schwingungen vollführt. Die bei der Schwingung vollführten Kompressionen und

Expansionen werden als adiabatisch betrachtet. Die dabei erfolgende Druckdifferenz ist bei Verwendung der Poissonschen Gleichungen unter der Näherung, dass sich das Volumen nur wenig ändert, $\Delta p = -\kappa p_0 \frac{\Delta V}{V}$ wobei die Volumenänderung $\Delta V = A \cdot x$ mit der Auslenkung der Kugel im Rohr x ist. Die bei der Druckdifferenz wirkende rücktreibende Kraft führt zur Schwingung, die durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$m \frac{d^2 x}{dx^2} + \kappa \frac{p_0 A^2}{V_0} x = 0 \quad (9)$$

Die Kugel schwingt also mit der Periodendauer $T = 2\pi \sqrt{\frac{mV_0}{\kappa p_0 A^2}}$. Daraus kann nun der Adiabatenkoeffizient bestimmt werden:

$$\kappa = \left(\frac{2\pi}{T} \right)^2 \frac{mV_0}{A^2 p_0} \quad (10)$$

Experimentell muss also die Masse der Kugel, der Luftdruck und die Schwingungsdauer sorgfältig gemessen werden. Außerdem müssen noch das Volumen des Kolbens und die Querschnittsfläche des Rohrs bekannt sein. Bei der Berechnung von p_0 muss außerdem die Dichte der Kugel bekannt sein, da der Innendruck größer als der Luftdruck ist.

1.3 Messung der Dampfdruckkurve von n-Hexan

Abschließend soll die Dampfdruckkurve von Hexan zwischen 0°C und Zimmertemperatur punktweise gemessen und daraus die Verdampfungswärme berechnet werden. Man bewegt sich im Phasendiagramm also mit variierender Temperatur punktweise auf der Dampf-Flüssigkeits-Koexistenzlinie und misst jeweils neben der eingestellten Temperatur den Dampfdruck, wobei vorher abgewartet werden muss, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Der Dampfdruck ist stark von der Temperatur abhängig, was nach der kinetischen Gastheorie leicht über den Impuls der einzelnen Moleküle, der zum Verlassen der Flüssigkeit nötig ist, erklärt werden kann: bei höherer Temperatur haben die Teilchen in der Flüssigkeit einen höheren Impuls, daher ist der Dampfdruck größer. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der molaren Verdampfungswärme Λ , der Dampfdruckkurve dp/dT und der Temperatur T mit Gasvolumen V_{Dampf} und Volumen der verdampfenden Flüssigkeit $V_{\text{Flüssigkeit}}$:

$$\Lambda = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{Dampf}} - V_{\text{Flüssigkeit}}) \quad (11)$$

Im Normalfall ist das Volumen des Gases viel größer als das der Flüssigkeit, daher kann das letztere vernachlässigt werden. Sieht man nun das Gas als ideales Gas an, so können unter der Annahme, dass die Verdampfungswärme unabhängig von Druck und Temperatur ist, die Variablen separiert und die Clausius-Clapeyron-Gleichung integriert werden. Man erhält

$$\frac{1}{T} = -\frac{R}{\Lambda} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \text{const} \quad (12)$$

Um die Verdampfungswärme zu ermitteln, werden also mehrere Punkte der Dampfdruckkurve aufgenommen. Wird dann $1/T$ über $\ln(p/p_0)$ aufgetragen (p_0 sorgt dafür, dass das Argument des \ln dimensionslos wird). Dann wird aus der Steigung m einer Regressionsgeraden nach $\Lambda = -R/m$ mittels der Gaskonstanten R die Verdampfungswärme berechnet.

Experimentell wird eine mit einer kleinen Menge Hexan gefüllte Kugel in ein Wasserbad bestimmter Temperatur getaucht. Mit der Kugel ist ein U-Rohr-Manometer verbunden, womit der

Druck abgelesen werden kann. Nach dem Ändern der Temperatur des Wasserbads, die mit einem Thermometer gemessen wird, muss die Einstellung des Gleichgewichtsdampfdrucks, der am Manometer abgelesen wird, abgewartet werden. Beide Werte werden aufgenommen und das Bad anschließend weiter erwärmt.

Anhang

Quellenangaben

Die folgenden Grafiken wurden nicht selbst erstellt:

- Abbildung 1: entnommen aus <http://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Mechanik%20und%20Thermodynamik/PDF-Dateien/T4.pdf> (abgerufen am 14.1.2010)

2 Auswertung

2.1 Spannungskoeffizient von Luft und absoluter Nullpunkt

2.1.1 Messwerte und Berechnungen

Wir maßen bei Zimmertemperatur, bei 0,2°C (näher konnten wir dem Schmelzpunkt mit dem gegebenen Wasser-Eis-Gemisch nicht kommen) und bei 77°C die Drücke in Form der Höhe der Quecksilbersäule mit dem Jollyschen Gasthermometer. Die zweite Messung wurde bei der angegebenen statt bei der Siedetemperatur des Wassers durchgeführt, da laut Angaben des Betreuers dort das Quecksilber im Thermometer überläuft. Die Temperatur der jeweiligen Messung wurde mit einem Quecksilberthermometer gemessen, außerdem wurden mit einem Barometer der Luftdruck zu $p_{\text{Luft}} = 1011 \text{ mbar}$ bestimmt. Geht man davon aus, dass im Glasgefäß zu Beginn des Experiments der Luftdruck herrschte, kann aus den absoluten Höhen der Quecksilbersäule bei der jeweiligen Temperatur der Innendruck im Gefäß berechnet werden. Die Messwerte und die so berechneten Innendrucke im Gefäß sind in Tabelle 1 dargestellt. Aus diesen Wert lässt sich nach

ϑ	h_{Hg}	Δh_{Hg}	p_{innen}
19,0	10,1	0,0	1011
0,2	4,5	-5,6	936
77,0	24,2	14,1	1199

Tabelle 1: Spannungskoeffizient von Luft: Messwerte

Formel 6 aus der Vorbereitung der Spannungskoeffizient zu $\alpha = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ berechnen. Für die Korrektur nach Gleichung 7 der Vorbereitung ist neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas, der in unserem Fall $\gamma = 1,4710 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ beträgt, auch das Volumen V der Kugel sowie das schädliche Volumen v der Kapillare zwischen der Kugel und der Quecksilbersäule von Nöten. Da diese nicht an der Versuchsvorschrift angegeben waren, mussten wir schätzen. Für den Kugelradius $r_{\text{Ku}} = 3 \text{ cm}$, den Radius der Kapillare $r_{\text{Ka}} = 1 \text{ mm}$ und die Länge der Kapillare $l_{\text{Ka}} = 55 \text{ cm}$ ergeben sich die Werte $V = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Ku}}^3 = 113,1 \text{ cm}^3$ sowie $v = \pi r_{\text{Ka}}^2 l_{\text{Ka}} = 0,0173 \text{ cm}^3$. Damit erhält man nach Gl. 7 der Vorbereitung den Wert $\alpha_{\text{korrr}} = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Der reziproke Wert von α gibt den Wert von T_0 , also den Gefrierpunkt von Wasser, in Kelvin an. Aus den berechneten Werten von α ist dieser $T_0 = 274,51 \text{ K}$ bzw. $T_0^{\text{korrr}} = 273,05 \text{ K}$.

2.1.2 Fehlerrechnung

Die Messung wurde nur ein einziges Mal durchgeführt, daher können hier nur systematische Fehler diskutiert werden. In die Formel für α ohne Korrekturen gehen die Messgrößen ϑ_2 , p_{Luft} und $h_{\text{Hg}}^{(1/2/RT)}$ ein. Die Temperatur konnten wir mit einer Genauigkeit von $\Delta\vartheta = 0,5^\circ \text{ C}$ ablesen, die Höhe der Quecksilbersäule mit $\Delta h_{\text{Hg}} = 1 \text{ mm}$ und den Luftdruck mit $\Delta p_{\text{Luft}} = 1 \text{ mbar}$. Für die weiteren Größen wir eine Größtfehlerabschätzung durchgeführt. Wegen $\Delta h_{\text{Hg}} = h_{\text{Hg}}^{\text{RT}} - h_i$ ist der Fehler in der Differenz $\Delta(\Delta h) = \Delta h_{\text{Hg}}^{\text{RT}} + \Delta h_i = 2 \text{ mm}$. Den Innendruck berechneten wir gemäß $p_i = p_{\text{RT}} + \Delta h_{\text{Hg}} \cdot 1,33 \frac{\text{mbar}}{\text{torr}}$, also ist $\Delta p = \Delta p_{\text{RT}} + \Delta(\Delta h_{\text{Hg}}) \cdot 1,33 \frac{\text{Pa}}{\text{torr}} = 3,67 \text{ mbar}$. Der Fehler von α gemäß Gl. 6 ist

$$\Delta\alpha = \left| \frac{\partial\alpha}{\partial\vartheta_2} \right| \Delta\vartheta_2 + \left| \frac{\partial\alpha}{\partial p_1} \right| \Delta p_1 + \left| \frac{\partial\alpha}{\partial p_2} \right| \Delta p_2 = \frac{1}{\vartheta_2^2} \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) \Delta\vartheta_2 + \frac{1}{\vartheta_2} \frac{p_2}{p_1^2} \Delta p_1 + \frac{1}{\vartheta_2} \frac{1}{p_1} \Delta p_2 \quad (13)$$

Damit ergibt sich ein Wert von $\Delta\alpha = 6 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, was einem relativen Fehler von 1,52% entspricht. Der Literaturwert von $\alpha_{\text{Lit}} = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, von dem der gemessene Wert um 0,49% abweicht, liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Für den Fehler von α_{korrr} gilt mit Gl. 7 der Vorbereitung mit $\Delta p_1 = \Delta p_2 \equiv \Delta p$:

$$\Delta\alpha_{\text{korrr}} = \Delta\alpha_{\text{unkorrr}} + \frac{p_1 + p_2}{p_1^2} \left(\gamma + \frac{v}{VT_Z} \right) \Delta p + \frac{p_2}{p_1} \frac{1}{VT_Z} \left(\Delta v + \frac{v}{V} \Delta V + \frac{v}{T_Z} \Delta T_Z \right) \quad (14)$$

Nimmt man Fehler in der Schätzung für den Kugeldurchmesser von 1cm, im Kapillardurchmesser von 1mm und in der Länge der Kapillare von 2cm an, so bleibt der Fehler im Rahmen der Genauigkeit konstant bei $\Delta\alpha_{\text{korrr}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Mit den geschätzten Werten für die Volumina konnte der Literaturwert von α im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt werden. Allerdings ist der Wert einer Korrektur, bei der nahezu alle Korrekturterme nur grob abgeschätzt wurden, fraglich.

Der Fehler für T_0 ist $\Delta T_0 = \frac{1}{\alpha^2} \Delta\alpha$, damit ergibt sich mit den oben berechneten Werten $\Delta T_0 = 4,17 \text{K}$ und $\Delta T_0^{\text{korrr}} = 4,13 \text{K}$, was in beiden Fällen einen relativen Fehler von 2% bedeutet. Auch hier konnte der Literaturwert in unserer Messung bestätigt werden, beide Werte weichen mit 0,5% bzw. für den korrigierten 0,04% nur sehr wenig vom Literaturwert ab.

2.2 Adiabatenexponent von Luft

2.2.1 Methode von Clément-Desormes

Messung und Auswertung

Um den Adiabatenexponent nach Clément-Desormes zu messen, führten wir das in der Vorbereitung beschriebene Verfahren durch. Der Kreisprozess, der dabei durchlaufen wird, ist in Abb. 2 dargestellt. Die Punkte (a) bis (d) entsprechen den Schritten 1 bis 4 in der Vorbereitung. Allerdings waren die Druckunterschiede nicht immer gleich, da nicht immer dieselbe Menge Luft ins Gefäß gepumpt wurde. Wir pumpten jeweils vier Mal, warteten 15 Minuten, lasen die Höhe der Ölsäule als Maß für den Druck im Gefäß ab, entlüfteten, warteten weitere 10 Minuten und lasen wieder die Höhe der Ölsäule ab. Dann begannen wir von Neuem mit dem Pumpen. Insgesamt führten wir diesen Zyklus neun Mal durch, wobei wir zunächst für ca. 2s belüfteten, am Ende noch 5s und 10s. Außerdem maßen wir die Höhe der Ölsäule bei Atmosphärendruck, um die jeweiligen Höhen gemäß $h_i^{\text{korrr}} = h_i - h_0$ korrigieren zu können, sie betrug 59mm. Damit berechneten wir für jede Messung den Adiabatenexponent κ . Die Messwerte sowie die jeweiligen Werte von κ sind in Tabelle 2 festgehalten. Um die Messwerte richtig auswerten zu können, muss jedoch der Mittelwert

Entlüftungsdauer [s]	2	2	2	2	2	2	2	5	10
Gem. Höhe nach Pumpen [mm]	129	157	162	195	165	170	150	159	165
Gem. Höhe nach Entlüften [mm]	75	85	84	84	83	86	80	87	76
Korr. Höhe nach Pumpen [mm]	140	196	206	272	212	222	182	200	212
Korr. Höhe nach Entlüften [mm]	32	52	50	50	48	54	42	56	34
κ	1,30	1,36	1,32	1,23	1,29	1,32	1,30	1,39	1,19

Tabelle 2: Adiabatenexponent nach Clément-Desormes: Messwerte

aus allen Messungen mit 2s-Belüftungsdauer gebildet werden. Dieser beträgt für die Höhe nach dem Pumpen $\Delta\bar{p}_1 = 204,29 \text{mm}$ mit Standardabweichung 15,17mm, für die Höhe nach dem Warten $\Delta\bar{p}_1 = 46,86 \text{mm}$ mit Standardabweichung 2,86mm. Damit ergibt sich $\kappa = 1,30$, dies entspricht

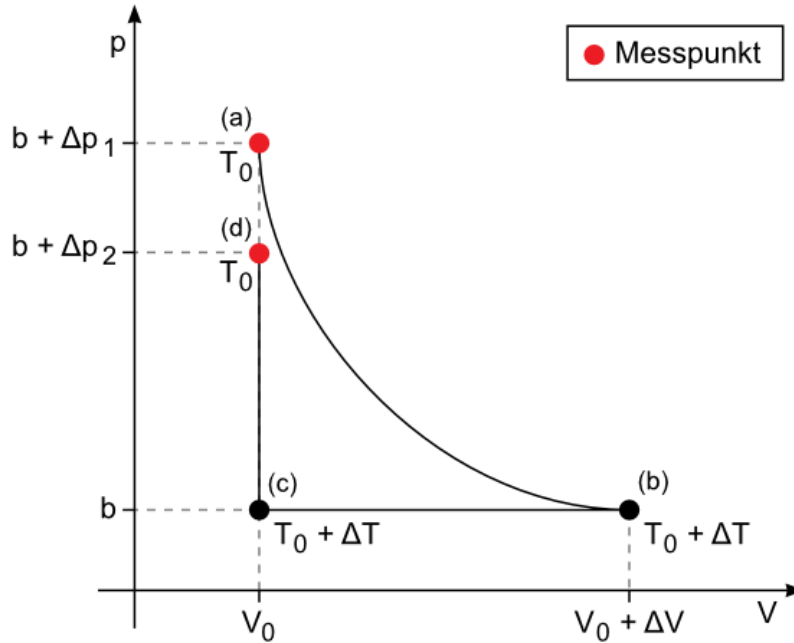


Abbildung 2: Kreisprozess beim Verfahren nach Clément-Desormes

einem relativen Fehler von 7% zum Literaturwert von 1,4 für zweiatomige Gase und Gasgemische wie Luft. Für eine Entlüftungsdauer von 5s konnte, wie in der Tabelle zu sehen, der Wert für κ zu 1,39 bestimmt werden, für 10s zu 1,19. Beides waren einzelne Messungen, daher ist die statistische Aussagekraft nicht sehr groß. Die Werte deuten jedoch darauf hin, dass der Entlüftungsvorgang bei einer Dauer von 5s noch hinreichend gut als adiabatisch angesehen werden kann, nicht mehr jedoch bei 10s. Dass der Vorgang bei 5s tatsächlich „adiabatischer“ als bei 2s sein könnte, ist wohl eher unwahrscheinlich, da bei einem längeren Vorgang mehr Energie ausgetauscht kann (was ja bei einem adiabatischen Vorgang genau nicht passieren soll). Jedoch wäre es möglich, dass beim kurzen Entlüften der Druckausgleich zur Umgebung noch nicht vollständig abgeschlossen sein könnte, dass also danach im Gefäß noch ein leichter Überdruck herrscht. Wäre das der Fall, so wären alle Werte von Δp_2 zu groß, was zu einer Unterschätzung von κ führen würde.

Fehlerrechnung

Für den Fehler der Größe κ gilt nach Gl. 8 der Vorbereitung (statt der Höhen werden direkt die Drücke notiert und zur Vermeidung von doppelten Δ -Symbolen gebe p_i nun die Differenz des jeweiligen Drucks zum Raumdruck, Δp_i jedoch dessen Fehler an:

$$\Delta\kappa = \left| \frac{\partial\kappa}{\partial p_1} \right| \Delta p_1 + \left| \frac{\partial\kappa}{\partial p_2} \right| \Delta p_2 = \frac{p_2}{(p_1 - p_2)^2} \Delta p_1 + \frac{p_1}{(p_1 - p_2)^2} \Delta p_2 \quad (15)$$

Für den statistischen Fehler werden die oben berechneten Standardabweichungen der beiden Drücke als Δp_i^{stat} verwendet. Damit ist $\kappa_{\text{stat}} = 0,05$. Für den systematischen Fehler tragen die Ablesungenauigkeiten jeder Messung bei. Wir konnten die Höhe der Ölsäule auf 1mm genau ablesen, daher ist $\Delta p_i^{\text{systr}} = 2\text{mm}$ und somit $\Delta\kappa_{\text{systr}} = 0,02$. Somit gilt:

$$\kappa = \kappa(\bar{p}_1, \bar{p}_2) \pm \kappa_{\text{systr}} \pm \Delta\kappa_{\text{stat}} = 1,30 \pm 0,02 \pm 0,05. \quad (16)$$

Der Literaturwert liegt damit außerhalb des Fehlerintervalls, was darauf hindeutet, dass der Prozess nicht völlig adiabatisch ablief oder systematische Fehler nicht entdeckt wurden (wie ein möglicher unvollständiger Druckausgleich, s.o.).

2.2.3 Methode von Rüchardt

Messwerte und Auswertung

Wir ließen die gereinigte Stahlkugel mehrfach in das gereinigte Glasrohr fallen. Dabei vollführte die Kugel eine offensichtlich recht stark gedämpfte Schwingung in vertikaler Richtung, wobei sie meist nach etwa sechs bis sieben Perioden zur Ruhe kam und danach langsam stockend im Rohr absackte. Die Anzahl der gemessenen Schwingungen und die Dauer, die diese benötigten sowie die daraus berechnete Dauer einer Schwingung und der jeweilige Wert für κ sind in Tabelle 3 festgehalten. Dieser wurde nach Gl. 10 aus der Vorbereitung berechnet, dabei wurden mit den in der Versuchsanleitung gegebenen Werten die benötigten Größen $m=0,01668\text{kg}$, $V_0=0,01058\text{m}^3$, $A=2,01\cdot 10^{-4}\text{m}^2$ und $p_0=101914\text{Pa}$ berechnet. Der Mittelwert aller Schwingungsdauern beträgt

Anzahl Schwingungen N	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
T_N	5,63	5,61	5,54	5,51	4,45	5,48	5,43	5,66	5,61	5,57
$T = T_N/N$	1,13	1,12	1,11	1,10	1,11	1,10	1,09	1,13	1,12	1,11
κ	1,33	1,34	1,38	1,39	1,37	1,41	1,43	1,32	1,34	1,36

Tabelle 3: Adiabatenexponent nach Rüchardt: Messwerte

$\bar{T}=1,112\text{s}$ mit der Standardabweichung $\sigma_{\bar{T}}=0,005\text{s}$. Aus dem Mittelwert folgt $\kappa(\bar{T}_1) = 1,37$.

Fehlerrechnung

Unter Verwendung von Gleichung 10 der Vorbereitung gilt für den Fehler von κ nach der Größtfehlerabschätzung:

$$\Delta\kappa = \left(\frac{2\pi}{\bar{T}^2}\right)^2 \frac{1}{A^2 p_0} \left(\frac{2mV_0}{T} \Delta T + V_0 \Delta m + m \Delta V_0 + \frac{2mV_0}{A} \Delta A + \frac{m}{V_0} p_0 \Delta p_0 \right) \quad (17)$$

Dabei gibt es einen statistisch Fehler nur in T , weshalb $\Delta\kappa_{\text{stat}} = \frac{8\pi^2}{T^3} \frac{mV_0}{A^2 p_0} \sigma_{\bar{T}_1} = 0,011$, der relative Fehler also mit 0,8% recht klein ist. Der systematische Fehler setzt sich jedoch aus allen in Gl. 17 aufgeführten Termen zusammen, wobei der erste der ausschlaggebende ist: wir konnten das Maximum der Schwingung nur auf ca. 0,5s genau bestimmen, daher ist $\Delta T = 0,1\text{s}$. Mit den in der Versuchsvorschrift angegebenen Werten wurden des Weiteren $\Delta m = 1,7 \cdot 10^{-5}\text{kg}$, $\Delta V_0 = 3,2 \cdot 10^{-5}\text{m}^3$ sowie $\Delta A = 2,0 \cdot 10^{-6}\text{m}^2$ berechnet. Δp_0 setzt sich additiv aus dem Fehler des Luftdrucks, den wir aus der Ablesegenauigkeit des Barometers wie oben beschrieben zu $\Delta p_{\text{Luft}} = 100\text{Pa}$ annahmen und dem Fehler des durch die Kugel ausgeübten Drucks, $\Delta p_{\text{Kugel}} = \frac{g}{A} \Delta m + \frac{mg}{A^2} \Delta A$ zusammen zu $\Delta p_0 = 100\text{Pa}$. Somit folgt $\Delta\kappa_{\text{syst}} = 0,28$, wobei hier allein der erste Term bereits 0,246 beträgt. Insgesamt gilt also nun:

$$\kappa = \kappa(\bar{T}) \pm \kappa_{\text{syst}} \pm \Delta\kappa_{\text{stat}} = 1,37 \pm 0,28 \pm 0,011. \quad (18)$$

Der relative systematische Fehler beträgt also 20,5%, was recht groß ist, obwohl der letztendlich bestimmte Wert von κ näher am deutlich innerhalb der großen Fehlerschranken befindlichen Literaturwert liegt.

Im Vergleich liefert das Verfahren nach Rüchardt deutlich bessere Ergebnisse als das nach Clément-Desormes, wobei man die Messgenauigkeit der Schwingungsdauern noch drastisch erhöhen sollte. Dies kann durch Messen von noch mehr Schwingungsperioden geschehen, wobei in unserem Fall keine freie, sondern eine gedämpfte Schwingung stattfand, bei der sich die Schwingungsdauern mit abnehmender Amplitude vergrößern. Aufgrund dieser abnehmenden Amplitude war es uns nicht möglich, mehr Schwingungen zu messen, obwohl wir uns sehr um Sauberkeit der Kugel und des Rohres bemühten. Man könnte der Dämpfung entgegenwirken, indem man einen konstanten Gassstrom von unten in das Glasgefäß führt. Außerdem ist die Messung „von Hand“ mit einer Stoppuhr nicht die genaueste Methode, man könnte beispielsweise die Messung des Zeitpunkts des Extremums mit Hilfe eines Computers durchführen, der eine wesentlich bessere Zeitaufösung hat und im Gegensatz zum menschlichen Experimentator keine nennenswerte Reaktionszeit zum Betätigen der Stoppuhr benötigt.

2.3 Dampfdruckkurve von Hexan

Zunächst maßen wir bei Zimmertemperatur und ohne Wasserbad die Höhe beider Schenkel des U-Rohr-Manometers, sodass wir unter der Annahme, dass Quecksilber nahezu inkompressibel bei den im Versuch herrschenden Druckdifferenzen ist, die Länge der Quecksilbersäule kannten, sie betrug $p_0 \equiv h_{\text{oben}} - h_{\text{unten}} = 47,72\text{cm}$. Dann maßen wir ausgehend von Zimmertemperatur wiederholt den

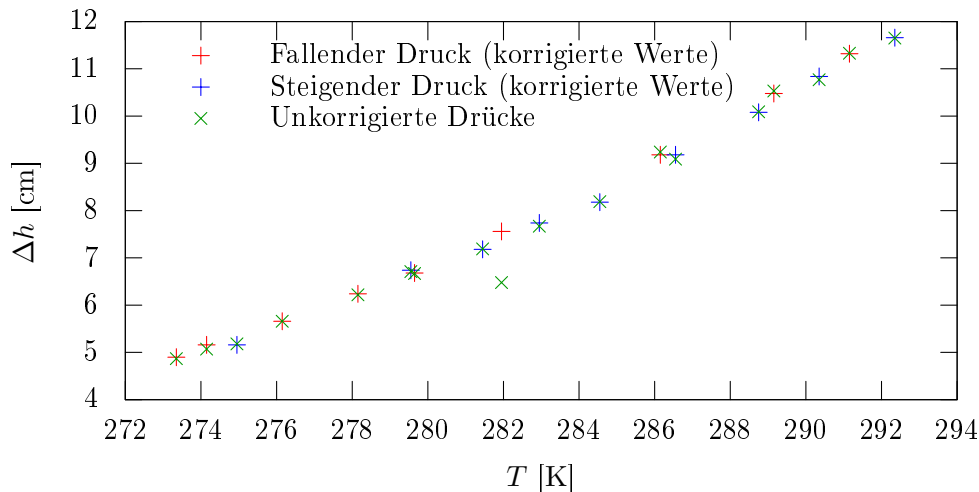


Abbildung 3: Dampfdruckkurve von Hexan: Auftragung der gemessenen Werte

Druck am U-Rohr-Manometer in Form der Höhe beider Schenkel, was aufgrund des Messverfahrens mittels eines Okulares, das ein Fadenkreuz zeigte, in dessen Mitte der Quecksilberspiegel anvisiert wurde, sodass dessen Höhe an der angebrachten Skala abgelesen werden konnte, recht zeitaufwändig war, sowie jeweils die Temperatur des Wasserbades. Dabei kühlten wir das Wasserbad zunächst durch Zugabe immer größerer Mengen von Eis bis ca. 0°C ab, die Temperatur- und Druckmessung erfolgte immer nach dessen Schmelzen. Anschließend erwärmten wir das Wasserbad durch Zugabe sehr kleiner Mengen beinahe siedenden Wassers, auch hier rührten wir immer gründlich um. Es dauerte immer einige Zeit, das Okular vom einen auf den anderen Schenkel umzujustieren, außerdem maßen wir nur die Höhe des oberen Schenkels „von vorne“, die des anderen aus einem schrägen Winkel. Daher stellte sich bei der Auswertung heraus, dass einige wenige Messwerte offenbar deutlich fehlerbehaftet waren, wenn wir den Druck als Differenz der Höhe beider Schenkel ansetzten.

T [°C]	18,0	16,0	13,0	8,8	6,5	5,0	3,0	1,0	0,2
p_{oben}	29,52	29,10	28,45	27,64	27,20	26,98	26,69	26,44	26,31
p_{unten}	18,19	18,57	19,21	21,16	20,53	20,76	21,03	21,37	21,44
$p_{\text{unkorr}} = p_{\text{oben}} - p_{\text{unten}}$	11,33	10,53	9,24	6,48	6,67	6,22	5,66	5,07	4,87
$p \equiv p_{\text{korr}} = 2p_{\text{oben}} - p_0$	11,32	10,48	9,18	7,56	6,68	6,24	5,66	5,16	4,90
T [°C]	1,8	6,4	8,3	9,8	11,4	13,4	15,6	17,2	19,2
p_{oben}	26,44	27,23	27,45	27,73	27,95	28,45	28,90	29,28	29,69
p_{unten}	21,26	20,52	20,26	20,06	19,76	19,36	18,81	18,51	18,04
$p_{\text{unkorr}} = p_{\text{oben}} - p_{\text{unten}}$	5,18	6,71	7,19	7,67	8,19	9,09	10,09	10,77	11,65
$p \equiv p_{\text{korr}} = 2p_{\text{oben}} - p_0$	5,16	6,74	7,18	7,74	8,18	9,18	10,08	10,84	11,66

Tabelle 4: Dampfdruckkurve von Hexan: Messwerte, alle Drücke in [cm]

Unter Verwendung der zunächst gemessenen Länge der Quecksilbersäule sowie der jeweiligen Höhe des oberen Schenkels traten diese Fehler nicht mehr auf, daher verwendeten wir diese Werte. festgehalten, Abbildung 3 zeigt die gemessene Dampfdruckkurve, aufgeteilt in die Messung bei fallender und bei steigender Temperatur. Deutlich ist zu erkennen, dass beide Kurven wie erwartet gut übereinstimmen. Zur Bestimmung der molaren Verdampfungsenthalpie („Verdampfungswärme“) wurde Gl. 12 aus der Vorbereitung umgeformt, damit der Fehler der Regressionsgeraden direkt den statistischen Fehler in Λ angibt:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Lambda}{R} \frac{1}{T} + \text{const} \quad (19)$$

Dies ist möglich, da wir nur an der Steigung, nicht aber am Achsenabschnitt der Geraden interessiert sind. Gemäß Gl. 19 haben wir daher in Abb. 4 $\ln(p/p_0)$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt.

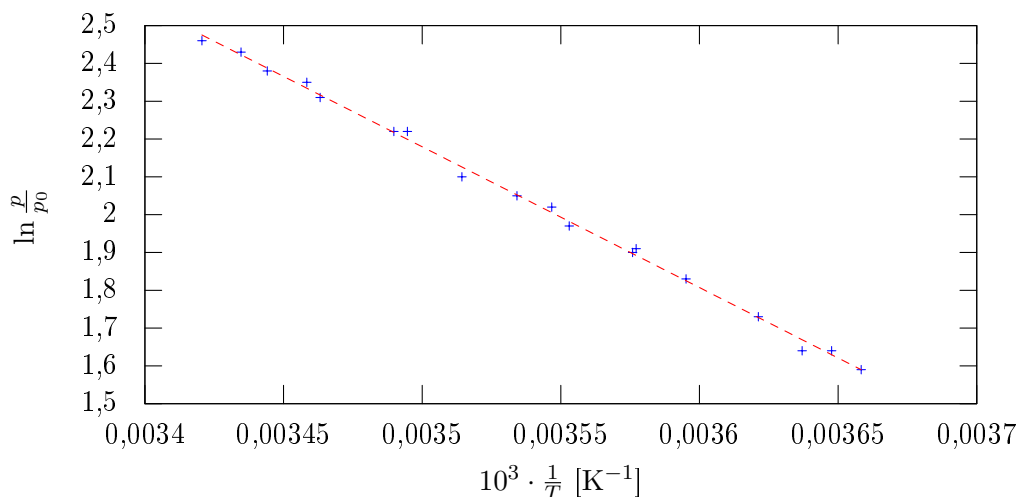


Abbildung 4: Dampfdruckkurve von Hexan: logarithmische Auftragung und lineare Regression

Die Ausgleichsgerade hat die Steigung $m = -3723,15\text{K}$ mit der Standardabweichung $\sigma_m = 46,35\text{K}$. Daraus folgt für den Wert der Verdampfungsenthalpie $\Lambda = -R \cdot m = 31,0\text{kJmol}^{-1}$ und

dessen statistischen Fehler $\Delta\Lambda = \Delta m \cdot R = 0,4\text{kJmol}^{-1}$. Dies entspricht einem relativen statistischen Fehler von 1,24%, was angesichts des recht ungenauen Messverfahrens ein guter Wert ist. Als Literaturwert wurde $\Delta_{\text{vap}}H(25^\circ\text{C}) \equiv \Lambda = 31,56\text{kJmol}^{-1}$ gefunden (D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 90. Aufl., 2009) gefunden. Unser Messwert weist also einen relativen Fehler von 1,9% zum Literaturwert auf. Da wir einerseits die Verdampfungsenthalpie als temperaturunabhängig angenommen haben (was sie jedoch nicht ist) und nur die Temperatur des Wasserbades, nicht aber der Flüssigkeit im Kolben messen konnten, diese nicht lang konstant blieb, was eine schnelle Messung nötig macht, während die Einstellung des Gleichgewichts bei der Verdampfung etwas Zeit benötigt und wir darüberhinaus noch bei jeder Messung das Okular nachjustieren und von Neuem den Quecksilberspiegel suchen mussten, ist auch dies ein gutes Resultat.

Anhang

Quellenangaben

Die folgenden Grafiken wurden nicht selbst erstellt:

- Abbildung 2: entnommen der Seite <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/3639> (abgerufen am 30.1.2010)