

Dieser Versuch soll zur Beschäftigung mit der Wärmelehre anregen. Insbesondere bei Gasen sind die drei Größen Temperatur, Druck und Volumen voneinander abhängige Veränderliche. Experimentell kann man erreichen, daß eine dieser drei Zustandsgrößen konstant bleibt während man die Abhängigkeit der beiden anderen voneinander untersucht. In der ersten Aufgabe soll auf diese Weise der Definition des Temperaturnullpunktes nachgegangen werden.

Die zweite Aufgabe verdeutlicht den Unterschied zwischen adiabatischen- und Gleichgewichts- Zustandsänderungen. Der experimentelle Eingriff ist gering: Ein leichter Überdruck, gefolgt von einer adiabatischen Expansion; danach kann man beobachten, wie das System in seinem Gleichgewichtsbestreben einen Druck aufbaut.

Die schwingende Stahlkugel auf einem Luftpolster im dritten Versuchsteil ist nicht nur ästhetisch sehr schön – sie erlaubt auch wegen der adiabatischen Kompression und Expansion die Bestimmung des Adiabatenexponenten von Luft.

Der vierte Versuchsteil führt noch einen Schritt weiter und beschäftigt sich mit Phasenübergängen. Beschlagene Glasscheiben in der Dusche oder Tautropfen am herbstlichen Morgen sind alltägliche Beispiele für Phasenübergänge von Wasser. Hier soll die Dampfdruckkurve von n-Hexan quantitativ bestimmt werden.

Hinweis: Alle Apparaturen sind aus Glas. Bitte gehen Sie sehr behutsam damit um. Das Gasthermometer ist eine Spezialanfertigung des Glasbläfers, ebenso das Manometer im zweiten Versuchsteil sowie die Apparatur für die Dampfdruckkurve. Die Schwingungsröhre im dritten Teil ist kein einfaches Glasrohr sondern ein sehr teures Präzisionsinstrument, das nicht leicht zu beschaffen ist.

Zu Aufgabe 1 (Gasthermometer):

Die Temperaturmessung mit dem Gasthermometer beruht auf der thermischen Zustandsgleichung:

$$p = f(V, T) \quad (1)$$

wobei p der Gasdruck, T die absolute Temperatur (in Kelvin) und V das Volumen ist.

Das Gasthermometer wird fast ausschließlich nach dem Prinzip der Druckmessung bei konstantem Volumen angewendet. Mit konstantem Volumen V wächst der Druck p eines idealen Gases proportional mit der Temperatur:

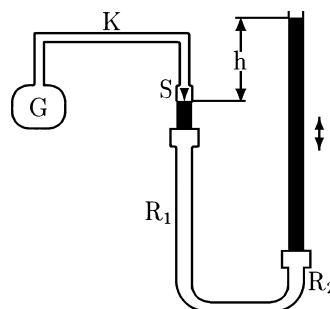
$$p = p_0 \cdot (1 + \alpha t) \quad (2)$$

Die Konstante α wird Spannungskoeffizient genannt und ist numerisch gleich dem Volumenausdehnungskoeffizient des Gases. p_0 ist der Druck bei 0°C .

Gleichung (2) erweist sich als zweckmäßige Definition der Temperatur und der Temperaturskala. Aus ihr folgt, daß der Gasdruck p bei einer Temperatur von

$$t = -1/\alpha \quad (3)$$

verschwindet. Diese Temperatur wird **absoluter Nullpunkt** genannt.



Das aufgebaute Gasthermometer besteht aus einem mit getrockneter Luft gefüllten Gefäß G , das über eine Kapillare K mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist. Das Manometer hat zwei Schenkel R_1 und R_2 . R_2 läßt sich vertikal verschieben, damit die Quecksilberkuppe in R_1 immer auf die Marke S (Glasspitze) eingestellt werden kann. Dadurch ist gewährleistet, daß das Volumen V immer konstant ist.

Der Höhenunterschied h der Quecksilberkuppen wird mit einem Fernrohr, das präzise in der Höhe verstellbar ist, bestimmt. Die Temperatur des Gefäßes G wird mittels eines Wasserbads (Eiswasser / Heizpilz) variiert. Der Druck des in G eingeschlossenen Gases (Luft) wird am Gefrierpunkt und am Siedepunkt t_s des Wassers gemessen. Somit folgt aus Gleichung (2):

$$\alpha_1 = \frac{p_{t_s} - p_0}{p_0 \cdot t_s} \quad (4)$$

Beachten sie, daß t_s vom barometrischen Druck abhängt.

Der aus Gleichung (4) bestimmte Wert für α ist nicht exakt. Folgendes wurde bisher nicht beachtet:

- (a) die thermische Ausdehnung des Gefäßes G ;
- (b) das verwendete Gas (Luft) ist kein ideales Gas;
- (c) elastische Volumenänderung bei verschiedenen Drücken;
- (d) ein Teil des Gases (außerhalb von G) besitzt Raumtemperatur

Die Einflüsse (b), (c) und (d) sind bei diesem Versuch so klein, daß sie vernachlässigt werden können. Sie müssen jedoch den Einfluss (a) berücksichtigen, und erhalten somit den korrigierten Wert:

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{p_{t_s}}{p_0} \cdot \gamma \quad (5)$$

γ ist der kubische Ausdehnungskoeffizient von Glas ($\gamma = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$).

zur Durchführung:

Schieben Sie das Becherglas ganz vorsichtig von unten her so hoch wie möglich über das Kugelgefäß G . Füllen Sie es dann so mit einem Gemisch aus fein zerstoßenem Eis und Wasser, daß die Kugel ganz bedeckt ist. Rühren Sie die Mischung vorsichtig durch. Nach circa fünfzehn Minuten hat die Luft in G die Temperatur von 0°C angenommen. Stellen Sie das Gasvolumen ein, indem Sie R_2 langsam so weit verschieben, daß die Quecksilberkuppe in R_1 die Spitze S gerade berührt. Aus der Höhendifferenz h der beiden Quecksilberkuppen können Sie den Druck p_0 bestimmen, unter dem die Luft in G steht. Beachten Sie dabei, daß auf die Quecksilberkuppe in R_2 noch der äußere Luftdruck wirkt. Ein Präzisionsbarometer zur Messung des Luftdruckes steht im Praktikumsraum zur Verfügung.

Dann wird das Wasserbad auf Siedetemperatur gebracht. Dazu schalten Sie die Heizhaube stufenweise (mit etwa drei Minuten Abstand) auf die Stellungen I, II bzw. III. Achten Sie auch beim Heizen darauf, daß G immer ganz mit Wasser bedeckt ist! Bevor Sie p_{T_s} bestimmen, muß das Wasser einige Minuten lang sieden.

Die Siedetemperatur für den momentanen Barometerdruck läßt sich aus dem ausliegenden Diagramm entnehmen. Ermitteln Sie, um wieviel (Prozent) α von α_1 abweicht, um ein Gefühl für den Einfluss der Wärmeausdehnung zu bekommen.

Zu Aufgabe 2 (Adiabatexponent κ von Luft; Methode nach Clément-Desormes):

Als Adiabatexponent κ eines Gases bezeichnet man das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten C_p/C_v . **Zustandsänderungen** von Gasen, die ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ($\Delta Q = 0$) stattfinden, heißen **adiabatisch** und können mit den Poisson'schen Zustandsgleichungen

$$p_1 \cdot V_1^\kappa = p_2 \cdot V_2^\kappa \quad \text{und} \quad T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_2^{\kappa-1} \quad (6a) \text{ und } (6b)$$

beschrieben werden. Das von Clément-Desormes zur Bestimmung von κ der Luft entwickelte Verfahren erfolgt in 4 Schritten (siehe Walcher):

1. Mit dem Handgebläse wird in einer Flasche (Volumen= V_0) ein Überdruck $p = p_0 + \Delta p_1$ erzeugt. Nach dem Temperatúrausgleich ($T = T_0$) befindet sich das Gas im Zustand:

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

2. Man entfernt kurzzeitig den Gummistopfen aus der Flasche, dabei erfolgt ein nahezu adiabatischer Druckausgleich mit der Außenluft, wobei sich die Flaschenluft abkühlt. Das Gas befindet sich kurzzeitig im Zustand:

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

3. Unmittelbar nach dem Schließen des Gummistopfens befindet sich das Gas im Zustand:

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

4. Nach einigen (~ 10 s) Sekunden stellt sich infolge isochorer Erwärmung auf T_0 erneut ein Überdruck ein. Der Zustand des Gases ist dann:

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

Für die im 2. Schritt erfolgende adiabatische Zustandsänderung lauten Formeln (6a+b):

$$(p_0 + \Delta p_1) \cdot V_0^\kappa = p_0 \cdot (V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (7a)$$

$$T_0 \cdot V_0^{(\kappa-1)} = (T_0 - \Delta T) \cdot (V_0 + \Delta V)^{(\kappa-1)} \quad (7b)$$

Für kleine Volumenänderungen $\Delta V \ll V_0$ gilt die Näherung $(V_0 + \Delta V)^\beta \approx V_0^\beta (1 + \beta \frac{\Delta V}{V_0})$ woraus folgt:

$$\frac{\Delta p_1}{p_0} = \kappa \frac{\Delta V}{V_0} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta T}{T_0 - \Delta T} = (\kappa - 1) \frac{\Delta V}{V_0} \quad (8a) \text{ und } (8b)$$

Kombiniert man (8a+b) und unter Verwendung von $T_0 - \Delta T \approx T_0$ erhält man: $\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{(\kappa - 1)}{\kappa} \frac{\Delta p_1}{p_0}$

Für die im 4. Schritt stattfindende **isochore** Zustandsänderung $T_0 - \Delta T \rightarrow T_0$; $p_0 \rightarrow p_2$ folgt aus dem idealen Gasgesetz:

$$\frac{T_0 - \Delta T}{p_0} = \frac{T_0}{p_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p_0}{p_2} = 1 - \frac{\Delta T}{T_0} \quad (9)$$

Sind h_1 und h_2 die zu p_1 und p_2 gehörigen Höhendifferenzen der Flüssigkeitskuppen des Manometers und p_0 der Außenluftdruck, so gilt

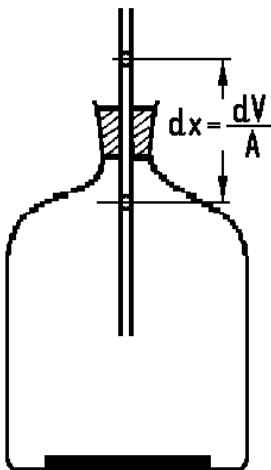
$$p_1 = p_0 + \rho \cdot g \cdot h_1 \\ p_2 = p_0 + \rho \cdot g \cdot h_2$$

Damit folgt unter Berücksichtigung der Beziehung $\Delta p_2 \ll p_0$:

$$\kappa = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \quad (10)$$

als Bestimmungsgleichung für den Adiabatenexponenten.

Zu Aufgabe 3 (Adiabatenexponent κ von Luft; Methode nach Rüchardt):



Die auf dem Luftpolster einer Glasflasche schwingende Kugel bewirkt eine nahezu adiabatische periodische Kompression bzw. Expansion der im Gefäß eingeschlossenen Luft. Gemäß der adiabatischen Zustandsgleichung

$$p \cdot V^\kappa = const. \quad (11)$$

besteht zwischen einer Druckänderung dp und der damit einhergehenden Volumenänderung dV der Zusammenhang:

$$\frac{dp}{dV} = -const \cdot \kappa V^{-\kappa-1} = -\kappa \frac{1}{V} \cdot \frac{const}{V^\kappa} = -\kappa \frac{p}{V}$$

$$dp = -\kappa \cdot p \cdot \frac{dV}{V} \quad (12)$$

Wird (12) mit dem Rohrrinnenquerschnitt A multipliziert, so erhält man wegen $A \cdot dp = dF$ und $dV = A \cdot dx$ (vgl. Abb.)

$$dF = -\kappa \frac{p}{V} A^2 \cdot dx.$$

Das ist ein lineares Kraftgesetz

$$dF = -D \cdot dx$$

mit der Richtgröße $D = \kappa \cdot \frac{p}{V} \cdot A^2$. Damit folgt aus $T = 2\pi \sqrt{m/D}$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m \cdot V}{\kappa \cdot p \cdot A^2}}$$

und daraus die Bestimmungsgleichung für den Adiabatenexponenten

$$\kappa = \left(\frac{2\pi}{T} \right)^2 \frac{m}{A^2} \cdot \frac{V}{p} \quad (13)$$

T = Schwingungsdauer der Kugel,

m = Masse der Kugel,

A = Rohrrinnenquerschnitt,

V = Luftvolumen, das von der auf dem Luftpolster der Flasche ruhenden Kugel eingeschlossen wird;

p = Luftdruck in der Flasche, wenn die Kugel auf dem Luftpolster der Flasche ruht.

zur Durchführung:

Die Stahlkugel schwingt in einem Glasrohr, dessen Innendurchmesser auf den Kugeldurchmesser genau abgestimmt ist. Kugel und Präzisionsrohr sind daher mit größter Sorgfalt zu behandeln! Das Rohr muss möglichst genau senkrecht stehen!

1. Kugel und Rohrrinnenfläche werden mit einem Lederlappen sorgfältig gereinigt. Kugel niemals mit den Fingern berühren. Sollte das versehentlich geschehen, so muss man sie anschließend mit dem Lederlappen putzen.

2. Das Rohr ist so einzusetzen, daß der durchbohrte Stopfen möglichst luftdicht abschließt. Aus dem Lederlappen lässt man die Kugel behutsam in das Rohr gleiten und bestimmt aus mindestens 5 Schwingungen die Schwingungsdauer T . Dieser Vorgang ist mehrfach zu wiederholen. Um die Kugel nach Beendigung einer Meßreihe aus dem Rohr zu entnehmen, kippt man die Flasche - so lange die Kugel sich noch in der Schwingungsröhre befindet - vorsichtig um und lässt die Kugel in die Plastikschaale gleiten.

3.2 Alternative: Schwingungen eines Glaskolbens

Dieser (zu Rüchardt alternative) Versuch entspricht demselben Prinzip wie oben: statt einer leichten Metallkugel, die auf einem großen Volumen schwingt, wird hier ein relativ schwerer Glaskolben auf einem kleinen Gasvolumen zu Schwingungen angeregt. Die Formeln für die Schwingungsdauer T und κ sind demnach die gleichen. Es gibt ein paar Besonderheiten im Vergleich zum Rüchardt-Versuchsaufbau:

Die Schwingungsfrequenz ist deutlich höher. Daher muss die Schwingung elektronisch erfasst werden.

Ein am Kolben befestigter mitschwingender Magnet erzeugt in einer Spule eine Induktionsspannung deren Schwingungsfrequenz von einem Frequenzzähler angezeigt wird. Der Messvorgang wird dadurch deutlich vereinfacht.

Ausserdem ist es nun sehr einfach, das Grundvolumen im Kolbenprober zu verändern. Die Spule muss dann entsprechend verschoben werden. Daher kann (und muss) κ aus einer Messreihe V versus T^2 als Linearfit bestimmt werden:

$$V = \kappa \cdot \frac{A^2 p}{4\pi^2 m} \cdot T^2$$

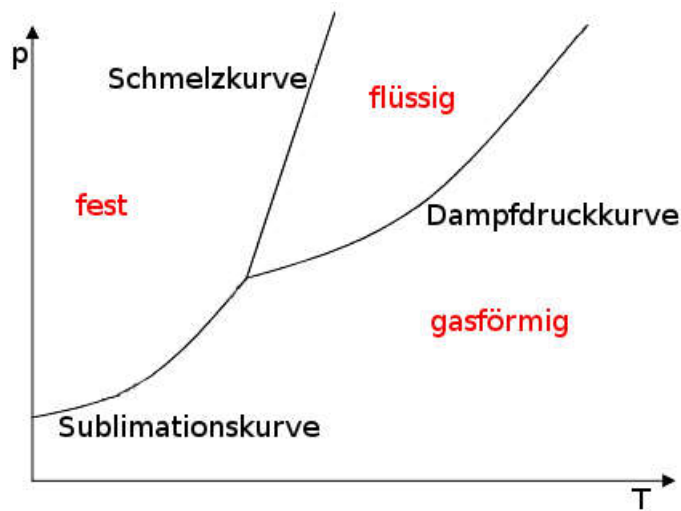
A, m = Querschnittsfläche bzw. Masse des Kolbens incl. Magnet

V = gewähltes Ruhévolumen im Kolbenprober

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die einfache Möglichkeit, die Gasart zu wechseln. Dadurch lässt sich die Formel $\kappa = (f+2) / f$ überprüfen. Für Edelgase gilt $f=3$; Luft hat $f=5$ und für CO_2 ist $f=7$.

Beachten Sie für die Fehlerbetrachtung, dass der aufgeklebte Magnet Volumen wegnimmt; andererseits stellt die Zuleitung bis zum Verschluss ein „schädliches Volumen“ dar.

Zu Aufgabe 4 (Dampfdruckkurve von n-Hexan):



Phasendiagramm (allgemein)

Für eine gegebene Temperatur T gibt es jeweils nur einen bestimmten Druck p, bei dem zwischen zwei Phasen eines Stoffes - in einem abgeschlossenen Volumen - thermodynamisches Gleichgewicht besteht.

Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen allen drei Phasen eines Stoffes existiert nur an einem einzigen Punkt im p-T - Diagramm; diesen Punkt nennt man den Tripelpunkt. Bei diesem Versuch beobachten Sie das Phasenpaar Flüssigkeit - Gas. Das dazugehörige Diagramm $p = p(T)$ heißt Dampfdruckkurve. Die quantitative Diskussion des CARNOTSchen Kreisprozesses mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik liefert die Beziehung:

$$- \frac{dW}{dT} = \frac{Q}{T} \tag{14}$$

aus der mit $dW = (V_{Fl} - V_D)dp$ die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung folgt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_D - V_{Fl})} \tag{15}$$

Wenn V_{Fl} das Volumen von einem Mol Flüssigkeit ist, das bei der Temperatur T in das Dampfvolumen V_D übergeführt wird, dann wäre Q die dazu erforderliche molare Verdampfungswärme q_v . Da $V_{Fl} \ll V_D$ kann V_{Fl} gegenüber V_D vernachlässigt werden. Betrachtet man den Dampf als ideales Gas, d.h.: $V_D = \frac{RT}{p}$, so

lautet Gleichung (15):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_v}{R} \frac{p}{T^2} \tag{16}$$

Löst man die Differentialgleichung (16), so erhält man folgende Formel:

$$p = p_0 e^{-\frac{q_v}{R} \frac{1}{T}} \tag{17}$$

zur Durchführung:

In einem luftleeren Glaskolben befindet sich nur die Flüssigkeit und ihr Dampf. Der Dampfdruck wird mit einem Quecksilbermanometer gemessen, dessen Stand mit einem Fernrohr abgelesen wird. Der Kolben taucht in ein Temperaturbad, dessen Temperatur so langsam verändert werden muss, dass die Flüssigkeit und der Dampf immer im Gleichgewicht sind.

Stellen Sie das Fernrohrkular auf das Fadenkreuz ein. Während der Messung darf am Fernrohr selbst nichts mehr verändert werden. Zur Messung des Dampfdruckes bei Raumtemperatur visieren Sie die beiden Quecksilberkuppen nacheinander an und lesen die jeweilige Höhendifferenz an der Kathometerskala ab. Die Scharfeinstellung auf die Kuppen müssen Sie durch Verschieben des ganzen Gestells erreichen. Für die weiteren Druckmessungen visieren Sie nur noch eine der beiden Kuppen an.

Achten Sie darauf, daß zu Beginn des Experiments keine Flüssigkeit außerhalb des Temperaturbades niedergeschlagen ist. Rühren Sie während des Versuches das ganze Bad langsam um.

Nehmen Sie zunächst die Dampfdruckkurve bei langsam sinkender Temperatur auf (Eisstückchen ins Temperaturbad geben). Nehmen Sie dann die Dampfdruckkurve bei langsam steigender Temperatur auf (destilliertes Wasser zugießen).

Die gefundenen Messwerte sind auf einfachlogarithmischem Papier oder nach Linearisierung auf Millimeterpapier aufzutragen. Aus Gleichung (17) ist q_v zu ermitteln. Wenn Sie für beide Meßreihen ungefähr die gleiche molare Verdampfungswärme erhalten haben, können Sie davon ausgehen, daß zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf bei Ihrer Messung Gleichgewicht geherrscht hat.

Version: Feb 15