

Versuch Nr. 12: Gasthermometer

1. Ziel des Versuchs

In diesem Versuch soll die Temperaturmessung durch Druckmessung erlernt werden. Außerdem soll der absolute Nullpunkt des Thermometers bestimmt werden.

2. Theorie

In der Thermodynamik ist die Temperatur eine Zustandsgröße. Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden, haben die gleiche Temperatur. Dies ist die Grundlage für jegliche Temperaturmessung. Auf diese Weise kann man ein System, welches auf eine Temperaturänderung in einer bekannten Weise reagiert mit einem zu messenden System in thermischen Kontakt bringen und so dessen Temperatur ermitteln.

Neben den Gasthermometern gibt es unter anderem auch die weit verbreiteten Flüssigkeitsthermometer oder auch die elektrischen Kondensator-Thermometer.

Um eine Temperatur als Zahlenwert angeben zu können, benötigt man Skalen. Diese lassen sich z.B. über 2 feste Fixpunkte und eine beliebige Einteilung beschreiben. Die Celsius-Skala basiert auf dem Gefrierpunkt und Siedepunkt von Wasser bei 1013 mbar.

Eine universellere und in den Naturwissenschaften gebräuchlichere (SI-Einheiten) Temperaturskala ist die Kelvin-Skala. Sie ist definiert als der 273,15te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Der Beginn der Skala, der Nullpunkt, ist also auch der absolute Nullpunkt bei $-273,15\text{ °C}$. Die Grad-Einheiten sind genauso groß wie die von Celsius bestimmten. Grundidee der Kelvinskala ist das von Clausius und Kelvin gefundene thermodynamische Gesetz, dass der Druck und das Volumen eines idealen Gases am absoluten Nullpunkt verschwinden. Der absolute Nullpunkt ist dann definiert als der Punkt, bei dem kein System mehr in Bewegung ist, also keine Arbeit mehr leistet und damit auch keine Wärme mehr erzeugt.

Das Verhältnis von Druck und Temperatur eines idealen Gases sind durch die allgemeine Gasgleichung gegeben:

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Reale Gase zeigen von dieser Gleichung eine je nach Versuchsbedingungen starke Abweichung. Das tatsächliche Verhalten eines realen Gases kann mit der Virialgleichung beschrieben werden.

$$(2) \quad \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

Hierbei ist:

V_m	-	Molvolumen
B	-	zweite Virialkoeffizient
C	-	dritte Virialkoeffizient

Die Temperaturmessung beim Gasthermometer läuft über eine Druckmessung, da sich der Druck eines definierten Volumens bei unterschiedlichen Temperaturen verändert. Die Druckmessung selber erfolgt über ein Manometer, welches allerdings nicht direkt im Messkolben selber integriert ist. Daher gibt es ein so genanntes Totvolumen, dass nicht gekühlt wird und Raumtemperatur besitzt. Die obige Gleichung (2) muss also ergänzt werden:

$$(3) \quad \frac{p \cdot V}{R \cdot T} + \frac{p \cdot v}{R \cdot T_R} = n$$

Hierbei ist:

v	-	Totvolumen
T_R	-	Raumtemperatur

Da sowohl das Volumen wie auch die Molzahl des Systems konstant sind, kann die Raumtemperatur in Gleichung (3) eliminiert werden. Dazu nutzt man das Verhältnis:

$$(4) \quad T_R = \frac{p_R}{p} \cdot T$$

Hierbei ist:

p_R	-	Außendruck
-------	---	------------

Es ergibt sich also:

$$(5) \quad \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{p \cdot v}{p_R \cdot V} \right) = n$$

Durch die niedrigen Drücke muss auch berücksichtigt werden, dass sich auch das Glasgefäß dehnen kann. Diese Korrektur geschieht über den Längenausdehnungskoeffizienten a , der für jedes Gefäß angegeben sein muss. Ist a der Längenausdehnungskoeffizient des verwendeten Glasmaterials, so ist $3 \cdot a \cdot t$ der Volumenausdehnungskoeffizient des Messvolumens. Für das verwendete Glas gilt: $a = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Fügt man a und den Virialkoeffizienten B zur Gleichung (5) hinzu, so ergibt sich:

$$(6) \quad \frac{p \cdot V_0}{R \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{p \cdot v}{p_R \cdot V} + 3at - \frac{B}{V_m} \right) = n$$

Hierbei ist:

V_0	-	Volumen bei $0 \text{ } ^\circ\text{C}$
t	-	Temperatur in $^\circ\text{C}$.

Das Molvolumen in Gleichung (1) kann näherungsweise über das allgemeine Gasgesetz in Gleichung (7) hergeleitet werden.

$$(7) \quad \frac{1}{V} = \frac{n}{V} = \frac{p_0}{R \cdot T_0}$$

Das Molvolumen kann so durch die Messung bei einem Temperaturfixpunkt wie dem Eispunkt des Wassers bestimmt werden.

Ausgehend von Gleichung (7) kann nun die Temperatur T als Funktion des Druckes dargestellt werden.

$$T = A \cdot p \quad \text{mit}$$

$$(8) \quad A = \frac{V_0}{n \cdot R} \cdot \left(1 + \frac{p \cdot v}{p_R \cdot V} + 3at - \frac{B}{V_m} \right)$$

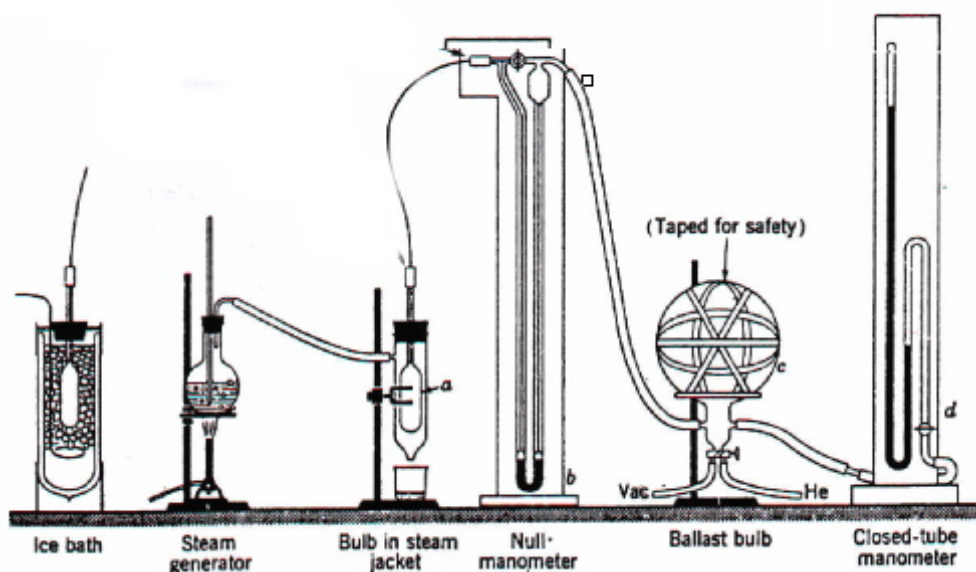
A selber ist nur schwach von der Temperatur abhängig. Mit der bekannten Temperatur des Eispunktes von Wasser bei $T=273,15 \text{ K}$ kann man die Gleichung aufstellen:

$$(9) \quad T = \frac{273,15}{p_0} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot p$$

Das Verhältnis $\frac{A}{A_0}$ lässt sich wie folgt bestimmen:

$$(10) \quad \frac{A}{A_0} = \frac{V_0}{n \cdot R} \cdot \left(1 + \frac{p - p_0}{p_R} \cdot \frac{v}{V_0} + 3at - \frac{1}{V_m} (B - B_0) \right)$$

2. Versuchsaufbau und Durchführung



Die obige Abbildung zeigt die verwendete Apparatur des Gasthermometers. Das Temperaturmessvolumen a ist über eine Stahlkapillare mit einem Nullmanometer b verbunden. Dieses wiederum ist mit ca. 4 Litern Ausgleichsvolumen c und einem Absolutdruckmanometer d verbunden. Zur Bestimmung von der Messreihe kann durch einen Dreiwegehahn das Ausgleichsvolumen entweder evakuiert oder mit Helium gefüllt werden.

Vor der Messung sollte die Dichtigkeit der Apparatur geprüft werden, indem man die Apparatur evakuiert und den Druck im Nullmanometer innerhalb von ca. 10 Minuten beobachtet. Steigt er auf einer Seite an, so weiß man, dass die Apparatur nicht dicht ist.

Nach der Überprüfung wurde die Apparatur bei Raumtemperatur und geöffnetem Hahn des Nullmanometers auf 398 Torr mit Helium gefüllt. Der Hahn des Nullmanometers wurde geschlossen. Das Messvolumen wurde zuerst in ein Dewar-Gefäß mit einer Wasser-Eis-Mischung gehalten. Man rührte langsam bis zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes. Das Nullmanometer zeigte nun durch Kompression eine Druckdifferenz, die nach Einstellung eines konstanten Druckes durch Absaugen von Gas aus dem Ausgleichsvolumen ausgeglichen wurde. Der Druck am Absolutmanometer wurde dann genau abgelesen und notiert.

Die Prozedur wurde zur Bestimmung des Sublimationspunktes von CO_2 und des Siedepunktes von N_2 wiederholt.

Um den Siedepunkt von Wasser zu bestimmen, wurde das Messvolumen über 10 Minuten mit Wasserdampf umspült, wie es in der Abbildung zu sehen ist.

Messergebnisse:

Eis	CO_2	N_2	Dampf
371 Torr	279 Torr	106 Torr	488 Torr

Raumtemperatur: 24 °C

Luftdruck: 744 Torr (991 mbar)

4. Auswertung

Mit der in dem Theorieteil genannten Formeln wird die Temperatur nach Gleichung (9) berechnet. Dabei wird das Eiswasser als Fixpunkt angesehen.

Dementsprechend sollten zuerst die für den Versuch wichtigen Konstanten zusammengestellt werden.

p_0	371 Torr	v	$2,49\text{cm}^3$
T_0	273,15 K	V_0	$50,30\text{cm}^3$
R	$6,2364 \cdot 10^4 \text{Torr cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	B_0	$11,8\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
p_R	744 Torr	a	$3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Zuerst wird das Molvolumen nach Gleichung (7) berechnet:

$$\frac{1}{V} = \frac{p_0}{R \cdot T_0} = \frac{371 \text{Torr}}{6,2364 \text{Torr cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 273,15 \text{K}} = 2,1779 \cdot 10^{-5} \text{mol cm}^{-3}$$

Der Fehler ergibt sich aus: $\frac{\Delta \frac{1}{V_m}}{\frac{1}{V_m}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta p_0}{p}\right)^2} = 0,00539$

Der Fehler des Druckes wurde mit ± 2 angenommen.

Nun die weiteren Koeffizienten, die von der Temperatur abhängen:

	Dampf	Eis	CO ₂	N ₂
T [K]	373,15	273,15	194,15	77,35
B [cm ³ /mol]	11,4	11,8	11,7	10,5
t [°C]	99,36	0	-78,5	-195,8
$3\alpha t$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0	$-7,5 \cdot 10^{-4}$	$-1,9 \cdot 10^{-3}$

Dabei ist α für das verwendete Glas $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Nun kann man das Verhältnis $\frac{A}{A_0}$ berechnen.

	Dampf	Eis	CO ₂	N ₂
$\frac{A}{A_0}$	$1,0087 \pm 0,0001908$	$1,00 \pm 0,0001882$	$0,9931 \pm 0,0001898$	$0,9805 \pm 0,0002012$

Der Fehler ergibt sich aus:

Zum Schluß wird die Temperatur nach der Gleichung (9) berechnet.

	Dampf	Eis	CO ₂	N ₂
T [K]	$362,43 \pm 1,7792$	$273,15 \pm 1,6471$	$204,00 \pm 1,5628$	$76,52 \pm 1,4585$

Der Fehler errechnet sich aus:

5. Diskussion der Ergebnisse