



SS/WS 20<sup>13</sup> / .....

Praktikum: (P1/P2) (Mo/Di/Mi/Do) Gruppe-Nr: 37

Name: Hartwig Vorname: Oliver olihartwig@gmail.com

Name: Höppel Vorname: Niko niko@hoeppel.de

Versuch: Ideales und reelles Gas (mit/ohne) Fehlerrechnung

Betreuer: Manfred Busch Durchgeführt am: 01.07.13

Abgabe am: 8.7.13

Rückgabe am: .....	Begründung:
/	

2. Abgabe am: .....

Ergebnis: (+ / 0 / -)	Fehlerrechnung: ja / nein
Datum: <u>16.7.13</u>	Handzeichen: <u>[Signature]</u>
Bemerkungen:	
<p>- Ein sehr schönes Protokoll - gute Fehlerrechnung (- mit <math>\epsilon</math> und <math>T</math> für Temperatur aufpassen!)</p>	



Sinn dieses Experimentes ist es, durch Anschauung das Verständnis für Begriffe aus der Wärmelehre zu fördern. Experimentell kommt es vor allem darauf an, die notwendigen Versuchsbedingungen (z.B. 'adiabatisch' oder 'Gleichgewichtszustand') einzuhalten und notwendige Korrekturen zu erkennen und bei der Auswertung zu berücksichtigen (z.B. beim Gasthermometer).

**Hinweis:**

- 1) Die Glasgeräte, ganz besonders die Gasthermometer-Kapillare und die Dampfdruckapparatur, aber auch die Schwingungsröhre, sind sehr bruchempfindlich. Bitte sehr vorsichtig handhaben!
- 2) Nicht bei Feuchtigkeit in den eingeschalteten Heizpilz fassen. Keine perfekte Isolierung.
- 3) Der Versuch darf erst nach Erläuterungen durch den Betreuer begonnen werden.

**Aufgaben:**

1. Bestimmen Sie mit dem Jollyschen Gasthermometer den Spannungskoeffizienten  $\alpha$  für Luft, und berechnen Sie daraus die Celsius-temperatur des absoluten Nullpunkts.

Die Fehler durch thermische Ausdehnung und schädlichen Raum des Gasthermometers sind mit Hilfe einer weiteren Messung zu eliminieren. Wenn sich das Gasthermometer abkühlt, muß das bewegliche Manometerrohr bis zum Anschlag nach unten geschoben werden, da sonst Quecksilber in das Gefäß überfließt. Verwenden Sie destilliertes Wasser. Ein Diagramm 'Siedetemperatur des Wassers bei reduziertem Barometerstand' befindet sich am Arbeitsplatz. Vergessen Sie nicht, das Barometer abzulesen.

Anm: Zur Wartezeitüberbrückung können schon parallel Messungen zu den Aufgaben 2.1 und 2.2 ausgeführt werden.

- 2.1 Bestimmen Sie für Luft das Verhältnis der spezifischen Wärmen,  $\kappa = c_p/c_v$ , nach der Methode von Clement-Desormes.

**Achtung:** Nicht zu viel Überdruck erzeugen, da sonst bei der Expansion Flüssigkeit aus dem Manometer spritzt!

Skizzieren Sie den Prozeß im p-V-Diagramm. Ablesungen dürfen nur vorgenommen werden, wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bis zu 15 Minuten Wartezeit müssen eingehalten werden. Zum Erzeugen von Überdruck (Welcher Überdruck ist sinnvoll?) Dreiwegehahn am Blasebalg in Stellung 'vorn' bringen. Zur Messung Hahn um  $180^\circ$  drehen.

- 2.2 Überzeugen Sie sich durch einige Vergleichsmessungen mit verschieden schnellem Druckausgleich davon, daß bei der Messung in Aufgabe 2.1 die Entspannung ausreichend adiabatisch erfolgt.

- 2.3 Bestimmen Sie dasselbe Verhältnis  $\kappa$  nach der Methode von Rüchard aus der Schwingungsdauer einer Stahlkugel, die im Glasrohr auf einem Luftpolster schwingt.

**Achtung:** Das Glasrohr ist ein Präzisionsschwingungsrohr und sehr teuer! Gehen Sie sehr vorsichtig damit um.

Die Qualität der Messung hängt sehr stark von folgenden Bedingungen ab:

- a) Das Glasrohr muß innen extrem sauber sein. (Kugel und Rohrrinnenfläche nicht mit den Fingern berühren!)

b) Alle Stopfen müssen dicht schließen.

c) Das Glasrohr muß recht gut senkrecht stehen. Das kann durch vorsichtiges Drehen des Stopfens gut erreicht werden.

d) Die Stahlkugel muß sehr sauber sein. Schon kleine Verunreinigungen führen zu starker Bremsung. Die Kugel deshalb vor jeder Messung mit fusselfreiem Tuch (kein Zellstoff) reinigen. (Bis zu 17 Schwingungen sind schon erreicht worden!)

Die Schwingungsdauer muß sorgfältig bestimmt werden. Sie geht quadratisch in das Ergebnis ein.

Das Luftvolumen unter der Kugel beträgt 10,58 Liter  $\pm 0,3\%$ .

### **3. Messen Sie die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit zwischen Zimmertemperatur und 0°. Berechnen Sie aus der Dampfdruckkurve die Verdampfungswärme der Flüssigkeit.**

Achten Sie darauf, daß zu Beginn im Gefäß keine Flüssigkeit außerhalb des Temperaturbades niedergeschlagen ist. Das kugelförmige Gefäß muß immer kälter sein als die anderen Teile der Apparatur. Vor der Messung Gleichgewicht abwarten. Die Meßkurven müssen für fallende und für steigende Temperatur übereinstimmen. Die Verdampfungswärme kann aus der Dampfdruckkurve graphisch ermittelt werden (Clausius-Clapeyron-Gleichung mit  $V_{\text{Flüss}} \ll V_{\text{Dampf}}$  und mit  $pV = RT$ , integriert).

Bei der Flüssigkeit handelt es sich um n-Hexan. Warmes Wasser bereiten Sie mit dem Gerät von Versuch 1. Verwenden Sie destilliertes Wasser.

#### **Stichworte:**

Ideales Gas und reales Gas, Zustandsgleichungen, Thermodynamische Definition der Temperatur, spezifische Wärmen  $c_p$  und  $c_v$ , Isotherme, Adiabate, Polytrope, Kreisprozeß, Gleichgewichtszustände zwischen verschiedenen Phasen, Dampfdruckkurve, Tripelpunkt, Clausius-Clapeyron-Gleichung.

#### **Zubehör:**

Jollysches Gasthermometer,

Kathetometer für die Ablesung,

Heizpilz (320 W),

Becherglas, Rührer,

2 Glasflaschen, 10 Liter,

U-Rohr-Manometer,

Blasebalg-Gummiball zur Überdruckerzeugung,

Dreiwegehahn,

Dampfdruckgefäß mit n-Hexan-Füllung und Hg-Manometer,

Thermometer 0-50 Grad Celsius,

2 Liter-Wassergefäß,

Präzisionsglasrohr (60cm lang) mit gut passender Stahlkugel (16mm $\varnothing$   $\pm 0,5\%$ ; 16,68g  $\pm 0,1\%$ ),

Barometer im Versuchsraum.

#### **Literatur:**

Walcher: *Praktikum der Physik*

Krafft: GfK-Fortbildungskurs *Physikalische Grundlagen der Vakuumtechnik*

Pohl: *Mechanik, Akustik, Wärmelehre*

Gerthsen, Kneser, Vogel: *Physik*

Westphal: *Physikalisches Praktikum*

Falk: *Theoretische Physik*, Bd. IIa

# Inhaltsverzeichnis

0.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	2
<b>1</b>	<b>Aufgaben</b>	<b>7</b>
1.1	Spannungskoeffizient $\alpha$ von Luft und Bestimmung des absoluten Nullpunkts	7
1.2	$\frac{c_p}{c_v}$ -Bestimmung . . . . .	8
1.2.1	Nach Clement-Desormes . . . . .	8
1.2.2	Vergleichsmessung . . . . .	9
1.2.3	nach Rüchardt . . . . .	9
1.3	Erfassen einer Dampfdruckkurve und Berechnung der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Quellen</b>	<b>12</b>

## 0.1 Theoretische Grundlagen

### Hauptsätze der Thermodynamik:

- 0. Hauptsatz: Zwei Systeme, die mit einem dritten System im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, stehen untereinander ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht.
- 1. Hauptsatz: Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist stets konstant, wobei die Änderung der Energie als Summe aus Wärmeänderung und Änderung der Arbeit (reibung-, sowie Volumenarbeit) geschrieben wird:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- 2. Hauptsatz: Thermische Energie kann nur bedingt und in einem gewissen Rahmen in andere Energiearten umgewandelt werden (verlangt Einführung der Entropie, für diesen Versuch jedoch nicht weiter relevant).
- 3. Hauptsatz: Der Absolute Nullpunkt kann von keinem System erreicht, allerdings wie in der nachfolgenden thermodynamischen Definition der Temperatur beschrieben extrapoliert werden.

### Temperatur:

Die üblicherweise in der Thermodynamik verwendete Temperaturskala ist die Kelvin-Skala, welcher der absolute Nullpunkt  $T = 0\text{K}$  zu Grunde liegt. Bei der Betrachtung des Gay-Lussac'schen Gesetzes ist leicht einzusehen, dass es einen absoluten Nullpunkt geben muss:

$$V(T) = V_0(1 + \frac{1}{T_0}[T - T_0])$$

Das Volumen  $V(T)$  kann nicht negativ werden. Aus der Gleichung kann jedoch ein Nullpunkt zu  $T = 0\text{K}$  extrapoliert werden und es ist ebenso leicht einsichtig, dass dieser bei  $T = -273,15^\circ\text{C}$  liegen muss.

### Ideales und reales Gas:

Für ein **ideales Gas** wird angenommen, dass die einzige Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen elastische Stöße sind. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass es sich bei allen Teilchen um Massepunkte (ohne räumliche Ausdehnung) handelt. In der Natur treten einige Gase auf, die nahezu perfekt als ideale Gase betrachtet werden können (z.B. Helium, Wasserstoff, Stickstoff, ...). Für diese gilt dann die **allgemeine Gasgleichung**:

$$pV = nRT$$

mit dem Druck 'p', dem Volumen 'V', der Stoffmenge 'n', der allgemeinen Gaskonstante 'R', sowie der Temperatur 'T' (in Kelvin!). Üblicherweise sind die meisten Gase nicht ideal und können auch nicht als solche genähert werden. Es treten andere Wechselwirkungen wie gegenseitige Anziehung der Gasteilchen auf. Außerdem haben die Teilchen ein Eigenvolumen, welches berücksichtigt werden muss. Der wohl wichtigste Ansatz zur Beschreibung solcher Gase ist die *Van-der-Waals-Gleichung* für **reale Gase**:

$$nrT = \left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb).$$

Diese Zustandsgleichung berücksichtigt die gegenseitige Anziehung der Teilchen in Form des Binnendrucks ' $\frac{an^2}{V^2}$ ', sowie deren Eigenvolumen 'nb' (auch Kovolumen genannt).

### Zustandsänderungen und -gleichungen:

In der Thermodynamik gibt es diverse (idealisierte) Zustandsänderungen, bei denen üblicherweise immer eine Größe oder das Produkt mehrerer Größen als konstant angenommen werden. Die vier bekanntesten und gegenwärtigsten Zustandsänderungen sind dabei:

- die **isochore Zustandsänderung** ( $V = \text{const.}$ ) läuft unter konstantem Volumen ab. Bei konstantem Volumen wird keine externe Arbeit am Gas verrichtet, sodass die Wärmeänderung gänzlich die innere Energie des Gases betrifft:

$$dU = \delta Q = c_v \cdot dT$$

$$\text{mit } c_v = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V$$

wobei  $c_v$  die spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen ist.

- bei der **isobaren Zustandsänderung** ( $p = \text{const.}$ ) wird der Druck konstant gehalten. Die Wärmeänderung wird dabei in mechanische Arbeit und innere Energie des Gases umgewandelt, sodass gilt:

$$\delta Q = dU + pdV = c_p dT, \text{ wobei}$$

$$c_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck des Gases, geschrieben mit der Enthalpie H

$$H = U + pV \text{ beziehungsweise } dH = dU + pdV \text{ ist.}$$

- die **isotherme Zustandsänderung** ( $T = \text{const.}$ ) geht unter konstanter Temperatur von statten. Konstante Temperatur heißt aber auch konstante innere Energie  $U$  und letztendlich, dass die gesamte Wärmeänderung in mechanische (Volumenarbeit) übergeht. Aus dem ersten Hauptsatz folgt dann:

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV \implies \delta Q = pdV$$

- die **adiabate Zustandsänderung** ( $pV^\kappa = \text{const.}$ ) mit dem Adiabatenexponent  $\kappa$ . Unter ihr ist der Wärmeaustausch eines Systems mit seiner Umgebung gleich null. Das ist nur der Fall, wenn die Zustandsänderung sehr schnell vor sich geht und sich Druck und Volumen schnell auf den neuen Wert einstellen. Die Herleitung der Adiabatengleichung folgt aus dem ersten Hauptsatz nach setzen von  $\delta Q = 0$  und wir erhalten:

$$p_0 V_0^\kappa = p_1 V_1^\kappa \text{ mit}$$

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \text{ und } c_p > c_v$$

Für diesen Versuch ist jedoch noch eine weitere Zustandsgleichung wichtig, welche alle bisher genannten Zustandsänderungen beschreiben kann:

- die **polytrophe Zustandsänderung** findet - im Gegensatz zur adiabaten - unter Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, d.h.  $\delta Q \neq 0$ . Außerdem gilt:  $pV^n = \text{const.}$  mit dem Polytropenexponenten  $n$ . Es gibt diverse Gleichungen, die polytrophe Zustandsänderungen beschreiben können und für spezielle Exponenten  $n$  beschreiben diese die jeweiligen Charakteristika der vier bereits erwähnten Zustandsänderungen:

$$(1) p_0 V_0^n = p_1 V_1^n$$

$$(2) p_0 T_0^{\frac{n}{n-1}} = p_1 T_1^{\frac{n}{n-1}}$$

$$(3) T_0 V_0^{n-1} = T_1 V_1^{n-1}$$

Für verschiedene  $n$  ergibt sich dann:

- $n \rightarrow \infty \implies$  isochor
- $n = 0 \implies$  isobar
- $n = 1 \implies$  isotherm
- $n = \kappa = \frac{c_p}{c_v} \implies$  adiabat.

### Aggregatzustände und Phasenübergänge:

Unter einem Aggregatzustand versteht man die Form unter der ein Stoff vorliegt, wobei die einfachste Einteilung zwischen **fest**, **flüssig** und **gasförmig** unterscheidet. Aggregatzustände von Stoffen sind bei konstantem Druck einzig von ihrer Temperatur, also der mittleren kinetischen Energie ihrer Teilchen abhängig. Allerdings gibt es auch noch Fälle in denen ein Stoff zwei Phasen gleichzeitig (z.B. flüssig und gasförmig) annehmen kann, wovon Wasserdampf dabei das gängigste und alltäglichste Beispiel darstellt. Der

Unterschied zwischen einzelnen Phasen besteht in den Freiheitsgraden der Stoffteilchen. In einem Feststoff hat jedes Teilchen seinen festen Platz, kann also nicht den Platz mit seinem 'Nachbarn' tauschen und nur um seine Gleichgewichtslage schwingen. In einem flüssigen Stoff kann dies durchaus passieren und liegt ein Stoff gasförmig vor, so können sich seine Teilchen gänzlich frei bewegen. Der Zusammenhang mit der Temperatur (als mittlere kinetische Energie der Teilchen) ist offensichtlich. Um die einzelnen Phasen und deren Gleichgewichtszustände besser zu verstehen und darzustellen gibt es sogenannte Phasendiagramme (üblicherweise p-T-Diagramme). Ein solches Phasendiagramm ist in *Abbildung 0.1* am Beispiel Wasser dargestellt:

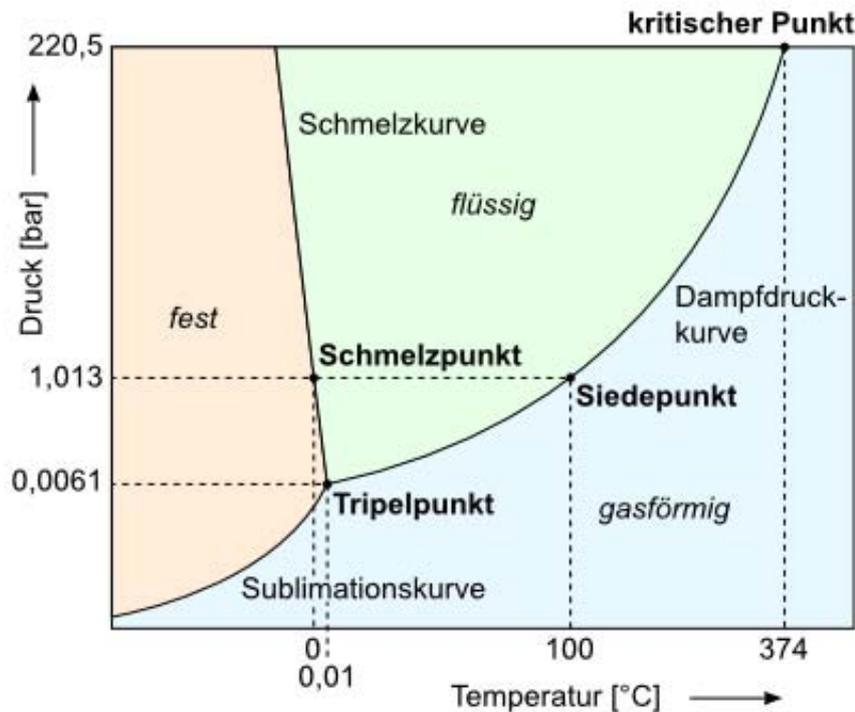


Abbildung 0.1: Phasendiagramm von Wasser ( $H_2O$ )

Ein Phasendiagramm besteht zunächst aus 3 signifikanten Kurven:

- die **Schmelzkurve** gibt zu jeder (ausreichend großen) Temperatur und zu jedem (ebenfalls ausreichend großen) Druck exakt an, wann ein Stoff vom festen in seinen flüssigen Aggregatzustand übergeht.
- die **Siedekurve** oder auch **Dampfdruckkurve** gibt zu jeder (ausreichend großen) Temperatur und zu jedem (ebenfalls ausreichend großen) Druck exakt an, wann ein Stoff vom flüssigen in seinen gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Dass ein Stoff überhaupt in seinen gasförmigen Zustand übergehen kann, liegt daran, dass Moleküle zum einen das Bestreben haben den Flüssigkeitsverbund zu verlassen und zum anderen, dass bei zunehmender Temperatur immer mehr Moleküle miteinander stoßen und damit die kinetische Energie der Flüssigkeit (den Dampfdruck) erhöhen. Diesem Dampfdruck wirken Atmosphärendruck und Oberflächenspannung entgegen. Der Siedepunkt liegt dann bei der Temperatur, bei dem der Dampfdruck die beiden anderen Kräfte übersteigt und die Moleküle den Flüssigkeitsverbund verlassen können.

- wird ein gewisser Druck und eine gewisse Temperatur unterschritten, so gibt es keinen flüssigen Aggregatzustand mehr. Dieser Aggregatzustand wird also übersprungen und der Stoff geht direkt von seiner festen in seine gasförmige Phase über. Man spricht von Phasenübergang oder Sublimation. Die **Sublimationskurve** gibt zu jeder (ausreichend geringen) Temperatur und jedem (ebenfalls ausreichend geringen) Druck an, wann ein Stoff vom festen in seinen gasförmigen Aggregatzustand übergeht.

Speziell für Wasser kann dem Diagramm entnommen werden, dass es unter Normdruck ( $p = 1013\text{hPa}$ ) unter einer Temperatur von  $T = 0^\circ$  als Feststoff (Eis) vorliegt. Führt man kontinuierlich Wärmemengen  $Q$  hinzu, so steigt die Temperatur (bei konstantem Druck) proportional dazu an, bis die Schmelzkurve (bei  $T = 273,15\text{K}$ ) getroffen wird. Die Temperatur bleibt während das Eis schmilzt zunächst konstant. In diesem Zeitraum sind beide Phasen (fest und flüssig) im Gleichgewicht und die Temperatur beginnt erst weiter zu steigen, wenn das Eis komplett geschmolzen ist. Anschließend ist das Wasser gänzlich flüssig und seine Temperatur steigt durch weiteres zuführen von Wärmemengen an, bis die Siedekurve getroffen wird. An diesem Punkt beginnt das Wasser zu Sieden und - analog zum Schmelzvorgang - bleibt die Temperatur bis zum vollständigen Verdampfen des Wassers wieder konstant. Die beiden Phasen (flüssig und gasförmig) befinden sich im Gleichgewichtszustand. Ein weiterer wichtiger Punkt im Phasendiagramm ist der sogenannte **Triplepunkt**. Bei ausgezeichneten Temperatur- und Druckwerten ist dies derjenige Punkt, bei dem alle drei Aggregatzustände eines Stoffes (fest, flüssig, gasförmig) zugleich vorliegen. Für Wasser ist dies bei einem Druck von  $p = 611\text{Pa}$  und einer Temperatur von  $T = 273,16\text{K}$  der Fall.

#### **Clausius-Clapeyron-Gleichung:**

Der Sättigungsdampfdruck ist derjenige Druck in der Dampfdruckkurve, bei dem sich die beiden Phasen fest und flüssig im Gleichgewicht befinden. Bei höheren Temperaturen besitzen die Teilchen eines Stoffes eine höhere kinetische Energie, womit mehr von ihnen vom flüssigen in den gasförmigen Zustand übergehen können. Damit ist der Sättigungsdampfdruck temperaturabhängig und mathematisch durch die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** beschrieben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H_v}{T \cdot (V_D - V_F)}$$

wobei  $V_D$  das Dampfvolumen,  $V_F$  das Flüssigkeitsvolumen und  $H_v$  die Verdampfungsenthalpie des Stoffes sind.

#### **Kreisprozesse:**

In der Thermodynamik werden mehrere, aufeinanderfolgende (idealisierte) Zustandsänderungen oft als geschlossene (oder auch offene) Prozesse in Diagrammen dargestellt (häufig in  $p$ - $V$ - oder  $T$ - $S$ -Diagrammen). Prozesse, die nach dem Durchlaufen dieser Zustandsänderungen wieder am Ausgangspunkt ankommen nennt man geschlossene, diejenigen die nicht am Ausgangspunkt ankommen offene Kreisprozesse. Bekannte Beispiele sind der Otto-, der Carnot- oder der Stirling-Kreisprozess.

# 1 Aufgaben

## 1.1 Spannungskoeffizient $\alpha$ von Luft und Bestimmung des absoluten Nullpunkts

Der Spannungskoeffizient von Luft kann mit Hilfe eines Jolly'schen Gasthermometers (vgl. *Abbildung 1.1*) bestimmt werden.

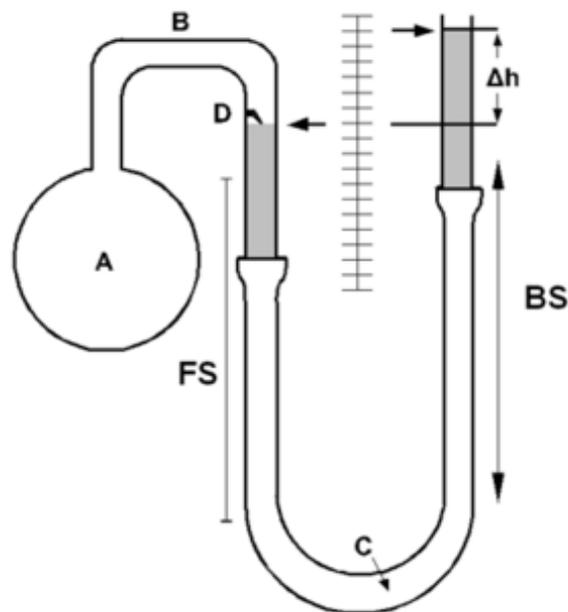


Abbildung 1.1: Jolly'sches Gasthermometer)

Dieses besteht aus einem Rezipienten 'A', einer Kapillaren 'B', welche mit einem Quecksilbermanometer 'C' verbunden ist. Das Quecksilbermanometer besitzt einen festen Schenkel 'FS', einen beweglichen Schenkel 'BS' und eine Nullmarke des Quecksilberstands 'D'. Im Rezipienten befindet sich das zu untersuchende Gas (in diesem Fall Luft). Wird dieses nun erhitzt, steigt der Druck im Rezipienten und das Quecksilber wird im beweglichen Schenkel des Manometers nach oben gedrückt. Dabei soll der bewegliche Schenkel so nachjustiert werden, dass sich der Quecksilberstand im festen Schenkel stets auf der Nullmarke befindet. Dadurch ist außerdem eine isochore Zustandsänderung gewährleistet, sodass gilt:

$$p = p_0(1 + \alpha T)$$

Dabei ist  $p_0$  der Umgebungsdruck bei  $0^\circ\text{C}$  und  $T$  die Gastemperatur in  $^\circ\text{C}$ . Um den Spannungskoeffizient  $\alpha$  bestimmen zu können muss einmal die Höhendifferenz  $\Delta h_{\text{EW}}$  bei sich im Eiswasser befindlichen und einmal die Höhendifferenz  $\Delta h_{\text{DB}}$  den von kochendem Wasser umgebenen Rezipienten gemessen werden. Um die Messungen um den barometrischen Gesamtdruck  $b$  zu korrigieren, wird dieser vor beiden Messungen bei Raumtemperatur aus der Höhendifferenz  $\Delta h_{\text{RT}}$  (oder mit einem Digitalmanometer) ermittelt und anschließend bei beiden Messungen zu den Druckdifferenzen hinzuaddiert:

$$p = \Delta p + b$$

Durch Umstellen der vorigen Gleichung nach  $\alpha$  erhalten wir:

$$\alpha = \frac{p_{t_S} - p_{t_{EW}}}{t_S \cdot p_{t_{EW}}}$$

Nicht berücksichtigt sind bei diesem Spannungskoeffizienten bisher:

- Ausdehnung des Glasrezipienten (mit kubischem Ausdehnungskoeffizient  $\gamma$ )
- Luft ist ein ideales Gas
- elastische Volumenänderung von Luft zu verschiedenen Drücken, sowie
- Ein Teilvolumen (im Kapillarrohr) des Gases besitzt Raumtemperatur

Die letzten drei Effekte sind vernachlässigbar klein,  $\alpha$  muss allerdings um die kubische Ausdehnung des Rezipienten korrigiert werden.

$$\alpha = \frac{p_{t_S} - p_{t_{EW}}}{t_S \cdot p_{t_{EW}}} + \frac{p_{t_S}}{p_{t_{EW}}} \cdot \gamma$$

wobei  $V_{RP}$  das Rezipientenvolumen,  $t_R$  die Raumtemperatur und  $\gamma$  der kubische Ausdehnungskoeffizient des Rezipientenmaterials (Glas) ist. Der absolute Nullpunkt kann nun aus der Bedingung, dass dort kein Druck mehr gemessen werden kann extrapoliert werden:

$$p_0(1 + \alpha T) \stackrel{!}{=} 0 \implies T_0 = -\frac{1}{\alpha}$$

## 1.2 $\frac{c_p}{c_v}$ -Bestimmung

### 1.2.1 Nach Clement-Desormes

Um den Adiabatenexponenten  $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$  nach Clement-Desormes zu bestimmen steht eine Messapparatur wie in *Abbildung 1.3* dargestellt zur Verfügung.

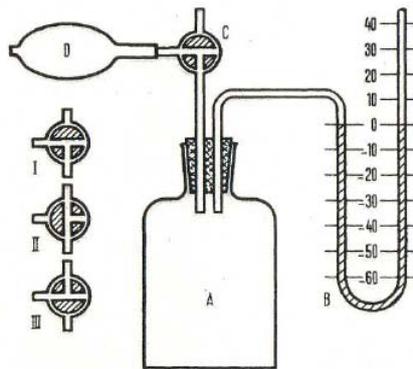


Abbildung 1.2: Messapparatur zur Bestimmung des Adiabatenexponenten nach Clement-Desormes

Im Glasbehälter, welcher mit einem U-Manometer verbunden ist befindet sich das zu untersuchende Gas (in diesem Versuch Luft). Das U-Manometer ist mit Öl gefüllt und der Glasbehälter außerdem über einen Dreiweghahn entweder verschlossen (III), mit einem Blasebalg (I) oder mit der Umgebungsluft verbunden (II). Der Versuch läuft dann in 4

Phasen ab:

(1) mit dem Blasebalg wird ein Überdruck  $\Delta p_1$  erzeugt, wobei darauf geachtet werden soll, dass dieser nicht zu groß ist und das Öl aus dem Manometer spritzen lässt. Außerdem muss das Manometer beim Druckaufbau vom System abgeschlossen sein, da das Öl sonst erst recht aus dem Manometer schießt. Im Glasbehälter herrscht nun ein Druck von  $p = b + \Delta p_1$

(2) über den Dreiwegehahn wird der Glasbehälter mit der Umgebungsluft verbunden, wobei sich der Druck dem Umgebungsdruck angleicht. Das Gas im Glasbehälter expandiert, die Temperatur in ihm nimmt ab. Für den Druck gilt  $p = b$ .

(3) nachdem im Glasbehälter wieder Umgebungsdruck herrscht wird das Gefäß verschlossen. Es gilt weiterhin  $p = b$ , sowie  $T = T_R - \Delta T$ , sowie  $V = V_0$

(4) durch Wärmeaustausch mit der Umgebung erwärmt sich das Gas im Glasbehälter wieder, wobei sich der Druck in ihm erhöht. Es gilt:  $p = b + \Delta p_2$ , sowie  $T = T_R$  und  $V = V_0$ . 2 der 4 Schritte können mathematisch wie folgt formuliert werden:

- (1)  $\rightarrow$  (2) geht sehr schnell von statten und ist daher nahezu adiabat. Mit der bereits in den Grundlagen erläuterten Adiabatangleichung finden wir mit der Näherung für  $\Delta V \ll V_0$  :

$$(V + \Delta V)^\kappa = V_0^\kappa + \kappa \cdot V_0^{\kappa-1} \cdot \Delta V$$

$$\implies \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \frac{\Delta p_1}{b}$$

- (3)  $\rightarrow$  (4) ist isochor und kann unter Verwendung von  $pV = nRT$  wie folgt beschrieben werden:

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

Setzt man in die umgeschriebene Adiabatangleichung ein, so finden wir letztendlich

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2}$$

## 1.2.2 Vergleichsmessung

Durch einige Vergleichsmessungen wird gezeigt, dass der Schritt (1)  $\rightarrow$  (2) ausreichend schnell abläuft und damit ausreichend adiabatisch erfolgt. Dazu werden verschiedene schnelle Druckausgleiche über den Dreiwegehahn vorgenommen.

## 1.2.3 nach Rüchardt

Zur Bestimmung des Adiabatenexponenten  $\kappa$  nach Rüchardt wird ein in *Abbildung 1.4* dargestelltes Gefäß verwendet.

Das Gefäß ist mit Luft gefüllt und obig mit einem Gummistopfen, in welchem durch ein Loch ein Glasrohr mit bekanntem Querschnitt  $A$  eingelassen ist verschlossen. Darin befindet sich eine Stahlkugel mit gleichem Durchmesser wie der Innendurchmesser des Glasrohres. Diese wird durch einen Stoß vertikal ausgelenkt und beginnt um ihre Ruhelage zu oszillieren. Die Luft wird also abwechselnd mit einer Volumenänderung von  $\Delta V = |A \cdot \Delta x|$  expandiert und komprimiert. Nach der Adiabatangleichung gilt:

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

und genähert erneut:

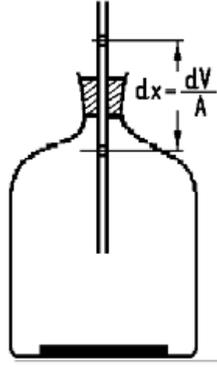


Abbildung 1.3: Messapparatur zur Bestimmung des Adiabatenexponenten nach Rüchardt

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

Multiplizieren dieser Gleichung mit dem Rohrquerschnitt  $A$  führt zu:

$$\Delta F = \kappa p_0 \cdot \frac{A^2}{V_0} \cdot \Delta x$$

Damit ergibt sich die Richtkraft  $D$  zu:

$$D = -\frac{\Delta F}{\Delta s} = \kappa p_0 \cdot \frac{A^2}{V_0}$$

Durch Auflösen der messbaren Periodendauer  $T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{D}}$  einer Schwingung nach der Richtkraft  $D$  und anschließendes Einsetzen erhalten wir:

$$\kappa = \frac{4\pi^2}{T^2} \cdot \frac{mV_0}{A^2 p_0}$$

### 1.3 Erfassen einer Dampfdruckkurve und Berechnung der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit

Im dritten Versuchsteil soll die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit bestimmt werden. Bei der Flüssigkeit handelt es sich um n-Hexan. Zur Versuchsdurchführung steht erneut ein U-Manometer mit Quecksilberfüllung zur Verfügung, welches mit einer Schicht n-Hexan bedeckt ist. Die Dampfdruckkurve soll zwischen  $T=0^\circ\text{C}$  und der Raumtemperatur aufgenommen werden. Das zu verwendende Manometer ist in *Abbildung 1.4* dargestellt:

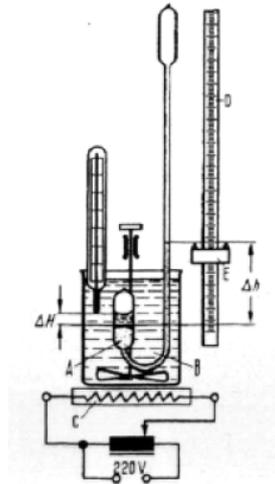


Abbildung 1.4: Manometer zur Dampfdruckkurvenmessung

Der kürzere Schenkel des Manometers (A) wird in einem Wasserbad (B) erwärmt bzw. abgekühlt. Beim Abkühlen bzw. Erhitzen kann jeweils der Sättigungsdampfdruck über den Quecksilberstand des Manometers an einer Skala (D) abgelesen werden. Durch Auftragen der jeweiligen Mittelwerte des Drucks über die Temperatur erhält man die Dampfdruckkurve von n-Hexan. Die Verdampfungsenthalpie bestimmt sich nach Clausius-Clapeyron und mit dem idealen Gasgesetz wie folgt:

$$H_V = T \cdot (V_D - V_F) \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$V_D = \frac{RT}{p} \gg V_F$$

$$\Rightarrow H_V = \frac{dp}{dT} \frac{T^2 R}{p}$$

Separation der Variablen liefert:

$$H_V \cdot \int \frac{dT}{T^2} = R \cdot \int_{p_0}^p \frac{dp}{p}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{H_V}{TR} + C$$

Auftragen von  $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$  über  $\frac{1}{TR}$  und Erstellen einer linearen Regression liefert eine Gerade, deren Steigung genau der Verdampfungsenthalpie  $H_V$  von n-Hexan entspricht.

## 2 Quellen

### **Abbildungen:**

Abbildung 0.1: <http://lp.uni-goettingen.de/get/text/4887>

Abbildung 1.1: Musterprotokoll: <http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/simonis/praktikum/musterprotokoll/2011-AnneSchuetz+FlorianWankmueller.pdf>

Abbildung 1.3: Literaturmappe auf der Praktikums homepage

Abbildung 1.4: Musterprotokoll: <http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/simonis/praktikum/musterprotokoll/2010-JohannaLapp+PatrickHetzler.pdf>

### **Informationen und Sonstiges**

Literaturmappe, Musterprotokolle auf der Praktikumsseite, Wikipedia.

(A1) Raumtemperatur:  $20,9^\circ\text{C}$

Umgebungsdruck:  $1001\text{ mbar}$

Nullmarke Manometer bei  $h_0 = 10,1\text{ cm}$  (links)

$h_{\text{Raum}} = 12,5\text{ cm}$  (rechts)

Formel Siedetemperatur:

$$t_s = 100 + 0,03687(p - 760) - 0,0002,2 \cdot 10^{-5}(p - 760)^2$$

$p$  in torr

$1\text{ torr} = 1\text{ mm Quecksilbersäule} \hat{=} 133,32\text{ Pa}$

Δh Messung:

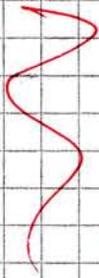
1) Quecksilberstand auf Nullmarke gesetzt

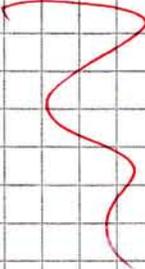
2) Glas Rezipienten abgelehrt

↳ 3 Messungen mit At & Stmih.

am beweglichen Schenkel durch

nachregulieren auf 0-Marke

<u>Δh<sub>EW</sub></u>	<u>Δh #</u>	<u>Δh<sub>EW</sub></u>	<u>Raumtemp</u>
	1	6 cm	$21,6^\circ\text{C}$
	2	6 cm	$21,5^\circ\text{C}$
	3	5,5 cm	$21,3^\circ\text{C}$

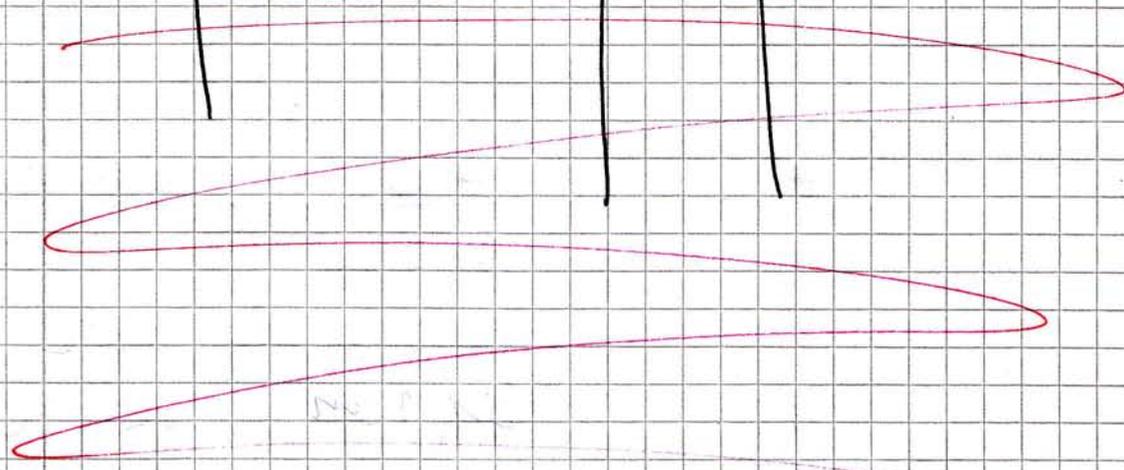
<u>Δh<sub>SD</sub></u>	<u>#</u>	<u>Δh<sub>SD</sub></u>	<u>Raumtemp</u>
	1	31,2 cm	$21,7^\circ\text{C}$
	2	31,2 cm	$22^\circ\text{C}$
	3	31,1 cm	$22,1^\circ\text{C}$

Umgebungsdruck  
1001 mbar

(A2) Clement-Dosornes  
 $h_L = h_R = 14,5 \text{ cm}$

21

Messung	Schritt	$h_L$	$h_R$	
1	1 Öffnen Manometer-Resipient	24,4 cm	4,8 cm	} $T_{\text{Gem}} = 21,3^\circ\text{C}$
	2 Öffnen Ventil	14,5 cm	14,5 cm	
	3 Schließen Ventil	16,9 cm	12,3 cm	
2	1	23,6	5,6 cm	} $T_{\text{Gem}} = 22,0^\circ\text{C}$
	2	14,6 cm	14,6 cm	
	3	16,5 cm	12,3 cm	
3	1	23,8	5,4 cm	} $21,8^\circ\text{C}$
	2	14,6 cm	14,6 cm	
	3	16,8 cm <del>12,4 cm</del>	12,4 cm <del>11,8 cm</del>	



A2

2) Vergleichsmessungen

Messung	Schritt	$h_L$	$h_3$
① Ventil langsam auf	1	19,4 cm	4,5 cm
	2	12, <del>1</del>	12, <del>1</del>
	3	12,7	11,2
② Ventil lange offen lassen bevor es wieder geschlossen wird	1	17,7	6,5
	2	12, <del>1</del>	12,4 <del>1</del>
	3	13,1 <del>12,1</del>	11,1
③ = ① + ②	1	19,9	4,3
	2	12,1	12,1
	3	12,3	11,4

A3

Periodendauern:

$f$	$T$
1	5,66
2	5,82
3	6,26
4	5,69
5	5,99

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Spannungskoeffizient <math>\alpha</math> von Luft</b>	<b>3</b>
<b>2 Das Verhältnis der spezifischen Wärmen, <math>\kappa = \frac{c_p}{c_v}</math> für Luft</b>	<b>6</b>
2.1 Methode von Clement-Desormes . . . . .	6
2.2 Methode von Rüchard . . . . .	7
<b>3 Dampfdruckkurve von n-Hexan</b>	<b>9</b>

# 1 Spannungskoeffizient $\alpha$ von Luft

Nach Vertrautmachen mit der Messapparatur, Bestimmung der Umgebungstemperatur<sup>1</sup> zu  $t = 22^\circ\text{C}$  mit einem Digitalthermometer und des Umgebungsdrucks  $b = 1001 \pm 1 \text{ hPa}$ , also  $b = 751 \pm 0.75 \text{ torr}$  mit einem Digitalbarometer wurde der bewegliche Schenkel so eingestellt, dass sich der Quecksilberstand auf Höhe des Dorns ( $h_{\text{FS}} = 101 \text{ mm}$ ) befand. Der Stand im beweglichen Schenkel betrug bei Raumtemperatur  $h_{\text{BS}} = 124,5 \text{ mm}$ . Anschließend wurde die Luft im Rezipienten mit Hilfe von Eiswasser auf  $t = 0^\circ$  heruntergekühlt und im Abstand von  $\sim 5 \text{ min}$  drei Höhenmessungen am beweglichen Schenkel durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass sich der Quecksilberstand am festen Schenkel zum Zeitpunkt der Messung immer auf Höhe der Nullmarke befand. Durch aufheizen des Wasserbades mit dem Heizpilz wurde die selbe Messung bei der Siedetemperatur des Wassers, die nach der empirischen Formel

$$t_{\text{S}} = 100 + 0,03687(p - 760) - 2,2 \cdot 10^{-5}(p - 760)^2 \text{ zu}$$

$$t_{\text{S}} = 99,66^\circ\text{C}$$

bestimmt wurde wiederholt.

Darauf ergibt sich mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ein Fehler von:

$$\sigma_{t_{\text{S}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial t_{\text{S}}}{\partial b}\right)^2 \cdot \sigma_b^2} = 0,02795^\circ\text{C}.$$

Zur Berechnung sind die Drücke in torr verwendet worden. Die Wurzel bei der Fehlerfortpflanzung ist in diesem Fall irrelevant, der Vollständigkeit halber allerdings mitnotiert. Der Umgebungsdruck ist nicht mit einem statistischen Fehler behaftet, weshalb dieser nicht fortgepflanzt werden muss. Die Mittelwerte der Messungen befinden sich, bereits um den Umgebungsdruck korrigiert in *Tabelle 1.1*.

Tabelle 1.1: Rezipientendrucke bei verschiedenen Gastemperaturen

Temperatur $t$ ( $^\circ\text{C}$ )	Höhendifferenz $\Delta h$ (mm)	Druck $\bar{p}$ (hPa)	Standardabweichung $\sigma_{\text{stat}}$
0	$-41,33 \pm 4$	$945,89 \pm 6,33$	0,77
22	$23,5 \pm 4$	$1032,33 \pm 6,33$	-
99,66	$210,67 \pm 4$	$1281,86 \pm 6,33$	0,77

Für die Fehlerrechnung wurde auf alle abgelesenen Höhendifferenzen ein systematischer

<sup>1</sup>Zu Beginn des Versuchs wurde vergessen der Quecksilberstand bei Raumtemperatur zu messen, weshalb dies nach Beendigung von Aufgabe 4 nachgeholt wurde. Zu diesem Zeitpunkt herrschte im Raum bereits eine Temperatur von  $22^\circ\text{C}$ , statt wie zu Beginn  $20,9^\circ\text{C}$ .

Fehler von  $\sigma_{\text{sys}} = 2\text{mm}$  abgeschätzt, welcher sich demnach doppelt auf die Höhendifferenz niederschlägt. Dieser systematische Fehler wurde gemäß  $1\text{ torr} \hat{=} 1,3332\text{ hPa}$  in hPa umgerechnet, sowie mit dem Fehler der Umgebungsdruckmessung addiert. Nachfolgend wurde (um den systematischen Fehler darauf zu erhalten) die thermodynamische Raumtemperatur aus gemessenen Druck- und Temperaturverhältnissen bestimmt:

$$\frac{T_R}{T_{\text{EW}}} = \frac{p_R}{p_{\text{EW}}} \implies T_R = 273,15\text{ K} \cdot \frac{1032,33\text{ hPa}}{945,89\text{ hPa}} = 298,1\text{ K} \hat{=} 24,95\text{ °C}$$

Zur Ermittlung des systematischen Fehlers auf die Temperatur wurde erneut Gauß'sche Fehlerfortpflanzung für nicht korrelierte Fehler verwandt:

$$\sigma_{T_{\text{sys}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_R}{\partial p_R}\right)^2 \cdot \sigma_{p_R,\text{sys}}^2 + \left(\frac{\partial T_R}{\partial p_{\text{EW}}}\right)^2 \cdot \sigma_{p_{\text{EW}},\text{sys}}^2} = 2,7058\text{ K}$$

Der Druck bei  $t_{\text{EW}} = 0\text{ °C}$  ist mit einem statistischen Fehler von  $\sigma_{p_{t_{\text{EW}}}} = 0,77\text{ hPa}$  behaftet, welcher wie folgt fortgepflanzt wurde:

$$\sigma_{T_{\text{stat}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_R}{\partial p_{\text{EW}}}\right)^2 \cdot \sigma_{p_{\text{EW},\text{stat}}}^2} = 0,243\text{ K}$$

Die Raumtemperatur beträgt also:

$$T_R = 298,1 \pm 2,7058 \pm 0,243\text{ K} \hat{=} 24,95 \pm 2,7058 \pm 0,243\text{ °C}$$

Mit diesen Werten ergibt sich dann gemäß der Formel aus der Vorbereitung der unkorrigierte Spannungskoeffizient:

$$\alpha_{\text{unkorr}} = \frac{p_{t_S} - p_{t_{\text{EW}}}}{t_S \cdot p_{t_{\text{EW}}}} = \frac{1281,86\text{ hPa} - 945,89\text{ hPa}}{99,66\text{ °C} \cdot 945,89\text{ hPa}} \approx 3,564 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{°C}} \hat{=} 3,564 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$$

Zur Ermittlung des korrigierten Spannungskoeffizienten (vgl. Vorbereitung) fehlt nun noch das Rezipientenvolumen. Dieses berechnet sich aus seinem abgeschätzten Radius  $r_R = 3\text{cm}$  zu:

$$V_R = \frac{4}{3}\pi r_R^3 = 113,097\text{ cm}^3.$$

Für den korrigierten Spannungskoeffizienten  $\alpha$  ergibt sich mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizient  $\gamma = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$  aus der Vorbereitungsmappe gemäß der Formel in der Vorbereitung:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{korr}} &= \alpha_{\text{unkorr}} + \frac{p_{t_S}}{p_{t_{\text{EW}}}} \cdot \gamma \\ &= 3,564 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} + \frac{1281,86\text{ hPa} \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{945,89\text{ hPa} \cdot \text{K}} = 3,598 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}} \end{aligned}$$

Der Fehler hierauf ergibt sich erneut aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung

$$\sigma_{\alpha_{\text{korr},\text{sys}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha_{\text{unkorr}}}{\partial p_S}\right)^2 \cdot \sigma_{p_S,\text{sys}}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{\text{korr}}}{\partial p_{\text{EW}}}\right)^2 \cdot \sigma_{p_{\text{EW},\text{sys}}}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{\text{korr}}}{\partial t_S}\right)^2 \cdot \sigma_{t_S}^2} = 1,491 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}$$

Außerdem muss der statistische Fehler auf Drücke und Temperatur noch fortgepflanzt werden:

$$\sigma_{\alpha_{\text{korrr,stat}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha_{\text{unkorr}}}{\partial p_S}\right)^2 \cdot \sigma_{p_S, \text{stat}}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{\text{korrr}}}{\partial p_{\text{EW}}}\right)^2 \cdot \sigma_{p_{\text{EW}}, \text{stat}}^2 + \left(\frac{\partial \alpha_{\text{korrr}}}{\partial t_S}\right)^2 \cdot \sigma_{T, \text{stat}}^2} = 1,63 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$$

Daraus ergibt sich für den Spannungskoeffizienten von Luft inklusive systematischem und statistischem Fehler (Standardabweichung) letztendlich:

$$\alpha = 3,598 \cdot 10^{-3} \pm 1,491 \cdot 10^{-4} \pm 1,63 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$$

Unter Verwendung von  $T_0 = -\frac{1}{\alpha}$  (vgl. Vorbereitung) wurde nun noch der absolute Nullpunkt zu

$$T_0 = -277,93\text{K}$$

bestimmt. Auch hier müssen systematischer und statistischer Fehler nach

$$\sigma_{T_0, \text{sys}} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_0}{\partial \alpha}\right)^2 \cdot \sigma_{\alpha, \text{sys}}^2} \quad \text{und} \quad \sigma_{T_0, \text{stat}} = \sqrt{\left(\frac{\partial T_0}{\partial \alpha}\right)^2 \cdot \sigma_{\alpha, \text{stat}}^2}$$

bestimmt werden. Wir erhalten:

- $\sigma_{T_0, \text{sys}} = 11,5174 \text{ K}$  sowie
- $\sigma_{T_0, \text{stat}} = 1,259 \text{ K}$ .

und damit endgültig

$$T_0 = -277,93 \pm 11,5174 \pm 1,259 \text{ K}$$

*Tabelle 1.2* stellt die Endergebnisse, inklusive der Abweichungen von den Literaturwerten sowie ob die Abweichungen im Rahmen der Fehlerrechnung liegen abschließend dar:

Tabelle 1.2: Zusammenfassung der Ergebnisse

$\alpha_{\text{Messung}} \left(\frac{1}{\text{K}}\right)$	$\alpha_{\text{Literatur}} \left(\frac{1}{\text{K}}\right)$	Abweichung (%)	Im Rahmen der Fehlerrechnung
$3,598 \cdot 10^{-3}$	$3,661 \cdot 10^{-3}$	1,72	ja

$T_{0\text{Messung}} \text{ (K)}$	$T_{0\text{Literatur}} \text{ (K)}$	Abweichung (%)	Im Rahmen der Fehlerrechnung
-277,93	-273,15	1,75	ja

Das Fazit zur Bestimmung des absoluten Nullpunktes mit einem Jolly'schen Gasthermometer fällt absolut positiv aus. Das Gasthermometer erlaubt ohne größere Mühen eine recht exakte Bestimmung des absoluten Nullpunktes, wobei noch deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden könnten, wenn man die variierende Raumtemperatur entweder permanent messen und berücksichtigen würde oder sie konstant halten könnte. Außerdem war es sehr schwierig die Skala des Quecksilbermanometers abzulesen, wobei dieser Faktor in der Fehlerrechnung großzügig berücksichtigt ist.

## 2 Das Verhältnis der spezifischen Wärmen, $\kappa = \frac{c_p}{c_V}$ für Luft

### 2.1 Methode von Clement-Desormes

Es soll der Adiabatenexponent der Luft mit der Methode von Clement-Desormes bestimmt werden. Dazu werden die 4 Schritte, wie in der Vorbereitung erklärt, durchgeführt. Um den statistischen Fehler zu minimieren wurde dieser Vorgang dreimal durchgeführt. Es wurde zunächst mit dem Blasebalg (3-4 maliges Pumpen) ein Überdruck im Rezipienten erzeugt. Durch Drehen des Dreiwegehahns wurde der Druck auf das U-Rohr-Manometer geleitet. Die Säule verschob sich aufgrund des Drucks und die Füllstände beider Rohrschenkel wurden notiert. Dann wurde das Ventil oben am Rezipienten geöffnet, damit die Luft expandieren konnte. Nachdem der Druckausgleich erfolgt ist wurde das Ventil schnellstmöglich geschlossen, damit eine adiabatische Zustandsänderung angenommen werden kann. Nun wurde einige Minuten gewartet, bis sich die durch die Expansion abgekühlte Luft im Rezipienten wieder auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Da das Volumen durch das verschlossene Ventil konstant gehalten wird erfolgt ein isochorer Druckanstieg. Durch erneutes Messen der beiden Füllstände wird der Druckanstieg über die Höhendifferenz  $\Delta h$  bestimmt. In der Vorbereitung wurde die Formel für den Adiabatenexponenten hergeleitet. Da jedoch kein Quecksilber sondern Öl in dem Barometer verwendet wurde, kann nicht mehr so einfach über den Höhenunterschied auf den Druck, mittels  $1 \text{ mm} = 1 \text{ Torr}$ , geschlossen werden. Dies ist jedoch nicht notwendig, da bei der Berechnung des Adiabatenexponenten die Dichte  $\rho_{\text{oel}}$  des Öls und der Ortsfaktor  $g$  gekürzt werden können:

$$\kappa = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2} = \frac{\Delta h_1 \cdot \rho_{\text{oel}} \cdot g}{(\Delta h_1 - \Delta h_2) \cdot \rho_{\text{oel}} \cdot g} = \frac{\Delta h_1}{\Delta h_1 - \Delta h_2}$$

Der systematische Fehler auf die Größe  $\kappa$  ermittelt sich mit  $\Delta h_{1,f} = \Delta h_{2,f} = 0,2 \text{ cm}$ :

$$\Delta \kappa_{\text{sys}} = \left| \frac{\partial \kappa}{\partial h_1} \right| \cdot \Delta h_{1,f} + \left| \frac{\partial \kappa}{\partial h_2} \right| \cdot \Delta h_{2,f} = \left| \frac{-\Delta h_2}{(\Delta h_1 - \Delta h_2)^2} \right| \cdot \Delta h_{1,f} + \left| \frac{\Delta h_1}{(\Delta h_1 - \Delta h_2)^2} \right| \cdot \Delta h_{2,f}$$

Tabelle 2.1

Messung	$\Delta h_1$ in cm	$\Delta h_2$ in cm	$\kappa \pm \Delta \kappa_{\text{sys}}$
1	$19,6 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$1,31 \pm 0,022$
2	$18 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$1,34 \pm 0,025$
3	$18,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$	$1,31 \pm 0,023$
	Mittelwert		$1,32 \pm 0,023$

Der statistische Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung  $\sigma$  der drei Messergebnisse

für  $\kappa$ . Es ergibt sich der Wert:  $\sigma = 0,019$ . Damit folgt für den experimentell ermittelten Adiabatenexponenten:

$$\kappa = 1,32 \pm 0,023 \pm 0,019$$

Verglichen mit dem Literaturwert von 1,40, ist das experimentelle Ergebnis mit einer Abweichung von 5,7% etwas zu gering und kommt trotz des Fehlerbereichs nicht an den Literaturwert heran. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung könnte das Ventil zum Entlüften des Rezipienten sein, welches die Luft verzögert über 3-4 Sekunden entweichen ließ. Würde die Luft schlagartiger entweichen, so könnte das experimentelle Ergebnis durchaus besser sein.

Um die Einflüsse des Ventils auf die Messung zu untersuchen wurden auch Vergleichsmessungen durchgeführt. Dabei wurde gezielt (i) das Entweichen der Luft stark verzögert, (ii) das Schließen des Ventils nach Druckausgleich verzögert und (iii) beide Varianten kombiniert angewandt. Jede Messung wurde nur einmal durchgeführt, da die Werte nur demonstrieren sollen, dass der Kreisprozess (/die relevanten Kreisprozessschritte) bei langsam ablaufenden Zustandsänderungen nicht mehr adiabatisch ist. Deshalb sei hier auf eine Fehlerrechnung verzichtet. Die Werte sind in *Tab. 2.2* dargestellt.

Tabelle 2.2

Messung	$\Delta h_1$ in cm	$\Delta h_2$ in cm	$\kappa \pm \Delta\kappa_{\text{sys}}$
i	$14,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,11 \pm 0,018$
ii	$11,2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$1,22 \pm 0,031$
iii	$15,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$1,06 \pm 0,015$

Man sieht, dass allein das langsame Entweichen der Luft (i) zu einem schlechten Wert  $\kappa = 1,11$  mit hoher Abweichung 20,4% führt. Die Kombination aus beiden fehlerhaften Versuchsdurchführungen führt erwartungsgemäß zu einem noch schlechteren Wert  $\kappa = 1,06$  mit einer noch höheren Abweichung von 21,7%.

## 2.2 Methode von Rüchard

Eine andere Methode zur Bestimmung von  $\kappa$  ist die Methode von Rüchard. Wie in der Vorbereitung erklärt schwingt eine Kugel in einem Glasrohr gedämpft durch die Luftsäule unter der Kugel. Die Luftsäule unterhalb des Glasrohres ist mit dem festen Volumen eines Rezipienten verbunden. Dabei wurde zu 5 Schwingungsperioden die Zeitdauer gemessen. Es gilt die in der Vorbereitung hergeleitete Formel:

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

Die zur Berechnung verwendeten Größen sind in *Tabelle 2.3* dargestellt.

Der Fehler für die Kugelmasse beträgt 0,1%. Für den Druck im Rezipienten erfolgt die Addition des Umgebungsdrucks  $b = 100100$  Pa mit dem Schweredruck der Kugel. Das Messgerät hat einen Fehler von  $\pm 100$  Pa. Der Fehler bei der Berechnung des Schweredrucks, den die Kugel ausübt, wird vernachlässigt. Für die Berechnung der Querschnittfläche  $a$

ist der Durchmesser mit  $1,6 \text{ cm} \pm 0,5\%$  angegeben. Da der Fehler des Durchmessers quadratisch in die Fläche eingeht, folgt auf die Fläche ein Fehler von  $\pm 1\%$ . Das Volumen unter der Kugel im Rezipienten ist auf dem Aufgabenblatt mit  $V_0 = 10,58 \text{ dm}^3 \pm 0,3\%$  angegeben.

Tabelle 2.3

Größe	Wert	Fehler
$m$ (Kugel)	$16,68 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$	$\pm 0,01668 \text{ g}$
$p_0$ (Druck im Rez.)	$b + \frac{mg}{a} = 100914 \text{ Pa}$	$\pm 100 \text{ Pa}$
$a$ (Rohrquerschnitt)	$a = \frac{\pi}{4} d^2 = 2,011 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$\pm 2,011 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$
$V_0$ (Volumen unter Kugel)	$10,58 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$	$\pm 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$

Der systematische Fehler auf den Adiabatenexponenten berechnet sich mit den angegebenen Fehlergrenzen über:

$$\begin{aligned} \Delta\kappa_{\text{sys}} &= \left| \frac{\partial\kappa}{\partial T} \right| \cdot \Delta T + \left| \frac{\partial\kappa}{\partial m} \right| \cdot \Delta m + \left| \frac{\partial\kappa}{\partial V_0} \right| \cdot \Delta V_0 + \left| \frac{\partial\kappa}{\partial p_0} \right| \cdot \Delta p_0 + \left| \frac{\partial\kappa}{\partial a} \right| \cdot \Delta a \\ &= \kappa \cdot \left( \frac{2}{T} \cdot \Delta T + \frac{1}{m} \cdot \Delta m + \frac{1}{V_0} \cdot \Delta V_0 + \frac{1}{p_0} \cdot \Delta p_0 + \frac{2}{a} \cdot \Delta a \right) \end{aligned}$$

Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.4

Zeitdauer(5 Perioden) (s)	Periodendauer $T$ (s)	$\kappa \pm \Delta\kappa_{\text{sys}}$
$5,66 \pm 0,5$	$1,132 \pm 0,1$	$1,333 \pm 0,269$
$5,82 \pm 0,5$	$1,164 \pm 0,1$	$1,260 \pm 0,248$
$6,26 \pm 0,5$	$1,252 \pm 0,1$	$1,089 \pm 0,201$
$5,69 \pm 0,5$	$1,138 \pm 0,1$	$1,319 \pm 0,265$
$5,99 \pm 0,5$	$1,198 \pm 0,1$	$1,190 \pm 0,228$
	Mittelwert	$1,238 \pm 0,242$

Der statistische Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung für die 5 Werte und beträgt 0,1004. Damit ergibt sich der experimentell ermittelte Adiabatenexponente:

$$\kappa = 1,238 \pm 0,242 \pm 0,1004$$

Dieser Wert ist mit einer Abweichung von  $11,57\%$  etwas schlechter als der Wert, der mit der Methode von Clement-Desormes, bestimmt wurde. Man sieht, dass der Wert aber durch den relativ großen statistischen Fehler einigermaßen in die Nähe des Literaturwerts kommt. Der statistische Fehler ist relativ groß, da die Zeitdauer nur für eine experimentell bedingte, geringe Anzahl an Perioden gemessen wurde. Würde man mehrere Perioden messen können, so würde das Ergebnis wahrscheinlich um einiges besser ausfallen.

### 3 Dampfdruckkurve von n-Hexan

Die Dampfdruckkurve von n-Hexan wurde mit einer Versuchsapparatur gemäß der Vorbereitung durchgeführt. Zunächst wurde der Rezipient mit einem Becherglas, in dem sich Eiswasser befand, welches den Rezipienten gerade umschloss auf  $t = 0^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und mit Hilfe eines Fernrohres der Quecksilberstand im U-Manometer einmalig an beiden Seiten abgelesen. Die Temperatur des Wassers wurde mit einem Thermometer kontrolliert. Während das Wasser durch Zugeben von heißem Wasser und unter ständigem Rühren zunehmend auf Zimmertemperatur erwärmt wurde, wurde der Flüssigkeitsstand nur am rechten Schenkel des Manometers abgelesen und der Höhenunterschied  $\Delta h$  aus Differenzrechnungen ermittelt. Die Ergebnisse sind (bereits in hPa umgerechnet) in *Tabelle 3.1* dargestellt:

Tabelle 3.1: Messergebnisse zur Dampfdruckkurve von n-Hexan

Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta p$ (hPa)
0	75,94
2,7	83,39
4	88,98
6	100,68
8	110,52
9,9	134,73
12,7	135,53
14	143,77
16	154,95
18	166,65
20	194,58
22	195,38

Die Werte zu  $t = 9,9^\circ\text{C}$ , sowie zu  $t = 20^\circ\text{C}$  sind offensichtlich nicht korrekt (vgl. *Abbildung 3.1*). Dies könnte auf Grund mangelhaften Rührens oder einer fehlerhaften Temperaturmessung zu Stande gekommen sein. Da die Wahrscheinlichkeit relativ hoch ist, dass sie durch fehlerhaftes Messen erklärbar sind wurden sie bei den weiteren Berechnungen vernachlässigt.

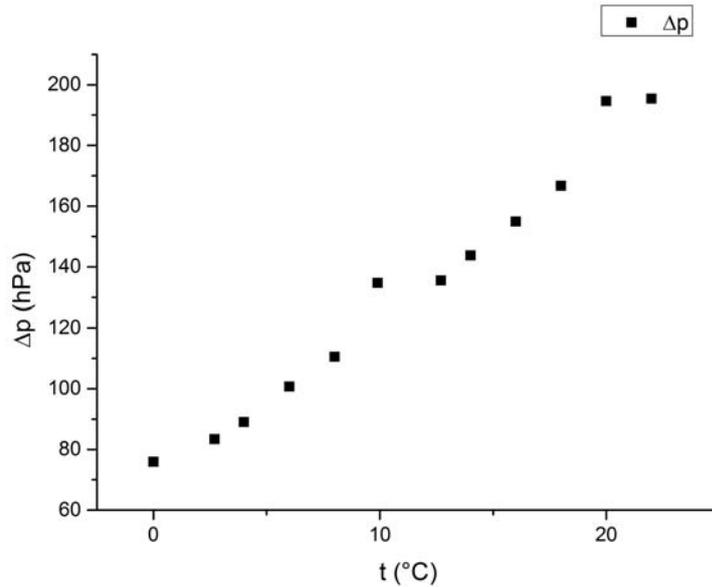


Abbildung 3.1: Dampfdruckkurve  $\Delta p$  über  $T$  von n-Hexan

Für die Verdampfungsenthalpie gilt gemäß der Vorbereitung folgender (linearer) Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{1}{T_R} \cdot H_V + C.$$

Zur Ermittlung der Verdampfungsenthalpie ist also der  $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$  über  $\frac{1}{T_R}$  aufzutragen. Da die Wahl von  $p_0$  lediglich eine Verschiebung in y-Richtung bewirkt, kann diese beliebig getroffen werden (hier  $p_0 = 1$ ). Ein Schaubild inklusive linearer Regression findet sich in *Abbildung 3.2*.

Da  $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$  eine dimensionslose Größe ist und  $\left[\frac{1}{T_R}\right] = \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  gilt, kann die Verdampfungsenthalpie  $H_V$  von n-Hexan als Steigung der Geraden mit  $[H_V] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu:

$$H_V = 29519,98 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 29,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

abgelesen werden. Die Abweichung zum Literaturwert  $H_V = 28,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  beträgt dabei etwa 2,3%, was einen überraschend guten Wert darstellt.

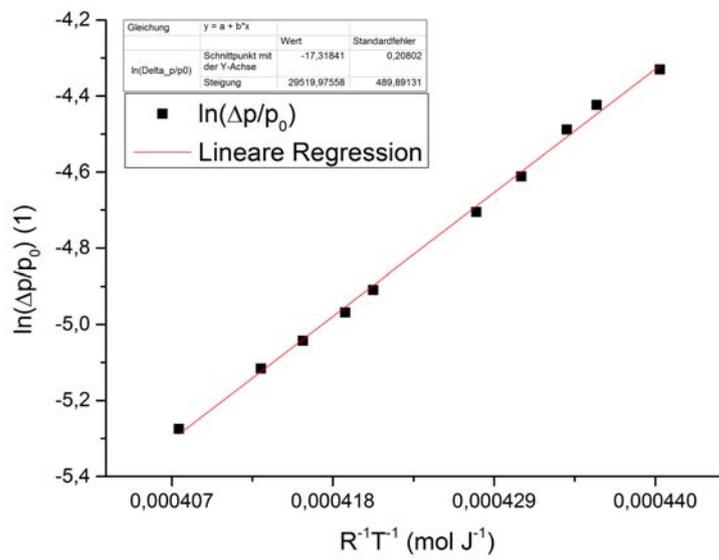


Abbildung 3.2:  $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$  über  $\frac{1}{TR}$