

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.

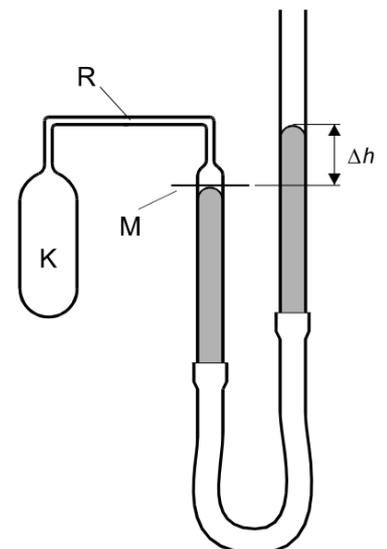


Abbildung 1: Jollysches Gasthermometer

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:

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

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

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 Wärmeleichgewicht 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 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)