

Rudolf Holze



# Physikalisch-Chemisches Praktikum





## Physikalisch-Chemisches Praktikum



# **Physikalisch-Chemisches Praktikum**

*Rudolf Holze*

**WILEY-VCH**

**Autor****Prof. Dr. Rudolf Holze**

Technische Universität Chemnitz  
09107 Chemnitz  
Deutschland

**Titelbild**

Unter Verwendung einer Abbildung von shutterstock/@luchschenF (Laborgeräte für physikalische Chemie).

Alle Bücher von WILEY-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2023 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

**Satz** le-tex publishing services GmbH, Leipzig  
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

# Inhaltsverzeichnis

**Geleitwort** IX

**Vorwort** XI

**Einführung** 1

<b>1</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>3</b>
1.1	Grundlegende Versuche	3
Versuch 1.1	Thermospannung und Temperaturmessung	3
Versuch 1.2	Gasvolumetrie	9
Versuch 1.3	Adiabatenkoeffizient	13
Versuch 1.4	Dampfdrücke	20
Versuch 1.5	Dampfdruckkurve	22
Versuch 1.6	Bestimmung von Verdampfungsenthalpien	26
Versuch 1.7	Isotherme Kalorimetrie	30
Versuch 1.8	Adiabatische Kalorimetrie	33
Versuch 1.9	Wärmefußkalorimetrie	38
Versuch 1.10	Verbrennungskalorimetrie	43
Versuch 1.11	Enthalpie einer Zementierungsreaktion	48
Versuch 1.12	Lösungsenthalpie	49
Versuch 1.13	Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten	53
Versuch 1.14	Kryoskopie zur Molmassenbestimmung	56
Versuch 1.15	Siedepunktserhöhung	58
Versuch 1.16	Dampfdruckerniedrigung	60
Versuch 1.17	Partielles molares Volumen	64
Versuch 1.18	Mischungslücke	67
Versuch 1.19	Siedediagramm	69
1.2	Fortgeschrittene Versuche	71
Versuch 1.20	Umwandlungstemperaturen von Feststoffen	71
Versuch 1.21	Messung der Oberflächenspannung	73
Versuch 1.22	Verteilungsgleichgewichte	77
Versuch 1.23	Messung von Adsorptionsisothermen	80
Versuch 1.24	Thermische Analyse	85

<b>2</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>91</b>
2.1	Grundlegende Versuche	91
Versuch 2.1	Elektrochemische Spannungsreihe	91
Versuch 2.2	Wasserstoffelektroden	95
Versuch 2.3	Standardelektrodenpotentiale und mittlere Aktivitätskoeffizienten	99
Versuch 2.4	Ionensensitive Elektroden	106
Versuch 2.5	Polarisation und Abscheidungsspannung	108
Versuch 2.6	Ladungstransport in Elektrolytlösungen	114
Versuch 2.7	Konduktometrische Titration	119
Versuch 2.8	Belüftungselement	121
Versuch 2.9	Salztropfenversuch nach Evans	123
Versuch 2.10	Blei-Akku	124
2.2	Fortgeschrittene Versuche	129
Versuch 2.11	Zyklische Voltammetrie	129
Versuch 2.12	Kinetische Untersuchungen mit zyklischer Voltammetrie	137
Versuch 2.13	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit der rotierenden Scheiben-Elektrode	141
Versuch 2.14	Untersuchung des Mechanismus der Cu(II)-Ionenreduktion mit der Scheibe-Ringelektrode	145
Versuch 2.15	Impedanzmessung kinetischer Daten	149
Versuch 2.16	Polarographie	152
Versuch 2.17	Tensammetrie	157
Versuch 2.18	Elektrochemische Bestimmung von Bedeckungsgraden selbstorganisierter Monolagen	162
Versuch 2.19	Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie	164
<b>3</b>	<b>Atom- und Molekül-Spektroskopie</b>	<b>167</b>
3.1	Grundlegende Versuche	167
Versuch 3.1	Überprüfung und Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes	167
Versuch 3.2	Substituenteneffekte bei der UV-Vis-Absorption	169
Versuch 3.3	Optische Refraktion	170
Versuch 3.4	Refraktometrie zur Brennwertbestimmung	173
Versuch 3.5	Infrarotspektroskopie: Strukturaufklärung organischer Verbindungen und Rotationsschwingungsspektren	176
Versuch 3.6	Raman-Spektroskopie: Einfache Messungen an Flüssigkeiten	179
Versuch 3.7	Elektronenspinresonanzspektroskopie: Grundlagen und einfache Anwendungen	185
3.2	Fortgeschrittene Versuche	189
Versuch 3.8	Nahinfrarotspektroskopie zur Wassergehaltsbestimmung	189
Versuch 3.9	Raman-Spektroskopie: Polarisation und Festkörperuntersuchungen	193
Versuch 3.10	Fluoreszenzspektroskopie	198
Versuch 3.11	UV-Vis-Spektroskopie: Solvatochromie	203

Versuch 3.12	Konjugation und Absorption in der UV-Vis-Spektroskopie	209
Versuch 3.13	Absorption polarisierten Lichtes durch orientierte Moleküle	211
Versuch 3.14	Molpolarisation	214
Versuch 3.15	Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität (diamagnetische und paramagnetische Eigenschaften) von Metallsalzen	217
<b>4</b>	<b>Chemische Kinetik und Transportvorgänge</b>	<b>225</b>
4.1	Grundlegende Versuche	225
Versuch 4.1	Bestimmung der Viskosität von Gasen	225
Versuch 4.2	Bestimmung der Viskosität Newton'scher Flüssigkeiten	227
Versuch 4.3	Molmassebestimmung mit Viskositätsmessung	231
Versuch 4.4	Kinetik der Esterverseifung	234
Versuch 4.5	Substituenteneffekte in der chemischen Reaktionskinetik	238
Versuch 4.6	Kinetik der Ameisensäurezersetzung	240
Versuch 4.7	Geschwindigkeit einer Feststoffauflösung	244
4.2	Fortgeschrittene Versuche	246
Versuch 4.8	Messung der Kinetik der Oxidation von Iodid mit Peroxodisulfat	246
Versuch 4.9	Bipotentiometrische Untersuchung der Oxidationskinetik von Iodid mit Peroxodisulfat	251
Versuch 4.10	Potentiometrische Untersuchung der Kinetik der Oxalatoxidation	253
Versuch 4.11	Primärer Salzeffekt: Umwandlung von Kristallviolett	256
Versuch 4.12	Polarimetrische Untersuchung der Inversion von Rohrzucker	261
<b>5</b>	<b>Auswertung, Fehlerbetrachtung und Protokoll</b>	<b>267</b>
5.1	Auswertung	267
5.2	Fehlerbetrachtung	267
5.3	Protokoll	272
	<b>Anhang A Symbolverzeichnis</b>	<b>277</b>
A.1	Symbole und Akronyme	277
A.2	Griechische Symbole	281
	<b>Anhang B Begriffe und Definitionen</b>	<b>283</b>
	<b>Anhang C Maßeinheiten</b>	<b>285</b>
	<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>287</b>



## Geleitwort

Zur Zeit meines Studiums – und ich vermute, daß das immer noch so ist – haftete der physikalischen Chemie der Ruf des Theoretischen an, ganz im Unterschied zu den „eigentlich“ chemischen Fächern (die Organik, die Anorganik und zunehmend auch die Biochemie wurden von vielen als praktisch und handwerklich bevorzugt).

Auf der einen Seite ist diese Einschätzung durchaus richtig: Versucht die physikalische Chemie doch, die physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu beschreiben, die chemischen Prozessen zugrunde liegen. Auf der anderen Seite wohnt dieser Betrachtung aber ein großer Irrtum inne. Wie das vorliegende Buch wunderbar demonstriert, ist eine Theorie immer nur dann valide, wenn man die im Experiment erzielten Ergebnisse vollständig und genau erklären und vorhersagen kann.

Und auch die Formulierung einer Theorie setzt im Regelfall die Messung in der Natur oder die Durchführung von speziell geplanten Experimenten voraus. In diesem Sinne ist die physikalische Chemie also genau so experimentell wie eigentlich alle chemischen Fakultäten auch.

Eine Auseinandersetzung mit solchen Experimenten im Rahmen eines Chemiestudiums ist deswegen sinnvoll. Das vorliegende Buch macht hierfür vielfältige und gut gegliederte Vorschläge für die basalen Bereiche der physikalischen Chemie, Thermodynamik, Elektrochemie, Spektroskopie und Kinetik.

Ich hoffe sehr, daß die Durchführung der beschriebenen Experimente den angehenden Chemikern und Chemikerinnen gleichzeitig Erkenntnisgewinn und Spaß bereitet!

Erster Vorsitzender der Deutschen Bunsen-Gesellschaft  
für Physikalische Chemie 2021–2022

*Florian Budde*



## Vorwort

Im Chemiestudium nimmt die praktische Ausbildung einen besonders großen Anteil ein; in der Regel finden 50 Prozent der Ausbildung im Labor in Praktika verschiedener Art statt. Die physikalische Chemie bildet hier keine Ausnahme, sie unterscheidet sich von anderen Praktika in der Chemieausbildung (und hat dies mit der technischen Chemie/chemischen Technologie gemeinsam) allerdings in der mit Verlauf des Studiums zunehmenden Nutzung immer komplizierterer und leistungsfähigerer Methoden und Geräte, die dennoch meist selbst zu bedienen sind. Vor ihrer erfolgreichen Anwendung steht aber die Erarbeitung eines ausreichend tiefen Verständnisses der Grundlagen durchzuführender Versuche und der im Experiment erwarteten Verifizierung von Modellen und Hypothesen oder der Ermittlung von Daten. Hier will das vorliegende Buch mit einer breiten Auswahl von Versuchen die Brücke zwischen dem Grundlagenwissen aus Vorlesungen und Lehrbüchern und der Bedienungsanleitung eines Meßgerätes oder den praktischen Vorgaben einer Versuchsbetreuerin herstellen. Es will dabei weder das Lehrbuch noch die Bedienungsanleitung ersetzen, es will vielmehr erklären, wie sich der experimentelle Aufbau und das praktische Vorgehen nachvollziehbar aus dem Lehrbuch- und Vorlesungswissen ergibt. Und es will helfen, die praktischen Hinweise und Anleitungen wirklich zu verstehen.

Die Zusammenstellung der Versuchsbeschreibungen ist am von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie beschlossenen Stoffverzeichnis der physikalischen Chemie im Bachelor-Studium Chemie orientiert, dieses Verzeichnis bildet sich – mit der naheliegenden Ausnahme der theoretischen Chemie – in diesem Buch exakt ab. In jedem der den klassischen Hauptarbeitsgebieten der physikalischen Chemie gewidmeten Hauptkapitel finden sich zunächst einfache Versuche, die mit wenigen Mitteln bereits beim Verständnis wichtiger grundlegender Tatsachen helfen. Der Schwierigkeitsgrad und oft auch der apparativ-experimentelle Aufwand steigen dann, bis gegen Ende der Kapitel der typische Inhalt von Fortgeschrittenenpraktika vorgestellt wird. Die Beschreibungen sind der eigenen Lehrtätigkeit an einer Reihe in- und ausländischer Universitäten und Forschungseinrichtungen entnommen, sie wurden um Beschreibungen ergänzt, die auf Anregungen in Versuchsbeschreibungen und Sammelwerken anderer Autoren zurückgehen. Den zahlreichen, oftmals unbekanntem Autorinnen und Autoren von Beschreibungen, die der Autor an den bisherigen Orten seiner Arbeit vorgefunden hat, sei an dieser Stelle

gedankt. Besonderer Dank ist J. Roscher aus der ehemaligen AG Elektrochemie der Technischen Universität Chemnitz geschuldet; sie hat mit großer Geduld Versuche ausprobiert, Schwachstellen identifiziert und Verbesserungsvorschläge gemacht.

Animiert durch den Hinweis von Mark Twain „Wenn ich gewußt hätte, daß man ein Buch für einen Dollar in der Drogerie kaufen kann, hätte ich mir nicht die Arbeit gemacht, eines selber zu schreiben“, hat der Autor seine Freizeit dazu verwendet. Anregende Umgebungen bei wiederholten Lehr- und Forschungsaufenthalten an der Fudan University, Shanghai, an der Nanjing Tech University, Nanjing, China, in der Gastfreundschaft von Yuping Wu und an der Northeastern University, Shenyang, sowie an der Staatlichen Universität St. Petersburg und dem Indian Institute of Science, Bangalore, bei Ashok Shukla, haben geholfen, sich auf diese Erkenntnis zu konzentrieren.

Chemnitz, Nanjing, St. Petersburg, Bangalore,  
November 2021

*Rudolf Holze*

## Einführung

In den folgenden vier Hauptkapiteln werden Versuche der vier Hauptarbeitsgebiete der physikalischen Chemie nach einem einheitlichen Schema beschrieben. Einer knappen Aufgabenstellung, die in ihrer klaren Formulierung Vorbereitung wie Durchführung, Auswertung und schließlich Darstellung im Protokoll erleichtern soll, folgt ein Grundlagenabschnitt unterschiedlicher Länge. Der naheliegenden Versuchung, Lehrbuchwissen auszubreiten, wurde regelmäßig widerstanden. Es gibt eine erhebliche Anzahl mehr oder weniger guter, knapper wie ausführlicher, lesbarer wie auch weniger motivierender Lehrbücher der Physikalischen Chemie und ihrer Teilgebiete. Zu große Ausführlichkeit hätte zudem den Umfang gesprengt. Es gibt allerdings auch etliche Versuche, zu denen in gängigen Lehrbüchern wenig oder gar nichts zu finden ist. Man mag dies bedauern, ändern kann man es hier nicht. Die naheliegende Idee, Leserin und Leser in die Originalliteratur oder zumindest in einschlägige Monographien zu schicken, wäre an dieser Stelle allenfalls billige Rache gewesen. Also ist hier der Grundlagenabschnitt etwas großzügiger ausgefallen.

Im Abschnitt „Ausführung“ werden zunächst die benötigten Verbrauchsmaterialien und Geräte aufgelistet, vor allem bei weniger gängigen Apparaturen und Substanzen mag dies hilfreich sein. Auf detailverliebte Darstellung von Zitaten aus Gefahrstoffverordnung und ähnlichen Quellen wird verzichtet, der Autor vertraut auf verantwortungsbewußtes Handeln der Leserinnen und Leser. Lediglich in Ausnahmefällen, z. B. beim Gebrauch von Laser-Systemen, oder bei erfahrungsgemäß für Flüchtigkeitsfehler besonders anfälligen Prozeduren werden Sicherheitshinweise eingestreut. Zudem haben sich in vielen Praktika lokale Prozeduren beim Umgang mit Sicherheitsvorschriften eingebürgert, mit denen hier nicht konkurriert werden soll. Im Aufbau wird die für die Durchführung benötigte Zusammenstellung der bereits im vorangegangenen Abschnitt benannten Geräte beschrieben. In gebotener Kürze wird in Ausführung der experimentelle Ablauf beschrieben. Dabei wurde stets darauf geachtet, daß der beschriebene Versuch auch funktioniert. Bei Versuchsbeschreibungen, die eigens entwickelte Computerprogramme und auf den Versuch angepasste Programm- und Gerätekombinationen zur z. B. erleichterten Aufzeichnung einer Konzentrations-Zeit-Reihe einsetzen, wurde, soweit möglich, das Prinzip dargestellt (im Beispiel durch Hinweise zum zeitlichen Ablauf der Datenerfassung). Dies gestattet im Einzelfall vorhandene Ausrüstung

entsprechend diesen Vorgaben anzupassen oder sogar auf manchmal kostenträchtige Sonderlösungen verzichten zu können. In der Auswertung werden mit Blick auf die erwarteten Ergebnisse und die eingangs formulierte Aufgabenstellung der Gang der Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse beschrieben, mitunter wird eine graphische Darstellung zur Illustration des zu erwartenden Resultates oder das berechnete Endergebnis mit Verweis auf eine Literaturstelle zum Vergleich angegeben. Bei einigen Beschreibungen dienen im vorletzten Abschnitt Fragen und Anregungen zur Vertiefung des im Versuch behandelten Gegenstandes und als Anregung zum eigenständigen Literaturstudium. Weniger als Fragen sind an dieser Stelle gegebene Hinweise zur Versuchsvorbereitung gemeint. Für beide Fälle bedarf es keiner Mitteilung von „Lösungen“ oder Antworten im Buch oder an anderer Stelle. Abschließend finden sich Literaturhinweise und weiterführende Literatur, in denen die Grundlagen vertieft und ggf. weitere Vergleichsdaten gefunden werden können.

Im abschließenden fünften Kapitel werden Hinweise zur Fehlerbetrachtung und Protokollherstellung gegeben. Auch wenn nicht in jedem Protokoll das hier ausgebreitete Wissen Anwendung finden wird, wäre zumindest schon etwas erreicht, wenn die Flut der ebenso überflüssigen wie ungerechtfertigten Nachkommastellen in vielen Texten eingedämmt und der Sinn für zumindest ein bescheidenes Maß der Selbstkritik geschärft würde. Ein allgemeines Kapitel zur Ergebnisdarstellung schließt Hinweise zur Gestaltung korrekter Abbildungen sowie zur Fehlerbetrachtung ein. Dabei mag mancher Hinweis trivial erscheinen – es wurden nur Hinweise aufgenommen, die auf eigene Erfahrungen zurückgehen.

Die von der International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC formulierten Regeln zur Beschreibung, zum Beschriften und zur Darstellung werden eingehalten (Pure Appl. Chem. 37 (1974) 499–516). Dazu gehört die Verwendung kursiver Symbole ( $U$ ,  $I$ ,  $V$ ), von denen durch einen Schrägstrich die Maßeinheit abgetrennt ist ( $U/V$ ,  $I/A$ ), Maßeinheiten folgen dem SI-System (s. Anhang C), lediglich die Einheit L für Liter wird dem etwas unhandlichen  $\text{m}^3$  bzw.  $\text{dm}^3$  vorgezogen. Molare Konzentrationen werden mit der vereinfachten Einheit **M** (statt  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) angegeben.

# 1

## Thermodynamik

### 1.1 Grundlegende Versuche

#### Versuch 1.1 Thermospannung und Temperaturmessung

##### Aufgabenstellung

Die Messung der Thermospannung bei der Temperatur von

1. siedendem Stickstoff
2. siedendem Wasser
3. geschmolzenem Zinn (Schmelzpunkt)

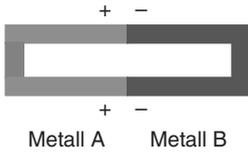
##### Grundlagen

Die Thermospannung geht auf drei Beiträge zurück:

- Elektronendiffusionsanteil
- Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials
- Phonon-Drag-Anteil

Häufig wird die Thermospannung in unzulässiger Verkürzung auf die Kontaktspannung zurückgeführt.

**Volta-Effekt (1801)** Zwischen zwei verschiedenen metallischen Leitern tritt eine innere Kontaktspannung (Galvani-Potentialdifferenz) auf. Sie ist einer experimentellen Bestimmung nicht zugänglich. Diese Spannung geht auf die unterschiedlichen chemischen Potentiale der Elektronen in den beiden Metallen zurück, sie kann nicht durch die Unterschiede der Elektronenaustrittsarbeit  $\Phi$  der beiden Metalle erklärt werden [1]. Dieser Ausgleich findet durch Diffusion von Elektronen von Orten höheren chemischen Potentials zu solchen niedrigeren Potentials statt, nicht etwa durch Austritt der Elektronen aus dem einen Metall und Eintritt in das andere statt – wie dies bei der Annahme der Elektronenaustrittsarbeit als Ursache erforderlich wäre. An Hand der mit  $\Phi$  zusammenhängenden äußeren Kontaktspannungen läßt sich



**Abb. 1.1** Entstehung der Kontaktspannung mit  $E_{F,B} < E_{F,A}$ .

eine Voltasche Spannungsreihe<sup>1)</sup> aufstellen:

+ Rb, K, Na, Al, Zn, Pb, Sn, Sb, Bi, Fe, Cu, Ag, Au, Pt –

Denkt man sich einen geschlossenen Kreis metallischer Leiter, so ist bei gleicher Temperatur aller Metalle die Summe der Kontaktspannungen gleich null (Abb. 1.1).

**Seebeck-Effekt (1822)** Bringt man nun eine der beiden Kontaktstellen auf eine höhere Temperatur, so findet an dieser Kontaktstelle eine Neuverteilung der Elektronen statt. Bei geschlossenem Leiterkreis beobachtet man einen Thermostrom (Abb. 1.2).

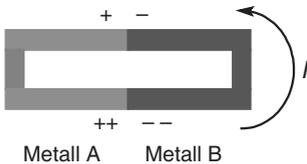
Im offenen Kreis (Abb. 1.3) kann eine Thermospannung  $U_T$  gemessen werden. Sie läßt sich als Exponentialreihe darstellen ( $T$  in K):

$$U_T = a(T_2 - T_1) + (b/2)(T_2 - T_1)^2 + (c/3)(T_2 - T_1)^3 \quad (1.1)$$

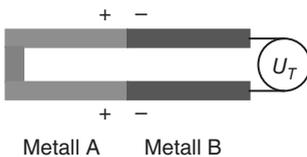
wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  empirische, für die Metallkombination typische Größen sind. Die differentielle Thermospannung  $U_{T,diff}$  ist definiert als  $U_{T,diff} = dU_T/dT$ , also die Spannungsänderung bei einer Temperaturänderung von 1 K. Die Abb. 1.4 zeigt ein handelsübliches Thermoelement. Nur ein Kontakt wird verwendet, der zweite Kontakt wird durch eine elektronische Schaltung im Meßgerät simuliert.

Eine Einordnung der Metalle entsprechend ihren Werten der differentiellen Thermospannung (auch: Thermokraft) gegen ein Bezugsmetall (meist Kupfer) führt zur folgenden thermoelektrischen Spannungsreihe:

+ Sb Fe Zn Cu Ag Pb Al Pt Ni Bi –

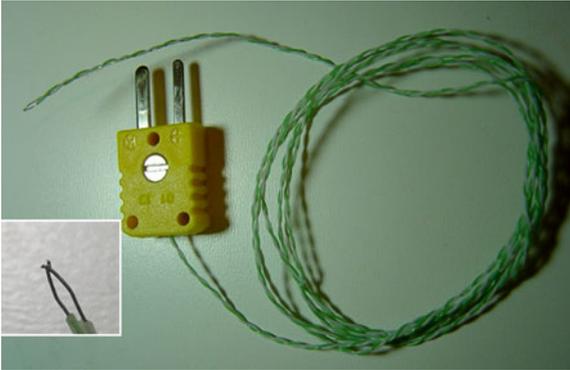


**Abb. 1.2** Kontaktspannung und Stromfluß bei Temperaturdifferenz.



**Abb. 1.3** Messung einer Thermospannung.

1) Diese Reihe wird oft und ungenau mit der elektrochemischen (Spannungs-)Reihe verwechselt, s. Versuch 2.1.



**Abb. 1.4** Thermoelement Typ K mit zugehörigem Steckverbinder, kleines Bild: verschweißte Kontaktstelle.

**Peltier-Effekt (1834)** Fließt in einem aus zwei verschiedenen Leitern gebildeten Kreis ein elektrischer Strom, so wird an den Kontaktstellen je nach Stromrichtung Wärme erzeugt (Peltier-Wärme) oder es findet eine Abkühlung statt. Der Wärmestrom  $N_W$  ist dem fließenden Strom  $I$  direkt proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor als Peltier-Koeffizient  $P_{AB}$  (A und B benennen die beiden Metalle) bezeichnet wird.

$$N_W = P_{AB} \cdot I \quad (1.2)$$

Diese Wärmeentwicklung wird also zusätzlich zu der Jouleschen Wärme (Widerstandsheizung in einem metallischen Leiter) beobachtet, wenn sich eine Kontaktstelle zweier verschiedener Metalle im Leiterkreis befindet.

### Ausführung

#### Chemikalien und Geräte

- 2 Dekadenwiderstände
- 1 regelbarer Widerstand (Potentiometer)
- 1 Galvanometer
- 1 Elektrobrenner (oder vergleichbarer Ofen zum Aufschmelzen der Zinnprobe)
- 1 Thermoelementpaar
- 1 Weston-Normalelement
- 1 Heizplatte
- 1 Dewar-Gefäß
- 1 Becherglas
- Zinn
- Flüssiger Stickstoff
- Siedesteine

#### Aufbau und Versuchsablauf

Um eine Verfälschung der sehr kleinen Thermospannung durch einen Stromfluß zu vermeiden, wird die Messung nicht mit einem Voltmeter durchgeführt, sondern nach der Kompensationsmethode (Abb. 1.5, Poggendorf'sche Kompensationsschaltung).

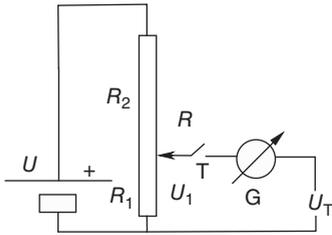


Abb. 1.5 Poggendorf'sche Kompensationsschaltung.

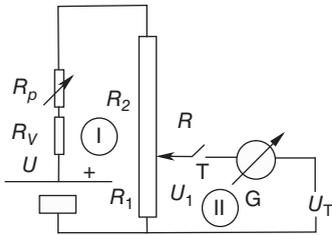


Abb. 1.6 Schaltplan zur Kompensationsschaltung.

Dabei wird aus einer Hilfsspannung  $U$ , die größer als die zu messende Spannung  $U_T$  sein muß, durch eine Spannungsteilerschaltung eine an  $R_1$  abfallende Spannung  $U_1$  gewonnen, die bei korrektem Abgleich der Teilerschaltung gleich  $U_T$  ist. Der Abgleich ist erreicht, wenn das Galvanometer  $G$  (Anschluß an seine Buchsen  $\mu A$  und  $+$ ) in obiger Schaltung bei Schließen von Taster  $T$  keinen Stromfluß mehr anzeigt. In diesem Fall ist  $U_1$ , der Teil der Spannung  $U$ , der über  $R_1$  abfällt, genauso groß wie  $U_T$ , die zu messende Spannung.

$$U_T = U_1 = I \cdot R_1 \quad (1.3)$$

$$U = I \cdot R = (R_1 + R_2) \cdot I \quad (1.4)$$

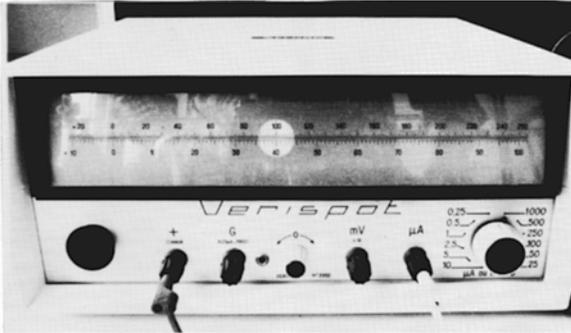
$$U_T = U \cdot R_1 / (R_1 + R_2) \quad (1.5)$$

Für die Temperaturmessung wird eine erweiterte Schaltung mit zwei Widerstandsdekaden, einem Potentiometer  $R_p$  und einem Vorwiderstand  $R_v$ , der sich direkt am positiven Pol der Batterie befindet, verwendet (Abb. 1.6–1.9). Die schwarzen Buchsen des Potentiometers werden benutzt, die richtige Polung der Spannungsquellen muß überprüft werden, bevor die Eichung der Schaltung vorgenommen wird. Mit dem Regler  $\leftarrow 0 \rightarrow$  kann der Nullpunkt auf Skalenmitte (100/40) justiert werden.

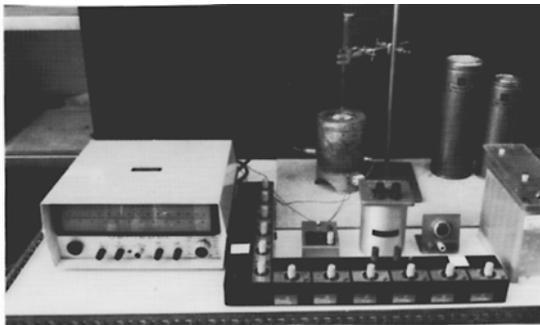
**Eichung der Kompensationsschaltung nach Poggendorf** Zur Eichung wird an Stelle der Spannung  $U_T$  ein Weston-Normalelement eingesetzt und das Galvanometer in den unempfindlichsten Bereich geschaltet (Stufenschalter rechts am Gerät).

Für  $R_1$  berechnet man den Widerstandswert, der im Stromkreis II bei geschlossenem Taster  $T$  einen Strom von 0,1 mA fließen läßt. Die Spannung des Weston-Elements ist auf dem Gehäuse vermerkt.  $R_2$  wird so eingestellt, daß der Widerstand in Ergänzung zu  $R_1$  für jede einzelne Dekade den Wert 10 ergibt, also z. B.:

$$R_1 + R_2 = 12\,579,7 + 98\,531,3 = 111\,111,0 \, \Omega \quad (1.6)$$



**Abb. 1.7** Spiegelgalvanometer.



**Abb. 1.8** Versuchsaufbau unverkabelt.



**Abb. 1.9** Versuchsaufbau verkabelt.

Mit Hilfe des Potentiometers  $R_p$  und eventuell des Vorwiderstandes  $R_v$  wird nun der Gesamtwiderstand

$$R = R_1 + R_1 + R_p + R_v \quad (1.7)$$

im Stromkreis I so lange variiert, bis bei geschlossenem Taster im Stromkreis II kein Strom mehr fließt. Der Taster ist immer nur sehr kurz zu schließen, um unnötige Belastung des Weston-Elementes zu vermeiden.

Das Galvanometer sollte beim Schließen des Tasters in der empfindlichsten Stellung bei korrektem Abgleich den Wert 100/40 anzeigen. Man wählt bei geöffnetem Stromkreis die Mitte der Skala, also den Wert 100/40 als Nullpunkt, da man dann besser beurteilen kann, ob  $R_p$  zu klein oder zu groß ist. Nach dieser Eichung dürfen  $R_p$  und  $R_v$  nicht mehr verändert werden, da der Gesamtwiderstand für die Bestimmung der Thermospannung konstant bleiben muß. Die Thermospannung ergibt sich aus dem Verhältnis der bei der Eichung und bei der Messung der Thermospannung eingestellten Werte von  $R_1$  sowie der Spannung des Weston-Elementes  $U_W$  zu

$$U_T = U_W \cdot (R_{1,T}/R_{1,W})/V \quad (1.8)$$

**Messung der Thermospannung** Das Weston-Element wird nach beendeter Eichung gegen ein Thermoelement ausgetauscht. Hier wird eine Kombination aus Eisen- und Konstantandrähten verwendet. Die Drähte werden durch Keramikröhrchen geführt und zusammengeschweißt, die anderen Enden der Drähte werden mit einem dünnen Schlauch isoliert und mit Steckern versehen. Als Bezugspunkt dient für alle Messungen der Schmelzpunkt von Eis (d. h. ein Kontakt steckt in Eiswasser), so daß man für die Thermospannung vereinfacht schreiben kann ( $T$  in °C):

$$U_T = a \cdot T + (b/2)T^2 + (c/3)T^3 \dots \quad (1.9)$$

und für die differentielle Thermospannung  $U_{T,diff}$  ( $T$  in °C)

$$U_{T,diff} = dU_T/dT = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (1.10)$$

Da  $c$  einen sehr kleinen Wert hat, ergibt sich für die differentielle Thermospannung bei nicht zu großer Temperaturdifferenz eine lineare Abhängigkeit.

Es werden Thermospannungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, die gegeben sind durch den:

1. Siedepunkt von flüssigem Stickstoff
2. Siedepunkt von Wasser
3. Schmelzpunkt von Zinn

Die Kompensation wird jeweils ohne Veränderung des Gesamtwiderstandes durchgeführt, d. h. bei jeder Veränderung von  $R_1$  muß eine genau entgegengesetzte Veränderung von  $R_2$  erfolgen. Bitte stecken Sie das aus dem flüssigen Stickstoff entnommene Element nicht sofort in kochendes Wasser oder schmelzendes Zinn; der Temperaturschock würde es zerstören. Zur Messung des Schmelzpunktes von Zinn wird die Heizung des Ofens, in den das mit Zinn gefüllte Glasrohr eintaucht, am Regler eingeschaltet und auf ca. 3/4 der maximalen Leistung eingeregelt. Wenn nach ca. 15 min das Zinn geschmolzen ist, wird der Ofen abgeschaltet. Die Abkühlung ist durch Messung der Thermospannung im Abstand von je 30 s zu verfolgen, dabei kann es während des zu Beginn recht schnellen Abkühlens nötig sein, in einem unempfindlicheren Bereich des Galvanometers zu arbeiten. Eine Auftragung der Thermospannung als Funktion der Meßzeit zeigt bei der Erstarrungstempera-

tur ein Plateau, aus der dort gemessenen Thermospannung kann der Schmelzpunkt des Zinns ermittelt werden.

### Auswertung

Die erhaltenen Werte werden gegen die Temperatur in ein Diagramm eingetragen. Für die verschiedenen Temperaturbereiche kann jetzt die differentielle Thermospannung angegeben werden.

Das Protokoll dieses Versuchs soll im Ergebnisteil enthalten:

- Tabelle der abgelesenen Widerstandswerte  $R_1$  und  $R_2$
- Tabelle der Thermospannungen als Funktion der Temperatur
- Zeichnung der Ergebnisse und der Literaturwerte
- Berechnung der Koeffizienten  $a$ ,  $b$ , und  $c$  für die Potenzreihendarstellung der Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz
- Fehlerbetrachtung und Fehlerabschätzung

### Fragen und Anregungen

Was verstehen Sie unter: Austrittsarbeit, Thermolemente, Methoden zur Temperaturmessung, Weston-Normalelement, Poggendorf'sche Kompensationsschaltung?

### Literatur

1 Pelster, R., Pieper, R. und Hüttl, I. (2005). *PhyDid* 1/4: 10–22.

### Weiterführende Literatur

Kohlrausch, F. (24 1996) *Praktische Physik*, Bd. 2. Stuttgart: Teubner-Verlag.

Livschitz, B.G. (Hrsg.) (1989). *Physikalische Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

## Versuch 1.2 Gasvolumetrie

### Aufgabenstellung

1. Bestimmung eines unbekanntes, festen Hohlvolumens ( $V_1$ ) mittels Druckmessung verschiedener Gasdrücke unter Verwendung von Helium
2. Überprüfung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes für  $n$ -Butan
3. Bestimmung des Volumens, des Porenvolumens und der Dichte mittels Helium von Seesand, Glasperlen, Kochsalz und Aktivkohle

### Grundlagen

Der Zusammenhang zwischen der extensiven Zustandsgröße  $V$  und den Zustandsvariablen  $n$ ,  $p$  und  $T$  kann mit einer allgemeinen Zustandsgleichung

$$V = V(n, p, T) \quad (1.11)$$

oder für die Zustandsgröße  $p$  mit

$$p = p(n, T, V) \quad (1.12)$$

wiedergegeben werden. Diese Zusammenhänge – der zweite ist weniger gebräuchlich – werden als thermische Zustandsgleichungen bezeichnet. Die Volumenänderung kann durch ein totales Differential dargestellt werden

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn \quad (1.13)$$

Dabei ist das partielle Differential

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} = \frac{V}{n} = V_{\text{mol}} = V(p, T) \quad (1.14)$$

auch als Molvolumen bekannt. Die beiden anderen Differentiale hängen mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten von Gasen zusammen. Diese Zusammenhänge werden für Gase im folgenden Versuch nachvollzogen. Dabei ist das Boyle-Mariotte'sche Gesetz von besonderem Interesse:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const.} \quad (1.15)$$

Durch streng isotherme Messung von Gasvolumina und -drücken und der damit zusammenhängenden Drücke kann z. B. das Porenvolumen eines porösen Stoffes bestimmt werden.

### Ausführung

#### Chemikalien und Geräte

Meßapparatur (vgl. Skizze in Abb. 1.10)

Helium, *n*-Butan

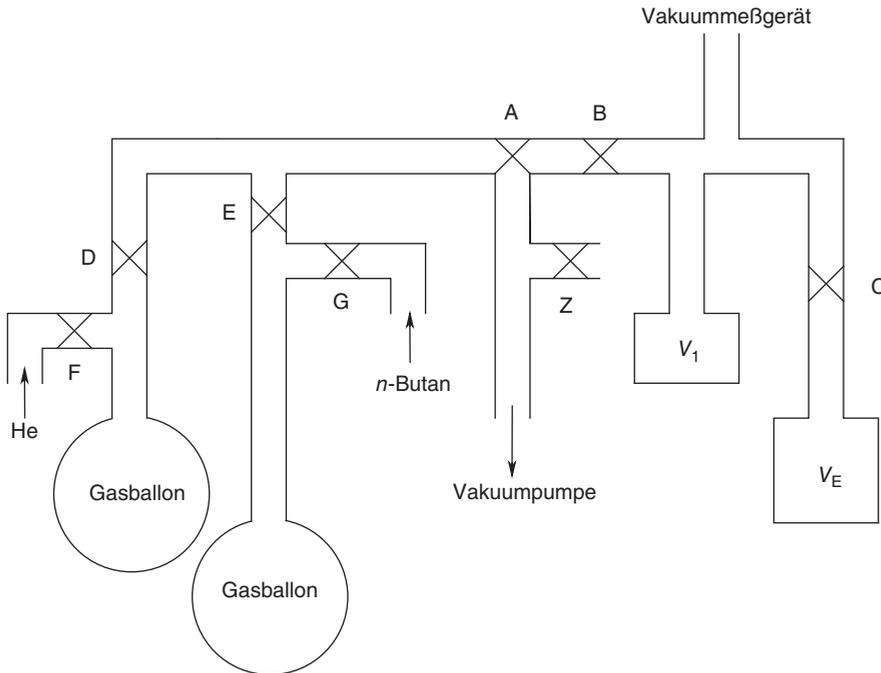
#### Aufbau und Versuchsablauf

Hinweise: Die Ermittlung des unbekanntes Volumens  $V_1$  erfolgt durch die Einstellung von sechs verschiedenen Drücken ( $15 \text{ mbar} < p_1 < 90 \text{ mbar}$ ). Das Schüttvolumen  $V_S$  des porösen Feststoffes ist mit einem Meßzylinder zu bestimmen.

Prinzipiskizze der hier verwendeten Apparatur, siehe Abb. 1.10.

Bedienung der Apparatur

1. Evakuieren der gesamten Apparatur:
  - Belüftungshahn Z schließen
  - Hahn A auf T-Stellung drehen
  - Hähne B, C öffnen (Hähne F und G geschlossen, Hähne D und E offen)
  - Vakuumpumpe einschalten
2. Zum Befüllen der beiden Gasballons mit Helium bzw. *n*-Butan Hahn F bzw. G öffnen und anschließend wieder schließen. Belüftungshahn Z der Apparatur muß dabei jeweils offen sein
3. Hähne D, E, F, G und Z schließen, Apparatur erneut evakuieren, abschließend Hahn A auf T-Stellung drehen
4. Wenn Vakuumanzeige  $< 0,5 \text{ mbar}$  – Hahn C schließen ( $p_0$  notieren), danach Hahn B schließen



**Abb. 1.10** Apparatur für die Gasvolumetrie. A ... Z bezeichnet Gashähne, dabei ist A ein Dreiweghahn.

5. Hahn A auf  $\perp$ -Stellung drehen
6. Einströmen des gewünschten Gases: Hahn D oder Hahn E öffnen und wieder schließen
7. in einem Schritt: Vakuumanzeige beobachten, Hahn B sehr langsam öffnen, Druck im Bereich von 15 bis 90 mbar einstellen, Hahn B wieder schließen
8.  $p_1$  notieren
9. Hahn C öffnen
10.  $p_2$  notieren
11. Für weitere Messung mit denselben Bedingungen: Hahn A auf  $\dashv$ -Stellung drehen zum Evakuieren
12. Hahn B öffnen
13. Weiter mit Punkt 5
14. Beendigung/Belüftung: Hahn A auf  $\top$ -Stellung drehen und Belüftungshahn Z öffnen, Vakuumpumpe ausschalten

### Auswertung

Leiten Sie die Formel zur Berechnung von  $V_1$  unter Berücksichtigung von  $p_0$  her.

Darstellung aller experimentellen Daten zu Aufgabenstellung 1 und Berechnungswerte des unbekannten Volumens  $V_1$  in tabellarischer Form.

Erfassung der experimentellen Daten zu Aufgabenstellung 2 und Überprüfung der Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes an Hand der bisherigen Berech-

nungsergebnisse. (Überlegen Sie genau, wie die Gültigkeit nachzuweisen ist!) Um was für ein Gas handelt es sich bei  $n$ -Butan? Diskutieren sie die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes und damit das ideale bzw. reale Verhalten für  $n$ -Butan.

Leiten Sie die Formeln für die Berechnungen zu Aufgabenstellung 3 her. Tabellarische Zusammenstellung aller Meß- und Berechnungsergebnisse zu Aufgabenstellung 3. Je nach verwendeter Substanz kann es zu größeren Abweichungen von den theoretischen Werten kommen. Diskutieren Sie die Ursachen!

Erläutern Sie mindestens zwei weitere Anwendungsgebiete der Gasvolumetrie näher.

### Fragen und Anregungen

- Beschreiben Sie die Eigenschaften eines idealen Gases. Unter welchen Zustandsbedingungen läßt sich ein reales Gas mit dem Modell des idealen Gases gut beschreiben?
- Was versteht man unter der Boyle-Temperatur?
- In diesem Versuch soll das Boyle-Mariotte'sche Gesetz überprüft werden. Wie lautet dieses Gesetz und welche Zustandsvariablen sollten dabei konstant gehalten werden?
- In einem Behälter mit einem Volumen von 5,5 L befinden sich 10 mol Ethan (g) bei einer Temperatur von 30 °C. Unter welchem Druck steht das Gas unter der Annahme:
  - a) Ideales Verhalten
  - b) Reales Verhalten nach van der Waals?
 Welchen Wert besitzt der Kompressionsfaktor? Dominieren anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen den Gasteilchen? Begründung!
- Die van-der-Waals-Konstanten für Ethan lauten:

$$a = 5,562 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}; \quad b = 6,38 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ein ideales Gas ( $V = 50 \text{ L}$ ) mit einer Temperatur von 25 °C und Normaldruck wird von Meeresspiegelniveau in eine Höhe von 6000 m gebracht. Welches Volumen nimmt das Gas nun ein, sofern die Gültigkeit der barometrischen Höhenformel vorausgesetzt wird? Was wird bei der Anwendung dieser Formel vernachlässigt? Die mittlere, molare Masse von Luft kann mit  $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  angenommen werden.

- Ein kugelförmiger Ballon mit  $r = 10 \text{ m}$  ist mit Helium bei 20 °C gefüllt. Die umgebende Luftatmosphäre hat den konstanten Druck von 1 bar (Druckbeiträge von der Dehnung der Ballonhülle können vernachlässigt werden). Welche Masse kann der Heliumballon tragen? (Die Dichte der Luft bei 20 °C ist  $\rho = 1,2041 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) Der He-Ballon wird auf 40 °C erhitzt. Welche Masse kann der heliumgefüllte Ballon nun tragen? (Die Umgebungsatmosphäre habe weiterhin eine Temperatur von 20 °C.)
- Bei gasvolumetrischen Untersuchungen kann man oftmals nicht von vornherein annehmen, daß sich die gasförmige Substanz entsprechend dem idealen Gasgesetz verhält. In diesem Fall müssen die Untersuchungen bei abnehmenden Drücken wiederholt, und die Ergebnisse auf den Druck null extrapoliert werden. Für

die Ermittlung der Molmasse aus Bestimmungen der Gasdichte gilt daher exakt

$$M = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\rho}{p} \right) \quad (1.16)$$

- Folgende Dichten von gasförmigem Dimethylether als Funktion des Druckes wurden bei 25 °C erhalten:

$p/\text{kPa}$	12,22	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0,225	0,459	0,667	1,069	1,479	1,734

Leiten Sie die angegebene Formel zur exakten Ermittlung der molaren Masse aus den Gasdichten her. Welche molare Masse ergibt sich aus den Untersuchungen für Dimethylether? Vergleichen Sie den berechneten mit dem theoretischen Wert!

### Weiterführende Literatur

Wedler, G. und Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH.

Wolf, G. und Schneider, W. (1978). *Lehrwerk Chemie Arbeitsbuch 4 Chemische Thermodynamik*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

## Versuch 1.3 Adiabatenkoeffizient

### Aufgabenstellung

Messung der Adiabatenkoeffizienten nach Clément-Désormes: Es sollen die Adiabatenkoeffizienten und die Molwärmern  $c_p$  und  $c_V$  von Ar (1-atomig),  $\text{N}_2$  (2-atomig) und  $\text{CO}_2$  (3-atomig) bestimmt werden.

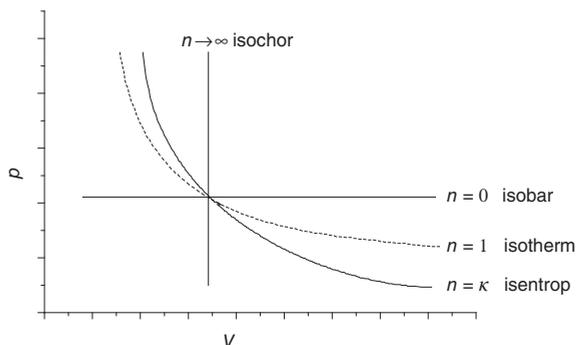
### Grundlagen

Die Messung der Molwärme von Gasen bereitet wegen ihrer geringen Wärmekapazität (Molwärme, molare Wärmekapazität) und ihrer vergleichsweise kleinen Wärmeleitfähigkeit erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Die Messung erfolgt daher vorzugsweise isobar in einer Durchflußapparatur.

Messungen der Molwärmern durch indirekte Methoden, die sich die bei Gasen stärker hervortretende Effekte wie Druck-, Volumen- und Temperaturänderungen zunutze machen, stellen eine weitere Option dar.

In diesem Versuch werden eine adiabatische Expansion und eine anschließende isochore Erwärmung eines „fast idealen“ Gases untersucht. Von den vier Zustandsveränderungen von Gasen (welche?) werden in der Praxis zwei nur annähernd erreicht, es gibt weder ein ideales Thermostatgefäß für den perfekt adiabatischen Prozeß noch den komplett konstanten Wert der Temperatur beim isothermen Prozeß. Man bezeichnet solche Prozesse als polytrope Prozesse, für die das Boyle-Mariotte Gesetz modifiziert wird:

$$p \cdot V^n = \text{const.} \quad (1.17)$$



**Abb. 1.11** Polytrope Prozesse.

mit  $n$  als Polytropenexponent. Für einige Werte von  $n$  ergeben sich typische Kurvenverläufe in Abb. 1.11.

**Herleitung der Gleichung zur Bestimmung von  $\kappa$  nach Clément-Désormes** Für die innere Energie und die Enthalpie gelten allgemein:

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.18)$$

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (1.19)$$

$$dH = \delta Q + V dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dp \quad (1.20)$$

Geht man davon aus, daß die Zustandsänderung adiabatisch und reversibel vor sich geht, ist

$$\delta Q = 0 \quad (1.21)$$

Berücksichtigt man dies in den Gln. (1.18) und (1.20), so ist:

$$dU + p dV = \delta Q = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV \quad (1.22)$$

$$dH - V dp = \delta Q = 0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dp - V dp \quad (1.23)$$

Für die differentielle Änderung des Energieinhaltes mit dem Volumen und die differentielle Änderung des Wärmehaltes mit dem Druck gilt mit Anwendung der Gibb'schen Fundamentalgleichungen und der Maxwell'schen Beziehung:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p dH = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.25)$$

Werden diese Ergebnisse in Gln. (1.22) und (1.23) eingesetzt, folgt:

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right) dV + p dV \quad (1.26)$$

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (1.27)$$

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dp - V dp \quad (1.28)$$

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (1.29)$$

Weiterhin gelten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = c_V dT \quad (1.30)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT \quad (1.31)$$

In Gln. (1.27) und (1.29) eingesetzt folgt:

$$c_V dT_{a,r} = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV_{a,r} \quad (1.32)$$

$$c_p dT_{a,r} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp_{a,r} \quad (1.33)$$

Die Indices a und r geben an, daß die Zustandsänderung adiabatisch und reversibel vor sich geht. Sieht man das Gas als ideal an, so erhält man für die Differentialquotienten mit  $p \cdot V = R \cdot T$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad (1.34)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad (1.35)$$

Die Gln. (1.32) und (1.33) vereinfachen sich damit zu

$$c_V dT_{a,r} = -T \frac{R}{V} dV_{a,r} \quad (1.36)$$

$$c_p dT_{a,r} = -T \frac{R}{p} dp_{a,r} \quad (1.37)$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{c_V dT_{a,r}}{T} = -\frac{R dV_{a,r}}{V} \quad (1.38)$$

$$\frac{c_p dT_{a,r}}{T} = -\frac{R dp_{a,r}}{p} \quad (1.39)$$

$$\frac{c_V dT_{a,r}}{R \cdot T} = -\frac{dV_{a,r}}{V} \quad (1.40)$$

$$\frac{c_p dT_{a,r}}{R \cdot T} = -\frac{dp_{a,r}}{p} \quad (1.41)$$

Nach Integration (mit  $dx/x = d\ln x$ ) ergibt sich für eine reversible adiabatische Expansion vom Zustand 1 nach Zustand 2

$$\frac{c_V}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = -(\ln V_2 - \ln V_1) \quad (1.42)$$

$$\frac{c_V}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = \ln V_1 - \ln V_2 \quad (1.43)$$

$$\frac{c_p}{R}(\ln T_2 - \ln T_1) = \ln p_2 - \ln p_1 \quad (1.44)$$

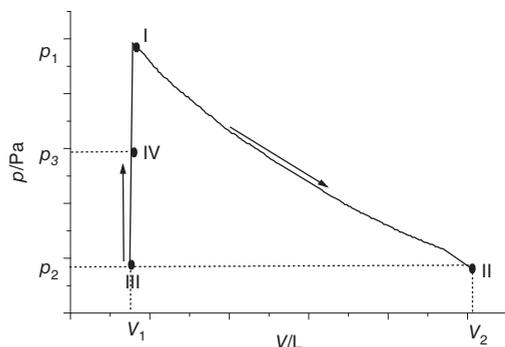
Zum Quotienten  $c_p/c_V$  (dem Adiabatenkoeffizient) gelangt man durch Division von Gl. (1.42) durch Gl. (1.44):

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln V_1 - \ln V_2} \quad (1.45)$$

In Gl. (1.43) ist der Ausdruck  $\ln V_1 - \ln V_2$  allerdings nicht bekannt (die adiabatische Expansion erfolgt „ins Freie“). Er läßt sich jedoch über den zweiten Teil des Experiments (isochore Erwärmung) auf Meßgrößen zurückführen. Hierzu betrachten wir die Abb. 1.12. Nach der adiabatischen Expansion wird nur noch das Volumen  $V_1$  betrachtet, da ein Teil des Gases entwichen ist.  $V_1$  wird danach isochor auf  $T_1$  (Umgebungstemperatur) zurückgeführt. Dabei stellt sich der Druck  $p_3$  ein.

In Abb. 1.12 entspricht der Zustand:

- I: Zustandsgrößen vor der adiabatischen Expansion  
 $p_1, V_1, T_1$ , es werden  $n$  Mole Gas betrachtet
- II: Zustandsgrößen nach der adiabatischen Expansion  
 $p_2, V_2, T_2$ , es werden  $n$  Mole Gas betrachtet
- III: Zustandsgrößen vor der isochoren Erwärmung  
 $p_2, V_1, T_2$ , es werden  $n'$  Mole Gas betrachtet
- IV: Zustandsgrößen nach der isochoren Erwärmung  
 $p_3, V_1, T_1$ , es werden  $n'$  Mole Gas betrachtet



**Abb. 1.12** Zustandsgrößen  $p, V$  und  $T$  bei adiabatischer Expansion ( $I \rightarrow II$ ) und folgender isochorer Erwärmung ( $III \rightarrow IV$ ) eines Teils des idealen Gases.