

Praktikum Klassische Physik II

Versuchsvorbereitung:

Ideales und reales Gas

(P2-47,48,49)

Christian Buntin, Jingfan Ye

Gruppe Mo-11

Karlsruhe, 14. Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Messung mit dem Jollyschen Gasthermometer	2
2	Messung des Verhältnisses der spezifischen Wärme $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$	3
2.1	Nach Clément-Desormes	4
2.2	Vergleichsmessungen	5
2.3	Nach Rüchard	5
3	Dampfdruckkurve von n-Hexan	6

1 Messung mit dem Jollyschen Gasthermometer

In diesem Versuch soll mit Hilfe eines Jollyschen Gasthermometers der isochore Spannungskoeffizient α von Luft bestimmt werden. Dieser ist definiert als die spezifische Druckänderung (p : Druck) bei Änderung der Temperatur T bei konstantem Volumen V :

$$\alpha = \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.1)$$

Da experimentell keine Differentiale gemessen werden können, sondern nur Differenzen, werden die Differentiale aus obiger Formel in Differenzen umgewandelt. Anders als beim Differential, bei dem man die momentane Änderungsrate zum momentanen Druck p bestimmen kann, werden bei Differenzen keine infinitesimalen Größen betrachtet. Deswegen muss statt dem momentanen Druck p der Anfangsdruck p_0 des Vergleichs geschrieben werden und werden. Es ergibt sich:

$$\alpha \approx \frac{1}{p_0} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta T} \Leftrightarrow \Delta p = \alpha \cdot p_0 \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

Mit $\Delta p = p_1 - p_0$, wobei p_1 der Enddruck des Vergleichs ist, folgt genau die Gleichung aus der Versuchsvorbereitung:

$$p_1 = p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (1.3)$$

Eine Skizze des Jollyschen Gasthermometers ist in Abbildung 1 auf der nächsten Seite zu sehen. Er besteht aus einem Gasbehälter K, der über ein Rohr R mit einem flexiblen U-Rohr verbunden ist. Das U-Rohr ist aus zwei festen Glasrohren und einem Gummischlauch aufgebaut, sodass man die Glasrohre auf beiden Seiten beliebig in der Höhe verstellen kann. Das U-Rohr enthält eine Flüssigkeit, typischerweise Quecksilber. Diese Flüssigkeit trennt das Gas im Behälter K mit der Umgebung.

Wird das Gas im Behälter K erhitzt, so dehnt es sich aus. Die anfängliche Marke M (Grenze Gas-Quecksilber) verschiebt sich aufgrund des höheren Drucks nach unten. Da in diesem Versuch nach isochoren Versuchsbedingungen verlangt wird, wird die Flüssigkeitssäule auf der rechten Seite stattdessen nach oben gehoben, damit das Gas wegen ihrer Gewichtskraft dem Gas ein Gegenruck erzeugt und die Grenze wieder auf die ursprüngliche Position zurückdrängen kann. Somit bleibt das Gasvolumen immer konstant und nur der Druck erhöht sich aufgrund der Temperatur.

In diesem Versuch soll nun bei verschiedenen Temperaturen aus der Höhendifferenz Δh auf den Druck im Gasbehälter geschlossen werden.

Für den Überdruck zum Ausgleich der Druckerhöhung durch Temperaturerhöhung gilt:

$$\Delta p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{A} = \rho g \cdot \Delta h \Rightarrow \frac{\Delta p}{\Delta T} = \rho g \cdot \frac{\Delta h}{\Delta T} \quad (1.4)$$

Kombiniert mit Gleichung (1.2) erhält α nur noch in Abhängigkeit von mit dieser Apparatur messbaren Größen:

$$\alpha \cdot p_0 \cdot \Delta T = \rho g \cdot \Delta h \Leftrightarrow \alpha = \frac{\rho \cdot g}{p_0} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta T} \quad (1.5)$$

Für ideale Gase sollte sich ein konstantes α ergeben, dessen Wert bei $\alpha = \frac{1}{273,15 \text{ K} + \vartheta}$ liegt, wobei ϑ die Anfangstemperatur des Gases in $^{\circ}\text{C}$ ist. Hierbei ist der Bezugspunkt für die Temperaturmessung die Raumtemperatur, während in der Vorbereitungsmappe die Bezugstemperatur auf den Gefrierpunkt von Wasser gelegt wurde, für den $\vartheta = 0^{\circ}\text{C}$ gilt. Aus diesem Grund enthält der Nenner von α in dieser Versuchsvorbereitung noch ein „ $+\vartheta$ “.

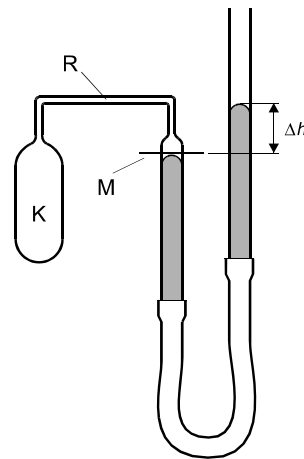


Abbildung 1: Jollysches Gasthermometer. Aus www.gpr.physik.hu-berlin.de (7. Juni 2010, 0:02 Uhr)

Setzt man in Gleichung (1.3) auf der vorherigen Seite für ΔT den negativen Kehrwert dieses Zahlenwerts ein, erhält man $p_1 = 0$. In diesem Fall ist der absolute Nullpunkt erreicht. Im Modell eines idealen Gases bestehen die Gasteilchen aus punktförmigen Teilchen, die nur durch Impulsübertragung bei Stößen gegen Wände einen Druck erzeugen. Beim absoluten Nullpunkt ruhen diese Teilchen, sie können auch keinen Impuls mehr übertragen, damit ist der von ihnen erzeugte Druck auch 0. Dieser Zahlenwert für α entspricht also genau dem negativen Kehrwert des absoluten Nullpunkts (von Zimmertemperatur aus gesehen).

Bisher wurden nur ideale Versuchsbedingungen betrachtet. Da aber zum Beispiel die Luft in den Kapillaren stets die Zimmertemperatur behält und die Kapillare sich selbst auch, je nach Glasart unterschiedlich stark, ausdehnt, wird das Volumen verfälscht. Dabei wird das zusätzliche Volumen der Kapillare „schädliches Volumen“ v genannt.

Nach der Versuchsanweisung kann man folgende Formel verwenden, um diese Fehler zumindest näherungsweise zu beheben:

$$\alpha = \frac{p_1 - p_0}{p_0} \frac{1}{\vartheta_b} + \frac{p_1}{p_0} \left(\gamma + \frac{v}{V} \frac{1}{T_Z} \right)$$

T_Z ist die Zimmertemperatur in K, ϑ_b die Differenz aus Anfangs- und Endtemperatur des Wassers und γ der thermische Ausdehnungskoeffizient des Glases, welches an einer Tabelle abgelesen werden kann. Das schädliche Volumen v kann man durch geometrische Überlegungen abschätzen.

2 Messung des Verhältnisses der spezifischen Wärme $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

Das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten unter konstantem Druck (c_p) und unter konstantem Volumen (c_v) wird auch Adiabatenexponent bezeichnet. Denn bei einer adiabatischen Expansion und Kompression gilt:

$$p \cdot V^\kappa = \text{const} \quad T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const} \quad (2.1)$$

2.1 Nach Clément-Desormes

Folgende Prozessschritte werden durchgeführt (pV -Diagramm in Abbildung 2):

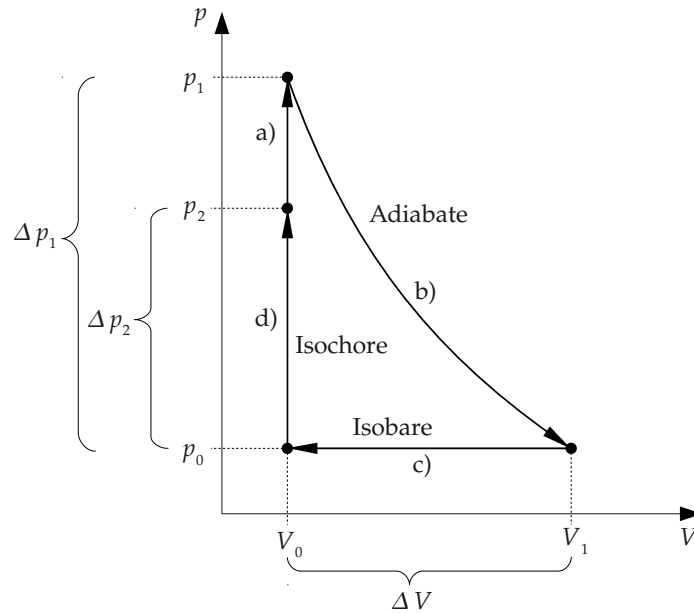


Abbildung 2: pV -Diagramm der Prozessschritte zur Bestimmung des Adiabatenexponenten nach dem Verfahren von Clément-Desormes.

- a) Isochore Kompression um Δp_1 von p_0 auf p_1 und anschließendem Temperatenausgleich mit der Umgebung. Die Zustandsgrößen sind danach:

$$V = V_0 \quad p = p_0 + \Delta p_1 \quad T = T_0$$

- b) Adiabatische Expansion um ΔV von V_0 auf V_1 . p_1 wird wieder zur p_0 und das Arbeitsmedium kühlt sich um ΔT von T_0 auf T_1 ab. Die Zustandsgrößen:

$$V = V_0 + \Delta V \quad p = p_0 \quad T = T_0 - \Delta T$$

- c) Abtrennung des überschüssigen Volumens $V_1 - V_0$. Zustandsgrößen:

$$V = V_0 \quad p = p_0 \quad T = T_0 - \Delta T$$

- d) Isochore Aufwärmung des Volumens V_0 auf Raumtemperatur, dabei steigt der Druck um Δp_2 auf p_2 an. Zustandsgrößen:

$$V = V_0 \quad p = p_0 + \Delta p_2 \quad T = T_0$$

Der adiabatische Prozess b) sollte relativ schnell verlaufen, damit die Expansion ihre Energie nur aus der inneren Energie des Gases bezieht und keine Wärmezufuhr aus der Umgebung erfolgt. Wäre der Prozess ideal adiabatisch, so ergeben sich die folgenden adiabatischen Beziehungen:

$$(p_0 + \Delta p_1) V_0^\kappa = p_0 (V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (2.2)$$

$$(T_0 - \Delta T) (V_0 + \Delta V)^{\kappa-1} = T_0 V_0^{\kappa-1} \quad (2.3)$$

Da die Volumenänderung ΔV viel kleiner als V_0 ist, kann man wie folgt eine Taylorentwicklung bilden:

$$(V_0 + \Delta V)^\kappa = V_0^\kappa \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)^\kappa \approx V_0^\kappa + \kappa V_0^{\kappa-1} \Delta V \quad (2.4)$$

Mit dieser Näherung und Gleichung (2.2) auf der vorherigen Seite sowie Gleichung (2.3) auf der vorherigen Seite erhält man:

$$\frac{\Delta p_1}{p_0} = \kappa \frac{\Delta V}{V_0} \quad \text{bzw} \quad \frac{\Delta T}{T_0} = (\kappa - 1) \frac{\Delta V}{V_0}$$

Es folgt:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{\Delta p_1}{p_0}$$

Nimmt man ideales Verhalten des Arbeitsgases an, folgt nach dem idealen Gasgesetz ($pV = nRT$) mit den Zustandsgrößen nach den Prozessschritten c) und d):

$$p_0 \cdot V_0 = nR \cdot (T_0 - \Delta T)$$

$$(p_0 + \Delta p_2) \cdot V_0 = nR \cdot T_0$$

Bildet man den Quotienten der beiden Gleichungen, folgt:

$$\frac{p_0}{p_0 + \Delta p_2} = \frac{T_0 - \Delta T}{T_0} = 1 - \frac{\Delta T}{T_0}$$

Durch Umformungen erhält man dann:

$$\kappa = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2} \quad (2.5)$$

2.2 Vergleichsmessungen

Mit mehreren Vergleichsmessungen, bei denen der adiabatische Prozessschritt b) in unterschiedlich langer Zeit vonstatten geht, soll überprüft werden, ob dieser Schritt ausreichend adiabatisch verläuft. Bei Variation der Zeit sollten, bei ausreichend adiabatischer Prozessführung, keine großen Unterschiede zustande kommen.

2.3 Nach Rüchard

Ein Rohr wird dicht in die Öffnung eines großen Gasbehälters geklemmt. Eine Stahlkugel wird in das Rohr, ebenfalls luftdicht gebracht, sodass die Luftmenge unter der Kugel konstant bleibt und abgeschlossen ist. Die Luft unter der Kugel wird komprimiert und erzeugt einen Druck nach außen. Dadurch wird die Gewichtskraft der Kugel ausgeglichen, sodass sie in der Röhre „schwebt“.

Wird die Kugel vertikal angestoßen, so vollführt sie Schwingungen. Diese entstehen dadurch, dass die Luft unter der Kugel abwechselnd komprimiert und wieder expandiert wird. Diese Prozesse werden als adiabatisch angenommen, da die Schwingungen eine relativ hohe Frequenz haben und somit die Temperaturänderungen bei Kompression und Expansion lediglich durch Änderung der inneren Energie vonstatten gehen und daher keine äußere Wärmezufuhr auftritt. Es gilt nach der Adiabatengleichung:

$$p_0 V_0^\kappa = (p_0 + \Delta p) (V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (2.6)$$

p_0 ist dabei das Anfangsdruck und V_0 das Anfangsvolumen. Δp und ΔV sind jeweils die Änderungen der Größen durch die Schwingung. Da diese Änderungen der Größen sehr klein im Vergleich zu den Anfangsgrößen sind, kann man wieder die Näherung aus Gleichung (2.4) auf der vorherigen Seite verwenden, und erhält:

$$\Delta p = -\kappa p_0 \frac{\Delta V}{V_0}$$

Diese Näherung macht aus dem vorliegenden Modell einen harmonischen Oszillator. Es ist $\Delta V = A \cdot \Delta x$, wobei A die Querschnittsfläche der Kugel und Δx die zurückgelegte Strecke im Rohr ist. Multipliziert man obige Gleichung nochmal mit der Querschnittsfläche A , so erhält man mit $\Delta p \cdot A = \Delta F$:

$$\Delta F = - \underbrace{\kappa \frac{p_0}{V_0} A^2}_{=D} \cdot \Delta x \quad (2.7)$$

D ist die Federkonstante eines harmonischen Oszillators. Für ihre Periodendauer T gilt:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{D}}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.7) folgt:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mV_0}{\kappa p_0 A^2}} \Leftrightarrow \kappa = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 \frac{mV_0}{A^2 p_0} \quad (2.8)$$

Man kann also den Adiabatenexponenten κ durch Messung der Periodendauer der Schwingung bestimmen. Dabei muss man noch beachten, dass der Anfangsdruck p_0 der Summe des Atmosphärendrucks und dem Druck durch die Gewichtskraft der Stahlkugel entspricht.

3 Dampfdruckkurve von n-Hexan

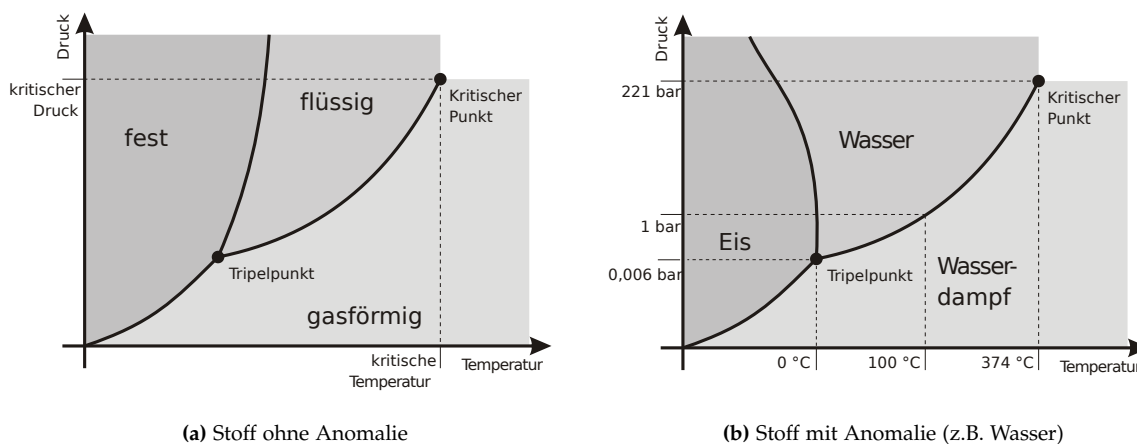


Abbildung 3: Phasendiagramme. Die Dampfdruckkurve ist die Kurve zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. Aus: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phasendiagramme.svg> (12. Juni 2010, 17:41 Uhr)

In diesem Versuch soll die Dampfdruckkurve von n-Hexan zwischen Zimmertemperatur und dem Gefrierpunkt von Wasser gemessen werden. Ein Phasendiagramm ist in Abbildung 3 zu sehen. Die Dampfdruckkurve ist die Kurve zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. n-Hexan ist ein Stoff ohne Anomalie.

Theoretische Betrachtung

In diesem Versuch soll eine Phasengrenzlinie eines Reinstoffs (n-Hexan) zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phasen untersucht werden. Befinden sich zwei Phasen im Gleichgewicht, so sind ihre chemischen Potentiale μ_α und μ_β gleich. Für reine Stoffe gilt $\mu = G_m$, wobei G_m die molare freie

Enthalpie (auch Gibbs-Enthalpie genannt) ist. Nach den Fundamental - oder Mastergleichungen der Thermodynamik gilt:

$$dG = -S dT + V dp \quad S = \text{Entropie}$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

Die Zustandsgröße im Index der Klammer bezeichnet die Größe, die konstant bleibt. Der Index m besagt, dass es sich bei einer Größe um die molare Größe handelt, so ist V_m das molare Volumen, G_m die molare freie Enthalpie und S_m die molare Entropie.

Auf einer Phasengrenzlinie gilt ja $\mu_\alpha = \mu_\beta$, wobei hier α für die Gasphase und β für die flüssige Phase steht:

$$\mu_\alpha(T + dT, p + dp) = \mu_\beta(T + dT, p + dp)$$

Die zweidimensionale Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung ergibt:

$$\mu_\alpha(T, p) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p}_{-S_{m,\alpha}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T}_{V_{m,\alpha}} dp = \mu_\beta(T, p) + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p}_{-S_{m,\beta}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T}_{V_{m,\beta}} dp$$

$\mu_\alpha(T, p)$ und $\mu_\beta(T, p)$ heben sich gegenseitig auf, es folgt:

$$(V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}) dp = (S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}) dT$$

Schließlich folgt also für die Phasengrenzlinie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}}{V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S_m}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m}$$

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta}$ gibt die Änderung der jeweiligen Größe vom Zustand α in den Zustand β an. Weiter ist auch bekannt, dass bei konstantem Druck gilt: $\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$ (kann man auch aus den Mastergleichungen herleiten), ΔH_m ist die Änderung der molaren Enthalpie. Es folgt also schließlich die Clausius-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V_m \cdot T_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (3.1)$$

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_m$ ist also hierbei die nötige / freiwerdende Enthalpie bei der Phasenumwandlung und $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung stattfindet.

Für die Phasengrenzlinie flüssig-gasförmig kann man 3 vereinfachende Annahmen machen:

- $V_{m,l} \ll V_{m,g}$, sodass für die Volumenänderung angenommen werden kann: $\Delta V_m \approx V_{m,g}$. ($V_{m,l}$ und $V_{m,g}$ bezeichnen das molare Volumen in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase)
- Ideales Verhalten der zu untersuchenden Substanz in der Gasphase: $V_{m,g} = \frac{RT}{p}$
- ΔH_m ist konstant.

Dann folgt nämlich:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m \cdot p}{RT^2}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung (durch Trennung der Veränderlichen) ist genau die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**:

$$\ln(p) - \ln(p_0) = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3.2)$$

p_0 und T_0 sind jeweils die Anfangswerte der Größen.

Experimentelle Durchführung

Es wird n-Hexan in einem Behälter in ein Wasserbad gebracht, das elektrisch erwärmt werden kann. Mit dem Behälter ist ein Manometer verbunden, welches den aktuellen Dampfdruck des n-Hexan anzeigt. Man kann nun das Wasserbad und damit auch das n-Hexan erhitzen, um den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen abzulesen. Ein Rührer sorgt für eine möglichst homogene Temperaturverteilung.

Bei der Durchführung sollten einmal Werte genommen werden, wenn erhitzt wird, und einmal, wenn das Wasser sich wieder abkühlt, denn aufgrund der Trägheit der Ablesung variieren die beiden Messreihen. Man kann den Fehler dadurch minimieren, indem man die Werte beider Messreihen mittelt, sodass sich die Verschiebungen in beide Richtungen sich gegenseitig aufheben.