

Versuchsauswertung P2-41: Ideales und reales Gas

Kathrin Ender, Michael Walz
Gruppe 10

7. Mai 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Jollysches Gasthermometer	2
1.1	Bestimmung des Spannungskoeffizienten	2
1.2	Bestimmung des absoluten Temperaturnullpunktes	3
2	Messung des Verhältnis der spezifischen Wärmen $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$	3
2.1	Methode nach Clement-Desormes	4
2.1.1	Versuchsdurchführung	4
2.3	Methode von Rüchardt	5
3	Dampfdruckkurve von n-Hexan	6

1 Jollysches Gasthermometer

Durch Messung mit dem Jollyschen Gasthermometer sollte in diesem Versuch der Spannungskoeffizient und der absolute Temperaturnullpunkt bestimmt werden. Dazu maßen wir zunächst die Höhe der Quecksilbersäule im linken Schenkel des Gasthermometers bei Zimmertemperatur um aus der Differenz zu den Höhen bei 0°C bzw. bei Siedetemperatur den dort herrschenden Druck bestimmen zu können. Der linke bewegliche Schenkel wurde dabei immer so eingestellt, dass das Quecksilber im rechten Schenkel den Dorn gerade berührte. Die Höhe der Quecksilbersäule bei 0°C und bei Siedetemperatur maßen wir je zweimal. Wir erhielten folgende Messwert:

Umgebungsdruck $b = 739,56$ torr, $\Delta p_1 = \text{Differenzdruck bei } 0^\circ\text{C}$, $\Delta p_2 = \text{Differenzdruck bei Siedetemperatur}$

	Δp_1 in torr	Δp_2 in torr
1.Messung	-69,3	83,3
2.Messung	-62,1	101,7

Die Siedetemperatur von Wasser beim gemessenen Umgebungsdruck erhält man aus der folgenden Formel:

$$\vartheta_b = 100 + 0,03687 \cdot (b - 760) - 0,000022 \cdot (b - 760)^2$$

Dies ist die Zahlenwertgleichung, die wir dem am Versuchsort vorhandenen Umrechnungsblatt von Luftdruck zu Siedetemperatur entnommen haben. Dabei ist der Druck b in torr und die Temperatur ϑ_b in $^\circ\text{C}$ anzugeben.

$$\Rightarrow \vartheta_b = 99,2^\circ\text{C}$$

1.1 Bestimmung des Spannungskoeffizienten

Mit diesen Messwerten kann nun der Spannungskoeffizient α bestimmt werden. Zunächst bestimmen wir α ohne Beachtung des Korrekturtermes, den man aufgrund des schädlichen Raumes und der Ausdehnung des Glasgefäßes einführt:

$$\alpha = \frac{\Delta p_2 - \Delta p_1}{\Delta p_1 + b} \cdot \frac{1}{\vartheta_b}$$

$$1.\text{Messung} \quad \alpha = 0,00230 \frac{1}{^\circ\text{C}}$$

$$2.\text{Messung} \quad \alpha = 0,00244 \frac{1}{^\circ\text{C}}$$

Diese Messwerte liegen weit entfernt vom erwarteten Wert $\alpha \approx 0,00366 \frac{1}{^\circ\text{C}}$. Es muss ein systematischer Fehler vorgelegen haben. Diese Vermutung legt auch schon die große Differenz zwischen den beiden Messwerten für den Druck bei Siedetemperatur nahe. Der Dampf im Thermometer hatte, obwohl wir dachten lange genug gewartet zu haben, vermutlich nur eine Temperatur zwischen $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Dies wurde mit unseren gemessenen Drücken und dem erwarteten Wert zusammenpassen. Im Folgenden werden daher neben den aus der Siedetemperatur errechneten Werten auch noch die Werte bei 70°C angegeben um eine Referenz zu haben. Die Werte bei 70°C sind auf keinen Fall als Versuchsergebnisse zu verstehen. Sie werden nur eingeführt, da die aus dem Versuch erhaltenen Werte aufgrund des systematischen Fehlers wenig aussagekräftig sind. Für den Spannungskoeffizienten würde sich dann aus der ersten Messung $\alpha_{70} = 0,00325 \frac{1}{^\circ\text{C}}$ und aus der zweiten $\alpha_{70} = 0,00345 \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ergeben.

Wie schon erwähnt wird üblicher Weise noch ein Korrekturterm eingeführt. Somit wird der so genannte schädliche Raum berücksichtigt, dh. der Raum in der Messapparatur, der

während der gesamten Messung Zimmertemperatur hat, und die thermisch bedingte Ausdehnung des Glasgefäßes. Der korrigierte Formel lautet:

$$\alpha = \frac{\Delta p_2 - \Delta p_1}{\Delta p_1 + b} \cdot \frac{1}{\vartheta_b} + \frac{\Delta p_2 + b}{\Delta p_1 + b} \cdot \left(\gamma + \frac{v}{V} \frac{1}{\vartheta_Z} \right)$$

$\gamma = 1,47 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases. $\vartheta_Z = 22^\circ\text{C}$ ist die Zimmertemperatur. v ist das schädliche Volumen. Und V ist das Volumen der Kugel.

$$\frac{v}{V} = \frac{55\text{cm} \cdot \pi \cdot (0,5\text{mm})^2}{4/3 \cdot \pi \cdot (3\text{cm})^3} \approx 0,0038$$

Die Kapillare, durch die das schädliche Volumen verursacht wird, haben wir mit dem Fernrohr vermessen. Der für die Kugel angenommene Radius ist nur ein geschätzter mittlerer Radius, da es sich in Wirklichkeit um einen Ellipsoid handelt. Setzt man dies ein so erhält man den korrigierten Spannungskoeffizienten:

	α^{korr} bei Siedetemperatur	α_{70}^{korr} bei 70°C
1.Messung	$0,00237 \frac{1}{^\circ\text{C}}$	$0,00332 \frac{1}{^\circ\text{C}}$
2.Messung	$0,00251 \frac{1}{^\circ\text{C}}$	$0,00352 \frac{1}{^\circ\text{C}}$

1.2 Bestimmung des absoluten Temperaturnullpunktes

Den absoluten Temperaturnullpunkt kann man aus dem Spannungskoeffizienten berechnen.

$$\vartheta_0 = -\frac{1}{\alpha}$$

So erhält man:

	ϑ_0 aus α	ϑ_0 aus α^{korr}	ϑ_0 aus α_{70}	ϑ_0 aus α_{70}^{korr}
1.Messung	$-434,7^\circ\text{C}$	$-421,9^\circ\text{C}$	$-307,7^\circ\text{C}$	$-301,2^\circ\text{C}$
2.Messung	$-409,8^\circ\text{C}$	$-398,4^\circ\text{C}$	$-289,9^\circ\text{C}$	$-284,1^\circ\text{C}$

Die so erhaltenen Werte weichen aus den unter 1.1 erläuterten Gründen weit vom tatsächlichen Wert $\vartheta_0 = -273,15^\circ\text{C}$ ab.

Eindeutige Schwachstelle des Versuches ist die Annahme, dass das Gas im Gasthermometer tatsächlich auf die Siedetemperatur des Wassers gebracht werden kann, bzw tatsächlich auf 0°C . Um das Experiment sicherer zu machen müsste eine zusätzliche Temperaturmessung im Inneren der Apparatur erfolgen.

2 Messung des Verhältnis der spezifischen Wärmen $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

In diesem Aufgabenteil soll das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p und c_v von Luft bestimmt werden.

Für ein ideales Gas kann man κ direkt aus den Freiheitsgraden f der Moleküle berechnen. Für zweiatomige Moleküle gilt dann:

$$f = \underbrace{3}_{\text{Translation}} + \underbrace{2}_{\text{Rotation}} = 5 \quad \kappa = \frac{f+2}{f} = 1,40$$

Zweiatomige Moleküle haben nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, da die Rotation um die Verbindungsachse nicht beiträgt. Da Luft zum größten Teil aus zweiatomigen Molekülen besteht, sollten man also für Luft einen Wert in dieser Größenordnung erwarten.

2.1 Methode nach Clement-Desormes

Bei diesem Versuch sollte der Druck über ein U-Rohr gemessen werden, dessen eines Ende mit dem Außendruck und dessen anderes Ende mit dem Luftvolumen des Gefäßes verbunden war. Unpraktischerweise befanden sich in dem U-Rohr zwei verschiedenen Ölsorten, sodass selbst dann, wenn auf beide Seite Raumdruck wirkte, die Säulen nicht unterschiedlich hoch waren. Im Gleichgewicht ergab sich links ein Säulenstand von 160 mm, und rechts von 126 mm. Die Phasengrenze lag dabei ungefähr in der Mitte des U-Rohrs. Bei Messungen verschoben sich die Ölsäulen derart, dass in einer Säule nun beide Ölsorten (von verschiedener Dichte) vorhanden waren, was die prinzipielle Funktionsweise des Geräts deutlich in Frage stellt.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das Gerät trotz der beschriebenen Probleme funktionierte und ein Überdruck wird immer als Mittelwert der beiden Abweichung vom oben genannten Säulenstand gemessen. Eine Diskussion möglicher weiterer Fehlerquellen wird angesichts des Fehlers der unterschiedlichen Dichten für unnötig gehalten.

2.1.1 Versuchsdurchführung

Gemäß der Vorbereitung erzeugten wir zuerst einen Überdruck p_1 im Behälter und warteten lange genug, um sicherzustellen, dass das Gas die Zimmertemperatur wieder angenommen hat¹. Anschließend ließen wir das Gas mit verschiedenen schnellen Ausströmzeiten² Δt aus dem Volumen strömen und maßen (nach entsprechender Wartezeit) den nun herrschenden Überdruck p_2 .

Bei unseren Messungen ergaben sich die folgenden Messwerte:

p_1 [mmÖs]	p_2 [mmÖs]	$\kappa = \frac{p_1}{p_1 - p_2}$	Δt
14	4	1,42	0
62	15	1,31	0
66	16	1,31	0
46	10	1,28	0
60	13	1,27	0
75	16	1,26	0
43	10	1,29	2
22	4	1,23	2
40	10	1,32	5
62	12	1,24	5
72	13	1,22	10
82	14	1,20	10

Die Drücke p_1 und p_2 sind in Millimeter Ölsäule (mmÖs) gemessen. Das prinzipiell Schöne an dem Versuch ist, dass durch die Auswertungsformel³ $\kappa = \frac{p_1}{p_1 - p_2}$ nur der Quotient von zwei Drücken berechnet werden muss, wobei die Einheit des Drucks damit vollkommen beliebig ist.

Eine Betrachtung der Werte vor der Mittelwertbildung ergibt, dass der in der Tabelle zu oberst stehenden Messwert stark von den anderen Werte bei instantanem Druckausgleich abweicht. Dies liegt evtl. daran, dass der Überdruck zu klein war, um korrekt zu messen.

¹Durch die Druckerhöhung wurde das Gas kurzzeitig erwärmt

² $\Delta t = 0$ bedeutet ein kurzes komplettes Öffnen des Ventils, sodass der Druck quasi instantan entweichen kann

³vgl. Vorbereitung

Vielleicht aber ist dies auch der einzige Wert, der überhaupt sinnvoll ist, weil hier noch nicht die Ölsäulengrenze die Seite im U-Rohr gewechselt hatte.

Auf jeden Fall ist bei diesem Wert etwas prinzipiell anderes passiert, als bei den anderen Werte mit $\Delta t = 0$, sodass für den Mittelwert nur die restlichen Werte benutzt werden:

$$\kappa_{\text{Mittelwert}} = 1,28$$

Die Mittelwerte für die Messungen mit $\Delta t \neq 0$ sind:

$$\kappa_{2s} = 1,26 \quad \kappa_{5s} = 1,28 \quad \kappa_{10s} = 1,21$$

Mann kann erkennen, dass der Druckausgleich bei 2s und 5s noch ausreichend adiabatisch war. Bei 10s bricht der berechnete Adiabatenexponent dann allerdings doch merklich ein. Eine adiabatische Prozessführung ist hierbei also nicht mehr gegeben.

2.3 Methode von Rüchardt

Wir verwendeten hier ein Gefäß mit Luft, das durch ein Glasrohr mit eingepasster Stahlkugel verschlossen ist. Nach intensiven Putzarbeiten am Rohr konnten wir bis zu 15 Schwingungen messen. Danach war die Schwingung zu weit abgeklungen, als dass man noch sinnvoll die Schwingungen hätte zählen können. Wir maßen die Zeit T_{ges} mit einer Stoppuhr und zählten die Anzahl der Schwingungen n und bestimmten anschließend den Mittelwert über die Schwingungsdauern $T = \frac{T_{\text{ges}}}{n}$. Damit ergab sich:

$$T = 1,145 \text{ s}$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes s_T ist sehr klein, womit statistische Fehler praktisch ausgeschlossen werden können.

$$s_T = \frac{1}{\sqrt{15}} \cdot \sqrt{\frac{1}{14} \sum_i (T_i - T)^2} = 0,0022 \text{ s}$$

Diese Formel ergibt sich nach dem Fehlerrechnungsskript⁴. Zitat: „Man beachte, dass sich infolge von Messwiederholungen die Messabweichung des Einzelereignisses nicht verändert (bis auf Schwankungen), die Genauigkeit vom Mittelwert aber mit \sqrt{n} sich verbessert.“

Den Außendruck bestimmten wir mit Hilfe eines Barometer. Damit ergibt auch der Druck p_0 im Glasgefäß:

$$p = 0,986 \text{ Bar} \quad \Rightarrow \quad p_0 = 0,986 \underbrace{\cdot 10^5 \text{ Pa}}_{\substack{\text{Umrechnung} \\ \text{von Bar zu Pa}}} + \underbrace{814 \text{ Pa}}_{\substack{\text{Druck durch Kugel-} \\ \text{gewicht (vgl. Vorbe-} \\ \text{reitung)}}} = 994,14 \text{ hPa}$$

Mit $V_0 = 10,581$, $A = \pi (8,0 \text{ mm})^2$ und $m = 16,68 \text{ g}$ ergibt sich aus der in der Vorbereitung hergeleiteten Formel für den Adiabatenexponenten κ :

$$\kappa = \frac{4\pi^2 \cdot m \cdot V_0}{T^2 \cdot A^2 \cdot p_0} = 1,322$$

Die Abweichung von 5,6% zum Theoriewert von 1,40 hat vermutlich mehrere Gründe:

⁴vgl. <http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~bluem/Fehleranalyse.pdf>: Formel (2) und (3)

- Vermutlich ist die Messungenauigkeit der verwendeten Größen (beispielsweise der Zeit) einfach zu groß. Der systematische Fehler der Zeitmessung liegt bei einigen Zehntelsekunden⁵. Bezogen auf eine Messung von ca. 10 s, ergibt das einen relativen Fehler von ca. 4%, der auch durch das Mitteln nicht verringert wird.

Durch Quadrieren der Zeit in der Endformel verdoppelt sich der Fehler noch⁶, sodass alleine die Zeit ca. 8% an Fehler in das Ergebnis mitbringt.

- Die Reibung beeinflusst bekanntlich die Periodendauer beim Harmonischen Oszillator. Es gilt:

$$\omega_{\text{gedämpft}} = \sqrt{\omega_{\text{ungedämpft}}^2 - \gamma^2}$$

Hierbei ist γ der Dämpfungskoeffizient. Pro Schwingung nimmt die Amplitude um $e^{-\gamma T}$ ab. Die Ungedämpfte Frequenz ist also größer als die gemessene und damit ist die wirklichen Periodendauer etwas kleiner, was den κ -Wert nochmals etwas größer werden ließe. Überschlagsrechnungen liefern allerdings, dass der Effekt unter 1% von κ liegt.

- Auch war das Gefäß nicht immer perfekt luftdicht. Dies führte beispielsweise dazu, dass die (bereits zur Ruhe gekommene) Kugel langsam, aber stetig, nach unten im Glasrohr rutschte. Bei einem ideal luftdichten Gefäß wäre dies nicht möglich.
- Andere Effekte der Luft machten sich evtl. bemerkbar, die nicht mit dem idealen Gasgesetz vereinbar sind. Als Beispiel sei hier Wasserdampf genannt, dessen Moleküle 3 Rotationsfreiheitsgrade besitzen und die auch bei Druckabfall kondensieren könnten und so das Ergebnis verfälschen würden.

3 Dampfdruckkurve von n-Hexan

Im Versuch sollte die Dampfdruckkurve von n-Hexan zwischen Zimmertemperatur und 0°C ab- und aufsteigend gemessen werden. Und dann durch Lineare Regression die Verdampfungswärme bestimmt werden. Das n-Hexan befindet sich in einem Gefäß, das direkt mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist und das man in ein Wasserbad einbringt um die gewünschten Temperaturen, bei welchen man den Druckmesswert nehmen möchte, zu erreichen. Zu Beginn unseres Versuches war ein Teil des Hexans auf der Manometerseite kondensiert. Dies beeinflusst natürlich die Druckmessung, da das Hexan durch sein Gewicht einen zusätzlichen Druck auf die Quecksilbersäule ausübt. Im Laufe des Versuches verdampfte die Hexansäule jedoch, so dass nur die ersten 4 Messwerte bedenklich sind. Diese wurden daher nicht zur Berechnung der Verdampfungswärme verwendet. Man könnte jedoch, da wir zu Beginn die Höhe der Hexansäule gemessen haben, die Messwerte entsprechend korrigieren. Der zusätzlich erzeugte Druck ergibt sich nämlich nur aus der Dichte von Hexan $\rho = 0,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und der Höhe der Hexansäule:

$$p_{\text{zusatz}} = \rho \cdot g \cdot h = 0,4856 \frac{\text{torr}}{\text{cm}} \cdot h \quad (h \text{ in cm})$$

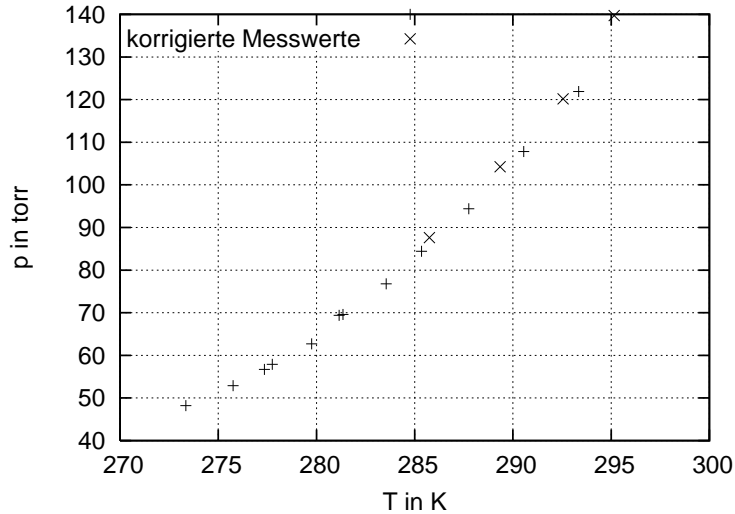
Der Druck wurde in torr umgerechnet, da 1mm Quecksilbersäule 1 torr entspricht. So erhält man die korrigierten Messwerte:

⁵durch die Reaktionszeit des Menschen

⁶„Bei Potenzen vervielfachen sich die relativen Fehler um den Exponenten“ vgl. Fehlerskript zum Praktikum

Temperatur in °C	p unkorrigiert in torr	Höhe der Hexansäule in cm	p korrigiert in torr
22	132,3	1,42	131,6
19,4	120,7	1,07	120,1
16,2	104,6	0,71	104,2
12,6	87,8	0,355	87,6

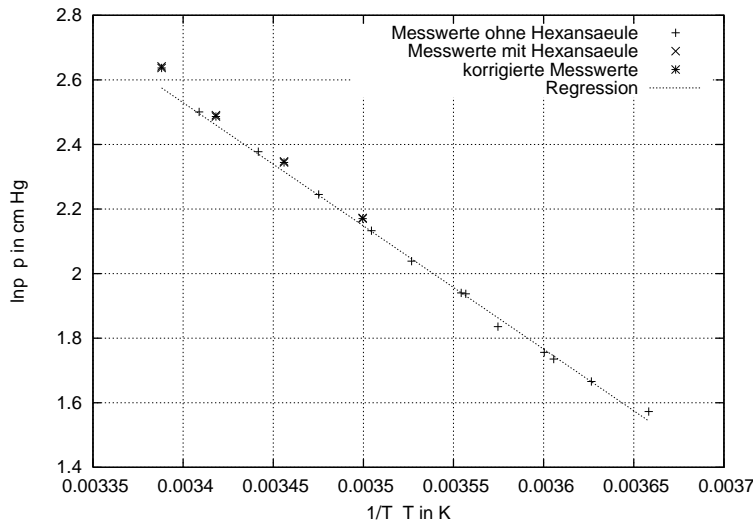
Aus diesen Werten erhält man folgende Dampfdruckkurve:



Trägt man $\ln p$ über $1/T$ auf so erhält man einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden kann die Verdampfungswärme berechnet werden.

$$m = -\frac{\Lambda}{R}$$

Für die Regression wurden nur die Messwerte verwendet, bei denen die Hexansäule schon vollständig verdampft war.



Regression:

$$f(x) = m \cdot x + b$$

$$m = -3817,52K \quad \sigma_m = 1,269\%$$

$$b = 15,5092 \quad \sigma_b = 1,454\%$$

Die Y-Auftragung von „ $\ln p$ p in cm Hg“ ist so zu verstehen, dass man entweder nur den Zahlenwert des Druckes (gemessen in cm Hg) in den Logarithmus einsetzt, oder mathematisch genauer, dass $\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ mit $p_0 = 1,0 \text{ cm Hg} = 10 \text{ mm Hg} = 10 \text{ torr}$ aufgetragen wird. Der genaue Wert für p_0 ist prinzipiell egal, da dadurch nur der Y-Achsenabschnitt b verändert wird. Dieser wird im Folgenden aber nicht mehr benötigt.

$$\Rightarrow \text{Verdampfungswärme} \quad \Lambda = 3817,52\text{K} \cdot 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \approx (31,7 \pm 0,4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Dieses Ergebnis passt gut zum Literaturwert $\Lambda = 30,1\text{kJ/mol}$ ⁷ und weicht nur 5,3% von diesem ab. Mögliche Fehlerquellen bei diesem Experiment:

- Messung muss im Gleichgewicht statt finden, dieses stellt sich allerdings erst nach einer gewissen Zeit ein. Man darf also nicht zu früh messen.
- Es ist nur die Temperatur im Wasserbad um die Apparatur herum messbar. Im Inneren des Gefäßes könnte eine leicht verschiedene Temperatur herrschen.
- Die Temperatur muss für eine gewisse Zeit konstant gehalten werden, was nur durch Hinzufügen von Eis bzw. warmen Wasser nicht einfach ist.
- In unserm Fall war das im Manometer kondensierte Hexan noch eine weitere Fehlerquelle.

⁷Physikalische Chemie: Auflage v. 4 von Peter W. Atkins und Julio de Paula