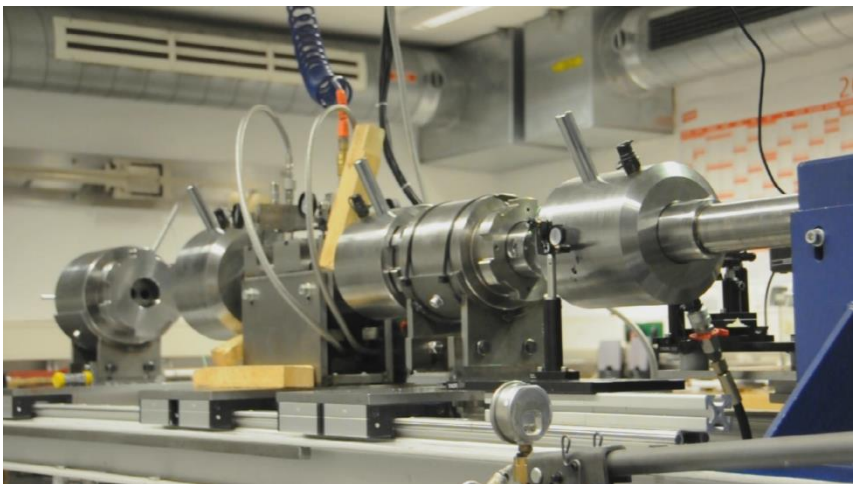


Bestimmung des Zustandes von Wasserstoffgas in einem Leichtgasbeschleuniger

Bericht A 01/15



Student:
M. Becker

Betreuer:

TU-Ilmenau:
Prof Dr. S. Stapf

Fraunhofer EMI:
R. Putzar

Januar 2015
Freiburg i. Br.

Bestimmung des Zustandes von Wasserstoffgas in einem Leichtgasbeschleuniger

Bericht A 01/15

Berichtersteller:

M. Becker
Mitarbeiter – Raumfahrttechnologie

Betreuer:

R. Putzar
Wissenschaftlicher Mitarbeiter – Raumfahrttechnologie

M. Schimmerohn
Gruppenleiter – Raumfahrttechnologie

Dr. F. Schäfer
Abteilungsleiter – Systemlösungen

Prof. Dr.-Ing. habil. S. Hiermaier
Leiter des Ernst-Mach-Instituts

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und ohne unerlaubte fremde Hilfe selbstständig angefertigt und verfasst habe.

Freiburg, Januar 2015
Moritz Becker

Inhalt

1	Einleitung	6
2	Ziel der Bachelorarbeit	8
3	Theoretische Grundlagen	9
3.1	Leichtgasbeschleuniger	9
3.1.1	Das Konzept der Twingun	11
3.2	Eigenschaften von Wasserstoff	12
3.3	Repräsentative Experimente zu den Eigenschaften von Wasserstoff bei hohen Drücken	15
4	Messung der Dichte	17
4.1	Allgemeines	17
4.2	Das Messverfahren	18
4.3	Der experimentelle Aufbau	19
4.3.1	Schwingungsmessung	22
4.4	Messergebnisse	23
4.5	Auswertung der Messergebnisse	25
4.5.1	Die Berechnung der Dichte	27
4.5.2	Einfluss der Geometrie des umgebauten Kopplungsstückes auf das Messergebnis	31
4.5.3	Ursache für den Signalabbruch	33
5	Eine thermodynamische Zustandsgleichung für Wasserstoff	35
5.1	Einführung	35
5.2	Das zweiatomige ideale Gas	37
5.3	Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen	41
5.4	Störungsrechnung mit Variationsansatz in der Fluidtheorie	44
5.4.1	Störungsrechnung mit Variationsansatz nach G. A. Mansoori und F. B. Canfield	44
5.4.2	Das Harte-Kugel-System	49
5.5	Ergebnisse der Zustandsgleichungsberechnung	55
6	Ermittlung weiterer thermodynamischer Größen über die Zustandsgleichung	58
6.1	Temperaturbestimmung	58
6.2	Die Schallgeschwindigkeit	62
7	Schlussfolgerung	69

8	Literatur	70
9	Abkürzungsverzeichnis	73
10	Formelzeichen	74
11	Skripte	75

1 Einleitung

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Prüfungsordnung des Bachelorstudiengangs Technische Physik der Technischen Universität Ilmenau verfasst. Die an der Hochschule vermittelten theoretischen Grundlagen und die Kenntnisse des Bachelorstudiums sollen in dieser wissenschaftlichen Arbeit angewandt werden.

Die Arbeit ist das Ergebnis einer Studie am Fraunhofer-Institut für Kurzeitdynamik, Ernst-Mach-Institut, EMI, in Freiburg. Das EMI ist ein Institut der Fraunhofer-Gesellschaft (FhG). Die FhG betreibt angewandte Forschung zum direkten Nutzen für Unternehmen und zum Vorteil der Gesellschaft. Vertragspartner und Auftraggeber sind Industrie- und Dienstleistungsunternehmen sowie die öffentliche Hand. Das Ernst-Mach-Institut befasst sich mit physikalisch-technischen Aspekten schnell ablaufender, mechanischer und fluiddynamischer Vorgänge und hat seine Aufgabenschwerpunkte in den Bereichen Sicherheit, Verteidigung, Raumfahrt und Verkehr.

Ein Schwerpunkt der Arbeit in der Gruppe Raumfahrttechnologie am Fraunhofer EMI stellen experimentelle Untersuchungen zur Wirkung von Weltraummüll und Mikrometeoroiden auf Raumfahrzeuge und deren Komponenten dar (1). Hierzu betreibt das Fraunhofer EMI mehrere zweistufige Leichtgasbeschleuniger, mit denen millimetergroße Partikel auf orbitale Geschwindigkeiten von über 9 Kilometern in der Sekunde beschleunigt werden können.

Die Beschleunigung in solchen Leichtgasbeschleunigern erfolgt mittels eines extrem komprimierten Wasserstoffgases. Für das Verständnis und die Optimierung des Beschleunigungsprozesses ist ein detailliertes Wissen über den thermodynamischen Zustand des Wasserstoffgases während des Beschleunigungsprozesses erforderlich.

Hildisch untersucht und vergleicht in (2) verschiedene Methoden zur Messung von Zustandsgrößen zur Bestimmung der Dichte, des Druckes und der Temperatur. Diese Messverfahren sollen an einem zweistufigen Leichtgasbeschleuniger Anwendung finden, der am Fraunhofer EMI zur experimentellen Simulation von Impaktvorgängen verwendet wird. Hauptkriterium ist eine möglichst hohe zeitliche Auflösung der Messverfahren, um die Vorgänge, die während des Abschusses stattfinden, genau verfolgen zu können. Diese laufen innerhalb weniger Mikrosekunden ab.

Der Druck kann mit einem kommerziell erhältlichen Piezodrucksensor bestimmt werden. Zur Bestimmung der Dichte erfüllt nach Hildisch (2) vor allem ein Messverfahren die nötigen Anforderungen an die zeitliche Auflösung und die Genauigkeit der Messergebnisse. Bei diesem Verfahren wird die Dichte über die optische Weglängenänderung eines Laserstrahls bestimmt, der durch das sich verdichtende Medium (hier Wasserstoff) läuft.

Ziel ist es, neben Dichte und Druck außerdem die Temperatur und Schallgeschwindigkeit zu ermitteln. Die Kenntnisse, die aus solchen Daten gewonnen werden, können zur Verbesserung bzw. zur Entwicklung leistungsstärkerer Leichtgasbeschleuniger genutzt werden. Es sei angemerkt, dass derartige Daten für Leichtgasbeschleuniger noch nicht existieren. Nach den Arbeiten von Jan Hildisch (2) ist die Messung weiterer Größen mit einem erheblichem Aufwand verbunden. Sinnvoller erscheint daher, solche Größen mithilfe einer Zustandsgleichung aus den beiden gemessenen Größen Druck und Dichte zu bestimmen. Hierfür wird eine Zustandsgleichung benötigt, die einen möglichst großen Gültigkeitsbereich bis 2 GPa besitzt. Mithilfe einer solchen Zustandsgleichung können dann die Temperatur, Schallgeschwindigkeit und weitere relevante Größen bestimmt werden.

An dieser Stelle möchte ich mich insbesondere bei Robin Putzar für seine tatkräftige Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit bedanken.

2 Ziel der Bachelorarbeit

Ziel dieser Bachelorarbeit ist die Bestimmung verschiedener thermodynamischer Größen von Wasserstoff in einem Leichtgasbeschleuniger (LG-Beschleuniger). In einem solchen Beschleuniger kommt es zu einer starken Verdichtung des Gases in die Größenordnung von 100 kg/m^3 innerhalb weniger $100 \mu\text{s}$, wobei genaue Werte bisher nicht bekannt sind. Eine genaue Messung thermodynamischer Größen in einem so kleinen Zeitfenster erweist sich als schwierig.

Im Rahmen einer früheren Arbeit (2) stellte sich heraus, dass experimentell nur der Druck und die Dichte ohne zu großen Aufwand bestimmbar sind, wobei der Druck über einen gewöhnlichen Piezodrucksensor gemessen werden kann. Die Dichte muss über ein bisher weniger etabliertes optisches Verfahren bestimmt werden. Ein erstes Konzept des Messaufbaus wurde im Rahmen eines Praktikums vorbereitet und Testversuche an einer mit Wasserstoff gefüllten Probedruckkammer wurden durchgeführt.

In Anbetracht dieser Tatsache müssen weitere gesuchte Größen wie die Schallgeschwindigkeit c_s oder die Temperatur über eine geeignete Zustandsgleichung aus den bestimmbareren Größen berechnet werden.

Diese Arbeit teilt sich daher in 3 Hauptthemen. Das erste Hauptthema behandelt die Messung der Dichte und des Druckes, das zweite die Zustandsgleichung von Wasserstoff und deren Berechnung. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse aus den beiden ersten Hauptthemen kombiniert, um weitere Eigenschaften des Wasserstoffgases im Leichtgasbeschleuniger zu ermitteln.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Leichtgasbeschleuniger

Viele Beschleunigerkonzepte, wie etwa herkömmliche Kanonen und Gewehre, wie sie auch das Militär nutzt, verwenden als Treibgas die Abbrandprodukte eines Treibladungspulvers. Die Geschwindigkeit, mit der derartige »Beschleuniger« Projektile verschießen können, ist unter anderem durch die maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit des Treibgases begrenzt. Treibladungspulver bestehen im Wesentlichen aus Nitrozellulose. Die Produkte beim Abbrand sind (im Wesentlichen) CO_2 , CO , H_2O , N_2 . Davon ist CO_2 das schwerste Molekül mit ca. 44 u (3). Damit ist das Treibgas im Verhältnis zu anderen Gasen träge und die Projektilgeschwindigkeit auf etwa 3000 m/s begrenzt (4).

Es bietet sich also an, das Treibgas durch ein leichteres Gas, etwa Wasserstoff auszutauschen. Wasserstoff als leichtestes, technisch verfügbares Gas hat eine Molekülmasse von nur 2,002 u (3). Damit lassen sich nun sehr viel höhere Geschwindigkeiten von im Regelbetrieb bis etwa 8 km/s erreichen. Solch hohe Geschwindigkeiten sind notwendig, um beispielsweise die Einschläge von Weltraumschrott auf Satellitenteile zu simulieren (1). Weltraumschrott, der die Erde im niedrigen Erdorbit umkreist, hat Orbitalgeschwindigkeiten von etwa 7,5 km/s (5).

Aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit sind auch kleine Meteoroiden eine ständige Gefahr für die Raumfahrt. Es ist daher notwendig, die Auswirkung von Einschlägen solcher Asteroiden näher zu untersuchen. Abbildung 1 gibt eine ungefähre Vorstellung von der Anzahl an Mikroasteroiden, die unsere Erde umkreisen.

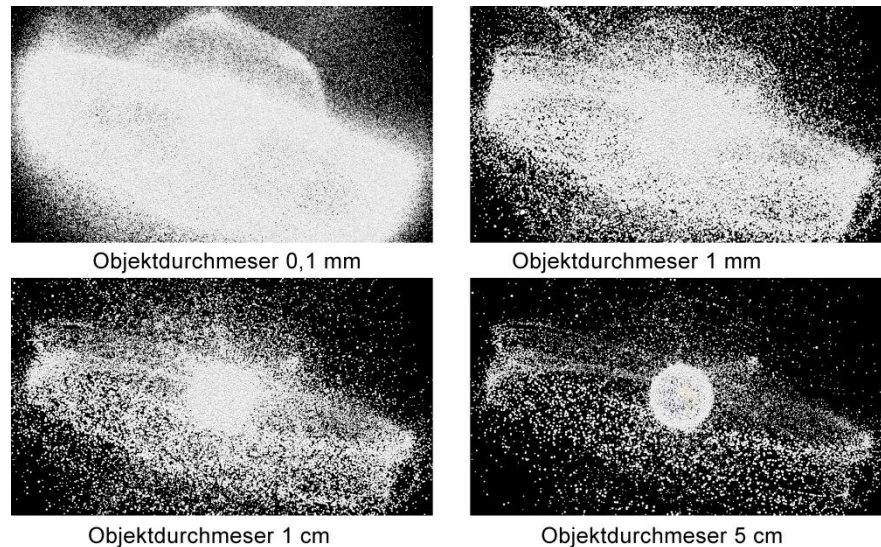


Abbildung 1: Die TU Braunschweig beschäftigt sich mit der Modellierung der Teilchenumgebung im Erdorbit und hat das beste Modell dazu entwickelt. Die Bilder in dieser Abbildung stammen von der TU Braunschweig und veranschaulichen die Teilchendichte für verschiedene Teilchengrößen. © TU Braunschweig.

Der Aufbau eines Leichtgasbeschleunigers besteht im Wesentlichen aus dem Treibrohr und einem Lauf. Das Treibrohr sogenannter zweistufiger Leichtgasbeschleuniger ist in zwei Abschnitte geteilt, die durch einen beweglichen Kolben voneinander getrennt sind. In der ersten Stufe befindet sich ein Treibladungspulver, das beim Abbrennen den Kolben beschleunigt. Dieser wiederum komprimiert das sich im Pumprohr des Leichtgasbeschleunigers befindliche Wasserstoffgas. Das Ende dieses zweiten Abschnittes und der Lauf, in dem sich das Projektil befindet, sind häufig durch eine Membran voneinander getrennt. Ab einem gewissen Druck birst diese Membran auf, und das Gas dehnt sich in Richtung des Laufs aus, wobei das Projektil durch den entstehenden Gasstrom beschleunigt wird.

Die Leistungsfähigkeit derartiger Leichtgasbeschleuniger hängt von verschiedenen Faktoren ab. Einige dieser Faktoren sind die Menge an Treibladungspulver, die Masse des Projektils, die Dicke der Membran und der Leichtgasdruck im Pumprohr. Aufgrund des hohen Verschleißes werden die Grenzen solcher Beschleuniger selten ausgereizt.

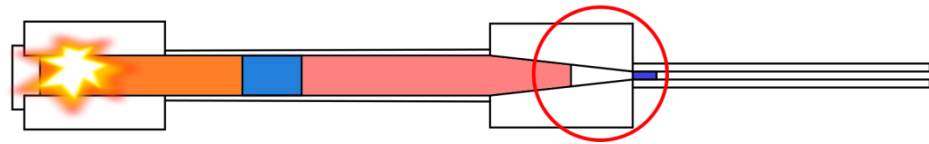


Abbildung 2: Zu sehen ist das Konzept eines zweistufigen Leichtgasbeschleunigers. In dem rot umkreisten Bereich befindet sich bei uns das Kopplungsstück, in das die Messsensorik eingebaut ist. Quelle Bild: (6)

Bisher experimentell weitgehend unerforscht ist das Verhalten des Wasserstoffgases während dieses Kompressions- und Expansionsvorganges in einem Leichtgasbeschleuniger. Das hängt auch mit der Schwierigkeit zusammen, innerhalb des sehr kurzen Zeitintervalls von ca. $500 \mu s$, in dem dieser Vorgang stattfindet, entsprechende Größen, die das Verhalten des Gases beschreiben, zu messen. Es zeigt sich, dass lediglich der Druck auf einfache Art und Weise (der Druck des Treibgases in Leichtgasbeschleunigern wurde auch schon im Zusammenhang mit anderen Arbeiten gemessen) (7) zu messen ist.

In dieser Arbeit wird erstmals auch die Dichte des Treibgases in einem Leichtgasbeschleuniger experimentell bestimmt. Dazu bedarf es eines weniger etablierten Messverfahrens, das sich den Zusammenhang zwischen makroskopischer Dielektrizitätszahl und Dichte in der Clausius-Mosotti-Gleichung zunutze macht (2).

3.1.1 Das Konzept der Twingun

Die in dieser Arbeit behandelten Versuche wurden an einem neuartigen Leichtgasbeschleuniger, der Twingun durchgeführt. Im Unterschied zu normalen zweistufigen Leichtgasbeschleunigern besteht die Twingun aus zwei separierten ersten Stufen, die erst kurz vor dem Lauf zusammengeführt werden.

Die beiden ersten Stufen und der Lauf sind hier durch ein separates Bauteil, das sogenannte Kopplungsstück, miteinander verbunden. In diesem befinden sich eine Bohrung zur Implementierung eines Drucksensors sowie eine durchgehende Bohrung, die von beiden Seiten mit Saphirgläsern abgeschlossen ist. Dieser Durchgang ermöglicht es, einen Laser durch das Kopplungsstück zu schicken, der hier zur Messung der Dichte des sich darin befindlichen Wasserstoffgases eingesetzt wird.

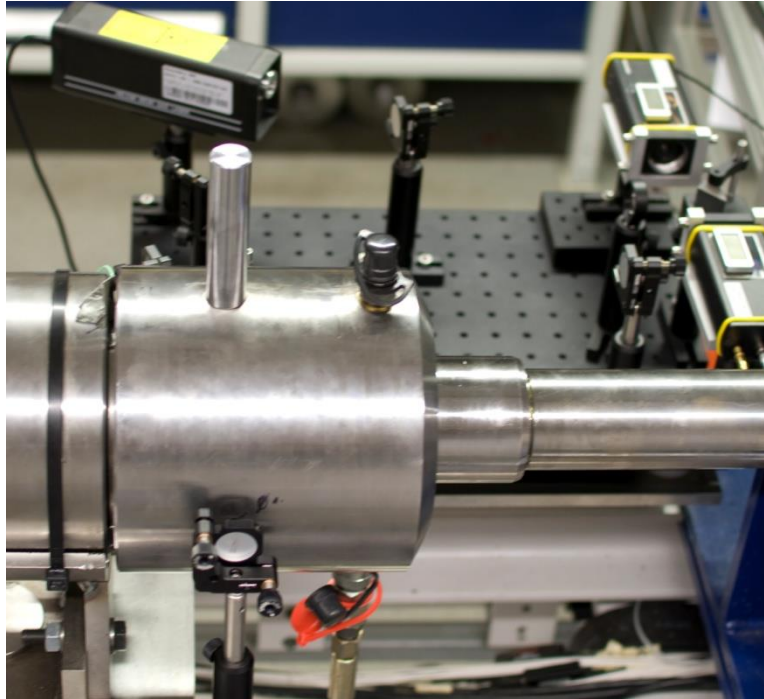


Abbildung 3: In dieser Abbildung ist der Teil des Leichtgasbeschleunigers zu sehen, in dem sich das Kopplungsstück mit der Sensorik befindet. Im Hintergrund des Bildes ist die Messapparatur zur Bestimmung der Dichteänderung zu sehen. Im Vordergrund sieht man den kleinen runden Spiegel, der den Laserstrahl zurück auf die andere Seite durch das Kopplungsstück hindurch schickt. © Fraunhofer EMI.

3.2 Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoff ist das einfachste und daher am besten untersuchte Element.

Das am häufigsten vorkommende Isotop des Wasserstoffs ist ^1H , also Wasserstoff, dessen Kern lediglich aus einem Proton besteht. Die natürliche Häufigkeit liegt bei 99,98857 % (8). Außerdem existieren noch zwei weitere natürlich vorkommende Isotope ^2H (natürliche Häufigkeit 0,01157%) und ^3H (natürliche Häufigkeit 10^{-15} %) (8), die wegen ihrer Seltenheit im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Bestandteile des natürlich vorkommenden Wasserstoffgases vernachlässigt werden.

Atomarer Wasserstoff hat wegen des einzelnen Kernprotons einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und damit die zwei Spinausrichtungen $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Für molekularen Wasserstoff H_2 ergeben sich damit die zwei Spinzustände 1 und 0. Sind die einzelnen Kernspins parallel zueinander ($l = 1$), so spricht man von Ortho-

Wasserstoff. Sind die Spins hingegen antiparallel ausgerichtet ($I = 0$), spricht man von Para-Wasserstoff (9).

Zwischen diesen beiden Sorten stellt sich abhängig von den äußeren Bedingungen ein Gleichgewicht ein. Wobei das Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen auf Seiten des Para-Wasserstoffs liegt, da hier lediglich ein Zustand möglich ist ($S \rightarrow 0$). Unter Standard-Bedingungen liegen ca. 25 % in Para-Stellung, 75 % in Ortho-Stellung vor (9). Der Spinzustand der Wasserstoffkerne hat Auswirkungen auf das Wechselwirkungspotential und die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls. Vor allem die Schallgeschwindigkeit und die spezifische Wärmekapazität hängen von dem Para-Ortho-Verhältnis ab (10). Im in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereich sind Abweichungen des Para-Ortho-Verhältnisses vom Standardzustand von keinem Interesse, da diese erst bei sehr viel niedrigeren Temperaturen auftreten (10). Bei Temperaturen ab etwa 500 K sind die Eigenschaften von reinem Para-Wasserstoff und Normal-Wasserstoff sehr ähnlich (10). Reiner Ortho-Wasserstoff kommt in natürlicher Form nicht vor.

Molekularer Wasserstoff wird bei einer Energie von 436,002 kJ/mol (11) in atomaren Wasserstoff zerlegt, diesen Vorgang nennt man auch Dissoziation. Juranek (12) hat in seiner Arbeit von 2004 eine Zustandsgleichung für Wasserstoff entwickelt, die über verschiedene Phasen hin Gültigkeit besitzt. Unter anderem wurde dabei der Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur und Dichte bestimmt.

Interessant im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist der Zustand von Wasserstoff bei Temperaturen von 300 K – 1700 K und Dichten bis etwa 120 kg/m^3 .

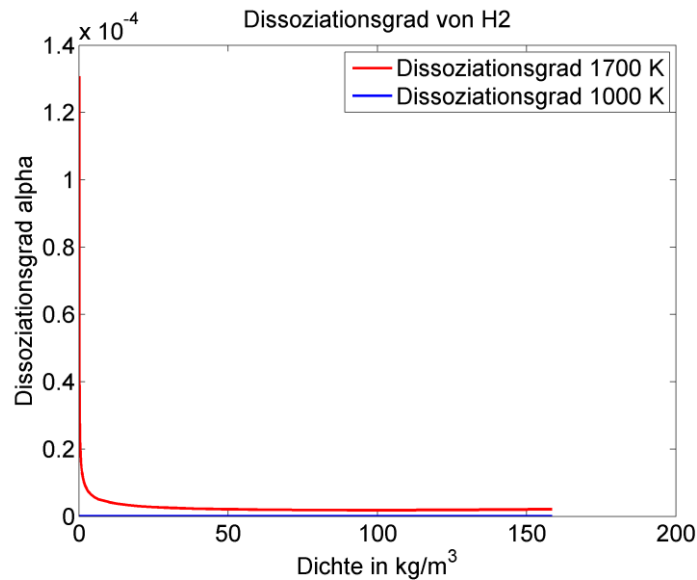


Abbildung 4: Die Abbildung zeigt den Dissoziationsgrad von Wasserstoff über der Dichte für die Temperaturen 1000 K und 1700 K. Wie anhand der Abbildung zu sehen ist, setzt die Dissoziation erst ab 1700 K überhaupt sichtbar ein, bleibt aber auch hier sehr gering. Die Werte stammen aus den Arbeiten von Juránek et al. (12).

Wie Abbildung 4 zeigt, ist der Dissoziationsgrad in dem von uns betrachteten Bereich verschwindend gering, sodass dieser vernachlässigt werden kann.

Die Anregungsenergien des Wasserstoffatoms liegen im Bereich von 10^{-19} J/Atom (13). Die angeregten Elektronenzustände leisten daher nur bei sehr hohen Temperaturen (mehr als 10 000 K) einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zu den thermodynamischen Eigenschaften. Wir betrachten Wasserstoff nur bis zu einer Temperatur von etwa 1700 K.

Bei sehr hohen Dichten um $1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ tritt der Effekt der Druckionisation auf, diesen müssen wir im hier betrachteten Bereich ebenfalls nicht beachten (12).

3.3 Repräsentative Experimente zu den Eigenschaften von Wasserstoff bei hohen Drücken

Es wurden bereits einige Experimente zum Verhalten von Wasserstoff bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Dabei muss zwischen statischen und dynamischen Experimenten unterschieden werden. In statischen Experimenten wird die Probe in einem ausgedehnten Zeitraum einem konstanten Druck ausgesetzt. Bei der dynamischen Methode bleibt der Druck nicht konstant, sondern ändert sich innerhalb kürzester Zeit stark (12). Die Kompression des Wasserstoffgases im Leichtgasbeschleuniger stellt also ein dynamisches Verfahren dar. Eine statische Methode ist beispielsweise die, bei der die Probe zwischen zwei Diamanten zusammengedrückt wird. Die Silvera Group der Harvard University geht nach diesem Verfahren vor, um metallischen Wasserstoff zu erzeugen (14).

Das Interesse an derartigen Experimenten ist vor allem in der Astrophysik groß, da die Ergebnisse solcher Experimente der Beschreibung von Gasplaneten und Sonnen dienen, die größtenteils aus Wasserstoff bestehen und in deren Inneren hohe Drücke und Temperaturen auftreten. Aber auch in der Fahrzeugindustrie, der Chemieindustrie und bei der Erforschung erneuerbarer Energien ist man an den Eigenschaften von Wasserstoff interessiert, um z.B. neue Verfahren der Wasserstoffspeicherung zu entwickeln.

Ist man an dem dynamischen Verhalten von Wasserstoff interessiert, so stehen derzeit hauptsächlich zwei Methoden zur Verfügung. Erstens die Stoßkompression, wie sie im Zuge dieser Arbeit zur Anwendung kommt, oder zweitens die schlagartige Kompression durch das Zusammenziehen eines Hohlleiters durch ein Magnetfeld, welches durch einen starken Strom erzeugt wird, der den Hohlleiter durchfließt (12). Für letzteres Experiment wurde in einem Kondensator im Sandia National Laboratory eine Energie von 230 TW gespeichert, die dann einen sehr hohen Strom mit entsprechendem Magnetfeld erzeugt (15). Die Entladung zeigt sich in sehr eindrucksvollen Bildern, siehe Abbildung 5.

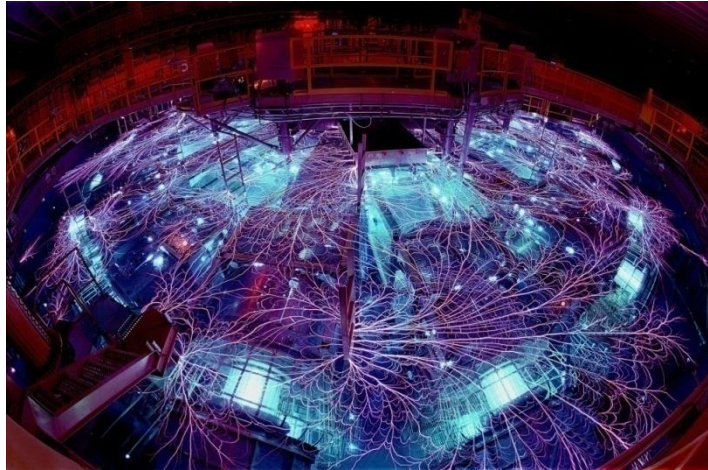


Abbildung 5: Die Z-Maschine im Sandia National Laboratory speichert bis zu 230 TW an Energie. Diese wird in einen mit Wasserstoff gefüllten Hohlleiter geleitet, der sich durch das starke entstehende Magnetfeld zusammenzieht und das Gas komprimiert. Quelle Bild: (16)

Vergleichbare Kompressionen im dynamischen Experiment erreichte man lediglich im Nova-Laserexperiment (17), bei dem ein Laser auf eine Aluminiumplatte gerichtet wurde. Durch die extreme Energie des Lasers wurde die Platte derart erhitzt, dass die herausschießenden Atome den Aluminiumblock wie ein Triebwerk beschleunigten, der daraufhin das Gas verdichtete und einen Druck von 1 Mbar erzeugte.

Beide Experimente sind Extremfälle, deren Ergebnisse vor allem für die Astrophysik von Interesse sind. In unserem Fall werden sehr viel geringere Drücke und Dichten erwartet.

4 Messung der Dichte

4.1 Allgemeines

Die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften des Treibgases in einem Leichtgasbeschleuniger ist eine herausfordernde Aufgabe, da hohe Anforderungen an die Messapparatur gestellt werden. Ein Leichtgasbeschleuniger, wie er am EMI in Freiburg steht, komprimiert das Treibgas, sei es Helium oder Wasserstoff, innerhalb von weniger als 500 μ s auf das 1000-fache. Bei diesem Vorgang kommt es zudem zu Temperaturschwankungen bis weit über 1000 K.

Die Messapparatur muss daher widerstandsfähig gegen hohe Druck- und Temperatureinflüsse sein und zudem eine hohe zeitliche Auflösung besitzen. Ein Piezodrucksensor erfüllt diese Bedingungen und eignet sich daher gut zur Bestimmung des Druckes in einem LG-Beschleuniger.

J. Hildisch (2) hat sich in einem früheren Bericht mit verschiedenen Methoden zur Messung der Temperatur und der Dichte beschäftigt. Hier werden nun kurz die im Bericht vorgeschlagenen Methoden erwähnt.

Die Machbarkeitsprüfung in (2) zeigt, dass die Messung der Temperatur über die Detektion von Wärmestrahlung ungeeignet ist. Auch die Verwendung eines Pyrometers ist zu verwerfen, da hier die strahlende Fläche bekannt sein muss. Diese ist bei einem Gas aber nicht einfach bestimmbar. Die Ermittlung mittels spektroskopischer Verfahren ist über die Aufnahme von Rotationspektren möglich. Hier wird die nötige zeitliche Auflösung nicht erreicht. Besser geeignet ist die Messung des Raman-Schwingungsspektrums oder eine Messung auf Basis kohärenter Anti-Stokes-Raman-Streuung. Hier ist der experimentelle Aufwand zu hoch, sodass alle untersuchten Methoden zur Bestimmung der Temperatur ungeeignet sind.

Eine einfachere Methode bietet sich bei der Messung der Dichte an. Es zeigt sich, dass die Clausius-Mosotti-Gleichung (18), die einen Zusammenhang zwischen der Permittivität, der Polarisierbarkeit und der Dichte darstellt, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Erkenntnissen steht. Es bietet sich daher an, ein Messverfahren zu verwenden, mittels dem die Permittivität oder aber der Brechungsindex des Treibgases bestimmt werden kann.

4.2 Das Messverfahren

Die Clausius-Mosotti-Gleichung hat die folgende Form:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha \quad 4.1$$

Dabei ist M die molare Masse, α die Polarisierbarkeit des Gases, ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die Permittivität des Gases, ρ die Dichte des Gases und N_A die Avogadrozahl. Die Polarisierbarkeit von H_2 liegt bei $\alpha = 9,09 \cdot 10^{-41} \frac{A^2 s^4}{kg}$ (19). Es sollte darauf geachtet werden, dass in der Literatur α nicht einheitlich im selben Einheitensystem verwendet wird. So stößt man häufig auf α in Einheiten von m^3 . Dabei handelt es sich um α in Einheiten von $\frac{A^2 s^4}{kg}$ geteilt durch $4 \pi \varepsilon_0$, also: $\alpha' = \alpha / (4 \pi \varepsilon_0)$.

Wenn die magnetische Permeabilität μ_r mit 1 genähert wird, kann mit $n^2 = \varepsilon_r \mu_r$, wobei n der Brechungsindex ist, die obige Gleichung umgeformt werden zu:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \alpha \quad 4.2$$

Es muss also lediglich die Änderung des Brechungsindex gemessen werden, um den Dichteverlauf im Treibgas ermitteln zu können.

Zur Bestimmung der Änderung des Brechungsindex eignet sich hier ein einfaches Michelson-Interferometer. Dieses bringt zwei Laserstrahlen zur Interferenz, wodurch ein Interferenzmuster entsteht. Je nach Gangunterschied der beiden Strahlen, der z.B. durch die Änderung des vom einen Laserstrahl zurückgelegten Weges, oder aber auch durch Änderungen der Eigenschaften des durchleuchteten Mediums variieren kann, verschieben sich die Interferenzstreifen im Interferenzmuster.

Die optische Weglängenänderung steht mit dem Gangunterschied der beiden Laserstrahlen wie folgt in Beziehung:

$$z \cdot \lambda = (n - n_0) \cdot l \quad 4.3$$

Dabei ist $z \cdot \lambda$ der Gangunterschied der beiden Laserstrahlen. Bei ganzzahligen z haben sich die Interferenzstreifen um z Interferenzmaxima verschoben. Wird die Verschiebung während des Kompressionsvorgangs gemessen, so kann

daraus mit bekannter Wellenlänge des Lasers die Brechungsindexänderung bestimmt werden.

Da sich die Wellenlänge des Lasers im Medium mit der Dichte ändert, ist es von Vorteil, die obige Gleichung in Abhängigkeit von der Laserfrequenz zu formulieren. Eine kurze Umformung liefert:

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \frac{z \cdot \lambda}{l} \text{ mit } \lambda = \frac{c}{f_{HeNe}} = \frac{c_0}{f \cdot n} \\ \Rightarrow n &= n_0 + \frac{c_0 \cdot z}{f \cdot n \cdot l} & 4.4 \\ \Rightarrow n^2 - n_0 \cdot n - \frac{c_0 \cdot z}{f \cdot l} &= 0 \end{aligned}$$

Man erhält zwei mögliche Lösungen für n :

$$n_1 = \frac{1}{2} \left(-\frac{\sqrt{4 \cdot c_0 \cdot z + f \cdot l \cdot n_0^2}}{\sqrt{f \cdot l}} + n_0 \right) \quad 4.5$$

$$n_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{4 \cdot c_0 \cdot z + f \cdot l \cdot n_0^2}}{\sqrt{f \cdot l}} + n_0 \right) \quad 4.6$$

Nach kurzer Rechnung zeigt sich, dass n_1 physikalisch nicht sinnvolle (negative) Werte, n_2 hingegen korrekte Ergebnisse liefert.

4.3 Der experimentelle Aufbau

Der Messapparat besteht hauptsächlich aus einem Michelson-Interferometer. Für die Implementierung des Interferometers als Messgerät in den Leichtgasbeschleuniger wurde das Kopplungsstück des Leichtgasbeschleunigers – das ist jenes Bauteil, in dem die Kanäle der Kolben zusammengeführt werden – mit einem Fenster versehen. Einer der beiden am Strahlteiler entstehenden Laserstrahlen wird durch dieses Fenster geschickt, sodass sich dessen Gangunterschied zum zweiten Strahl mit der Dichte des Treibgases im Verlaufe des Versuches ändert.

Um einen ungehinderten Durchgang für den Laserstrahl zu ermöglichen, wurde ein Kanal von 4 mm Durchmesser in besagtes Kopplungsstück eingearbeitet. Zum Verschließen wurden 4 mm dicke Saphirgläser eingesetzt, die Drücken bis ca. 5000 bar standhalten. Die beiden Strahlen werden nach dem Durchgang des einen Strahls durch das Kopplungsstück zur Interferenz gebracht. Die

Verschiebung des Interferenzmusters wird mithilfe einer Photodiode aufgezeichnet.

Im Laufe des Abschussvorgangs wird das Treibgas bis zu einem Maximalwert zusammengepresst, um sich im Anschluss wieder auszudehnen. Das hier vorgestellte Messverfahren bringt es mit sich, dass das Vorzeichen, mit dem sich der Brechungsindex ändert, nicht einfach bestimmt werden kann. Der Einsatz einer einzelnen ortsfesten Photodiode würde lediglich die Intensitätsänderung durch die Verschiebung des Interferenzmusters an einem Ort messbar machen, nicht aber die Richtung dieser Verschiebung. Diese ist für die Auswertung von Bedeutung, um zwischen Dichteanstieg und Dichteabfall unterscheiden zu können.

Abhilfe verschafft der Einsatz zweier Photodioden, die die Lichtintensitätsänderung an unterschiedlichen Orten entlang des Interferenzmusters messen. Über den Phasenunterschied der von den beiden Dioden aufgezeichneten Signale kann nun eine Richtungsänderung der Verschiebung ermittelt werden. Sichtbar ist diese Änderung durch eine Umkehr der Phasenverschiebung.

Entscheidend für die Funktionalität einer solchen Messapparatur ist die Wahl geeigneter Photodioden. Diese müssen sowohl empfindlich genug sein, um die Intensitätsänderung zu registrieren, als auch eine hohe zeitliche Auflösung ermöglichen. Eigens durchgeführten Berechnungen zufolge müssen bei einem Druckanstieg von 1 bar auf 10 000 bar ca. 14 000 Peaks gemessen werden. Bei einer ungefähren Dauer des Kompressions- und Expansionsvorgangs von 400 μs im Kopfstück des Leichtgasbeschleunigers findet daher eine Verschiebung des Interferenzmusters um den Abstand zweier benachbarter Maxima ca. alle 28 ns statt. Dies ist lediglich eine grobe Abschätzung, bei der ein linearer Druckanstieg und Abfall angenommen wurde. Dies ist im Experiment nicht der Fall. Derartige Anforderungen werden am ehesten von einer Avalanche-Photodiode erfüllt.

Die Empfindlichkeit hinsichtlich der Strahlungsintensität ist abhängig vom verwendeten Laser zu wählen. Hier wurde ein 800- μW -Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet. Eine erhebliche Abschwächung der Leistung des Lasers durch die Spiegel und Linsen im Versuchsaufbau ist zu berücksichtigen.

Um die Verschiebungsrichtung des Interferenzmusters zu bestimmen, eignet sich am besten ein Photodiodenarray. Aus kostentechnischen Gründen sowie der zur Verfügung stehenden Entwicklungszeit wurde hier auf den Einsatz zweier Photodiodenmodule gesetzt. Aufgrund der Größe der verwendeten Photodioden war es nicht möglich, die Dioden nebeneinander zu platzieren, da in diesem Fall das Interferenzmuster derart hätte vergrößert werden müssen, dass die Lichtintensität, die auf die aktive Fläche der Dioden gelänge, nicht

mehr ausreichend wäre. Daher wurde der Laserstrahl nach dem Zusammenführen der zuvor getrennten Strahlen erneut aufgespalten. Um einen Intensitätsverlust zu vermeiden, kam kein Strahlteiler, sondern ein Spiegel mit 90°-Kante zum Einsatz.

Der fertige Aufbau, so wie er hier zum Einsatz kam, ist in Abbildung 6 zu sehen.

Die verwendeten Photodioden haben eine aktive Fläche vom Durchmesser $500\ \mu\text{m}$. Die Anstiegszeit liegt bei lediglich $0.5\ \text{ns}$, allerdings wird dieser Wert in der Praxis durch die Verstärkertechnik verschlechtert.

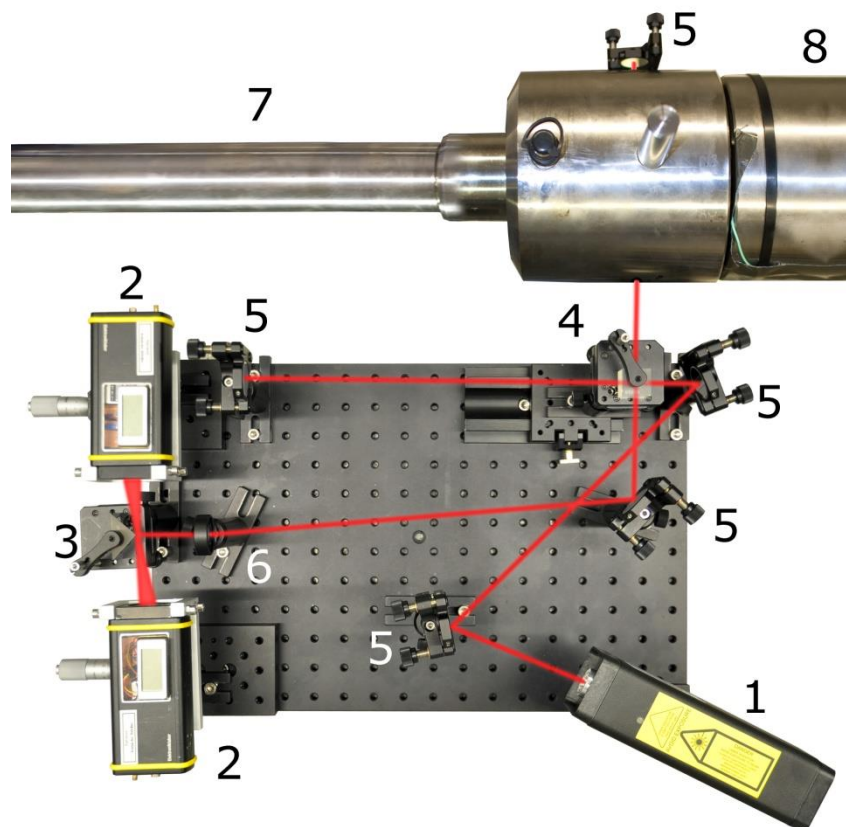


Abbildung 6: Die obige Abbildung zeigt den Versuchsaufbau, wie er am LG-Beschleuniger aufgebaut wurde. Oben rechts im Bild ist das Hochdruckteil des LG-Beschleunigers (8) zu sehen, sowie links der Übergang über das Kopplungsstück (5) in den Lauf (7). Unten im Bild steht das Michelson-Interferometer, bestehend aus dem Laser (1), der Spiegelanordnung (5), einem Strahlteilerwürfel (4), einer Linse zum Weiten des Laserstrahls (6), einem 90°-Winkel-Spiegel (3) und den zwei Photodiodenmodulen (2). © Fraunhofer EMI.



Abbildung 7: Die Photodiode in ihrer Haltevorrichtung. In der Mitte ist die 0,5 mm große aktive Fläche zu sehen, auf die der Interferenzstreifen fokussiert wird. ©Fraunhofer EMI.

4.3.1 Schwingungsmessung

Bei dem Betrieb eines Leichtgasbeschleunigers wirken Kräfte, die die Messapparatur zum Schwingen bringen. Entscheidend ist daher die Antwort auf die Frage, ob sich bzw. wie stark sich diese Schwingungen auf das Messergebnis auswirken werden.

Zu diesem Zweck wurde die Messapparatur am Leichtgasbeschleuniger aufgebaut, ohne dass einer der am Strahlteiler entstandenen Strahlen durch das Kopplungsstück geführt wurde. Auf diese Weise beinhaltet das von den Dioden aufgenommene Signal beim Abschuss des Beschleunigers lediglich die Verschiebung des Interferenzmusters, die durch die Schwingung des Messaufbaus verursacht wurde.

Die Ergebnisse dieser Messung, die in Abbildung 8 dargestellt ist, lassen eine allzu große Verfälschung des Messsignals durch Schwebungen mit dem durch die Schwingungen verursachten Verschiebungen des Interferenzmusters ausschließen, da diese zwar im Zeitraum des Druckanstiegs registriert werden, dabei aber von einer sehr viel geringeren Frequenz sind als das zu diesem Zeitpunkt zu erwartende Signal aufgrund von Dichteänderungen im zu untersuchenden Wasserstoffgas.

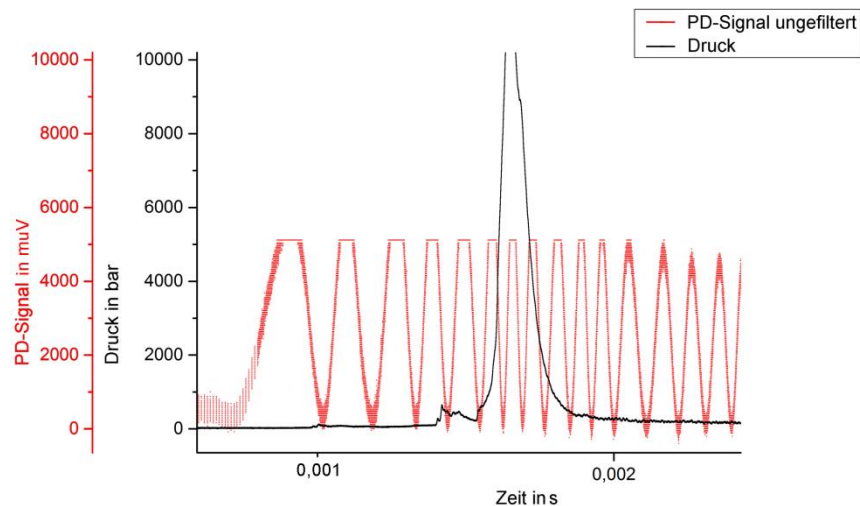


Abbildung 8: Zu sehen ist das Ergebnis der Schwingungsmessung zusammen mit der Druckkurve. Im Bereich des starken Druckanstieges kommt es zur Oszillation des Photodiodensignals. Die Frequenz ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die zu erwartende Frequenz der Oszillation durch die Dichteänderung des Gases. Es sollten daher keine Probleme mit der späteren Auswertung in diesem Zusammenhang auftreten.

4.4 Messergebnisse

Der Druck wurde mittels eines Piezodrucksensors ermittelt. Abbildung 9 zeigt den Druckverlauf eines ausgewählten Versuches (Nr. 203).

Der Druck steigt in diesem Versuch innerhalb etwa 0,5 ms auf 4200 bar an. Das Messsignal der Photodioden ist in Abbildung 10 zu sehen.

Das Signal der Dioden ist zu Beginn wie erwartet. Bei ca. 0,8 ms wird der erste Peak gemessen. Mit der Beschleunigung des Druckanstieges steigt auch die Frequenz, mit der die Diode die Verschiebung des Interferenzmusters misst. Bei etwa 2 ms wird die Amplitude des Diodensignals stark abgeschwächt, kommt dann kurz auf die ursprüngliche Signalstärke zurück, um dann bei 2,2 ms komplett zu verschwinden.

Es wurden noch weitere Versuche mit qualitativ vergleichbaren Ergebnissen durchgeführt.

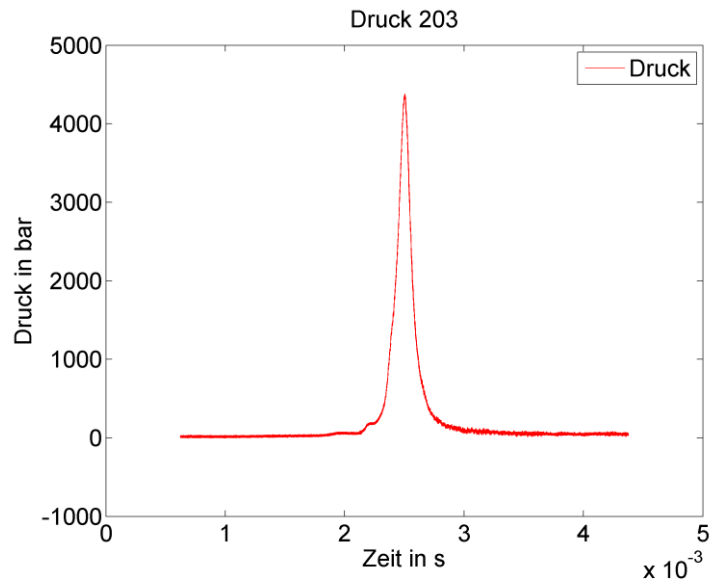


Abbildung 9: Zu sehen ist die mit dem Piezodrucksensor aufgenommene Druckänderung im Kopplungsstück des LG-Beschleunigers. Es zeigt sich, dass der Prozess der Kompression und anschließender Expansion des Gases innerhalb etwa 1 ms stattfindet.

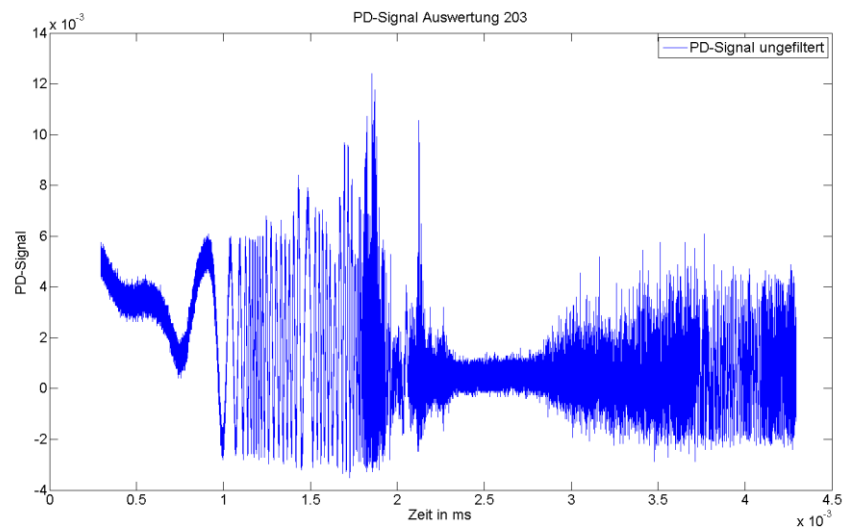


Abbildung 10: Diese Abbildung zeigt das Signal einer der beiden Photodioden. Ab etwa 2 ms wird das Signal gestört. Zwischen 2,25 ms und 2,8 ms ist kein Signal vorhanden.

4.5 Auswertung der Messergebnisse

Die Messdaten wurden entsprechend dem in Abschnitt 4.2 »Messverfahren« dargelegten Weg ausgewertet. Dabei wurde von einer stetig steigenden Dichte ausgegangen, da die Phasendifferenz der beiden Diodensignale nicht konstant war und sich somit nicht zur Bestimmung des Vorzeichens der Dichteänderung eignete.

Um aus dem Signal der Diode die Änderung des Brechungsindex zu bestimmen, muss zunächst die Verschiebung des Interferenzmusters ermittelt werden. Je nachdem, welche zeitliche Auflösung für den Verlauf der Dichte verlangt wird, kann das Signal für verschiedene Amplituden ausgewertet werden. Für unsere Zwecke reicht es aus, lediglich den zeitlichen Verlauf der Peaks zu bestimmen, da alles andere mit unnötig hohem Rechenaufwand verbunden wäre und die zeitliche Auflösung auch so hoch ist.

Sämtliche Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit Matlab durchgeführt. Die entsprechenden Skripte befinden sich im Anhang.

Für die Auswertung des Diodensignals wurde dieses zunächst mit dem in Matlab implementierten Butterworth-Filter gefiltert. Die Parameter des Filters wurden je nach Aussehen des Signals angepasst. Es ist zu beachten, dass sich die Frequenz des Signals im zeitlichen Verlauf stark ändert.

Um die Peaks zu finden, gibt es nun verschiedene Möglichkeiten. Die herkömmlichen Peakfinding-Funktionen, wie sie etwa auch Origin anbietet, sind für unseren Fall nicht ideal, da das Signal hier nur abschnittsweise ausgewertet werden kann. Auch eine Ermittlung über eine Fourieranalyse ist eher aufwendig. Grund dafür ist die schnelle Änderung der Frequenz, mit der die Peaks auftreten. Es wurde daher ein einfacher Algorithmus angewandt, der hier gute Ergebnisse liefert. Dabei wird das Signal zunächst vereinfacht, indem lediglich benachbarte Punkte, die einen minimalen Abstand bezüglich der Amplitude voneinander haben, berücksichtigt wurden. Der Parameter, der den minimalen Abstand bestimmt, sollte von Signal zu Signal angepasst werden. Dadurch wird das Rauschen nochmals minimiert. Sämtliche lokalen Maxima entsprechen nun den gesuchten Peaks, Ausnahmen können auftreten, es bietet sich daher an, das Ergebnis einer manuellen Prüfung zu unterziehen. Jedoch ist bei derart hohen Dichteänderungen der Fehler, der durch vereinzelt missinterpretierte Peaks auftritt, vernachlässigbar gering.

Das Ergebnis dieser Peakanalyse ist in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Die schwarzen Balken zeigen dabei die Position der einzelnen Peaks.

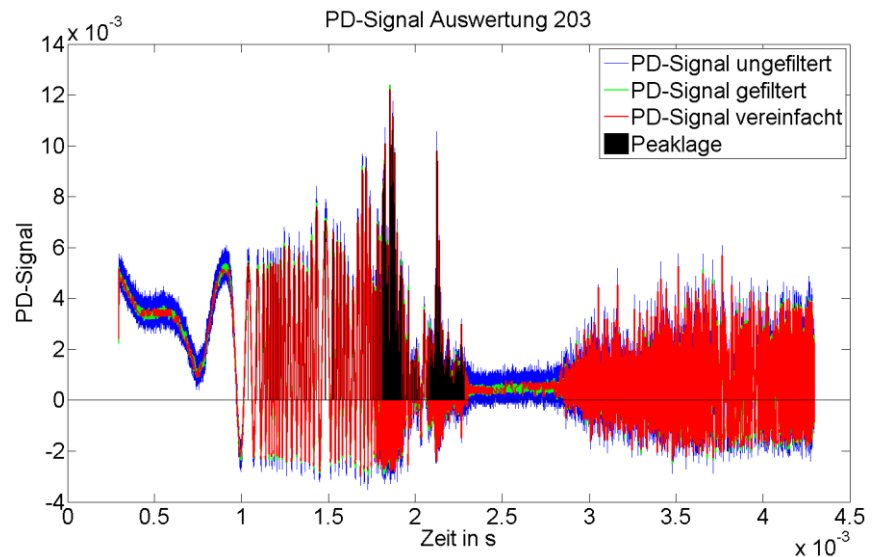


Abbildung 11: Das Ergebnis des Auswerteverfahrens, beispielhaft dargestellt für Versuch Nr. 203. In Blau das ungefilterte Signal der Photodiode. In Grün, hier nur schwer zu erkennen, das gefilterte Signal. In Rot das vereinfachte Signal und zuletzt die Lage der einzelnen Peaks, dargestellt durch die schwarzen Balken im Diagramm. Die Auswertung der Peaks wurde bei 2,25 ms abgebrochen, da ab hier das Signal zu schwach wird.

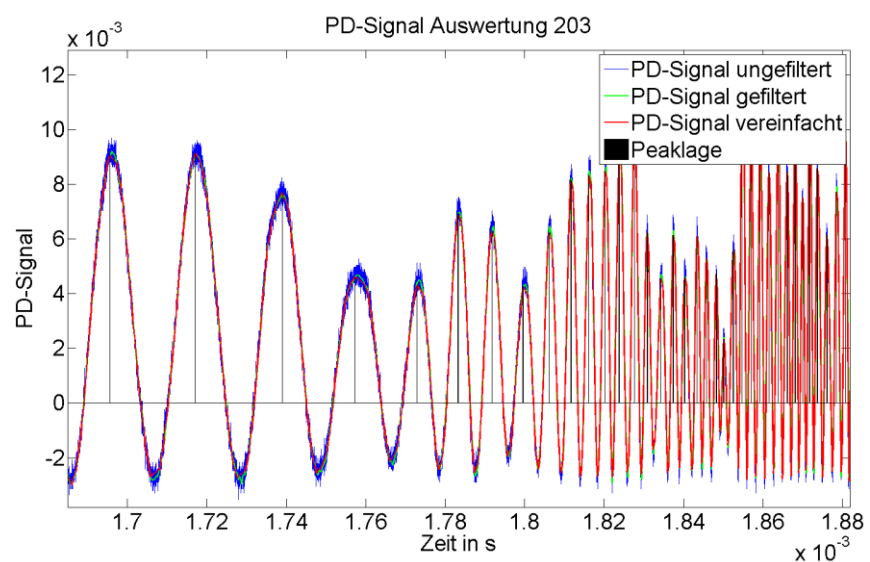


Abbildung 12: Das Ergebnis des Auswerteverfahrens, beispielhaft dargestellt für Versuch Nr. 203. In Blau das ungefilterte Signal der Photodiode. In Grün, hier nur schwer zu erkennen, das gefilterte Signal. In Rot das vereinfachte Signal und zuletzt die Lage der einzelnen Peaks, dargestellt durch die schwarzen Balken im Diagramm. Diese Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Abbildung 11.

4.5.1 Die Berechnung der Dichte

Jeder Peak im zuvor ausgewerteten Signal zeigt die Verschiebung des Interferenzmusters um ein ganzzahliges Vielfaches des Abstandes zweier benachbarter Interferenzmaxima voneinander. So ist nun bekannt, zu welchem Zeitpunkt sich die optische Weglängendifferenz zwischen den beiden Laserstrahlen des Interferometers um das wievielfache Ganzzahlige der Wellenlänge verändert hat. In den im obigen Kapitel besprochenen Gleichungen entspricht also die Zahl der Peaks bis zum Zeitpunkt t der Variablen z .

Zur Ermittlung des Brechungsindexverlaufes wird die Gleichung 4.6 herangezogen:

$$n_z = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{4 \cdot c_0 \cdot z + f \cdot l \cdot n_0^2}}{\sqrt{f \cdot l}} + n_0 \right) \quad 4.7$$

Die Frequenz des HeNe-Lasers beträgt

$$f_{\text{HeNe}} = 473,755 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

Der Brechungsindex des Ausgangszustands wurde aus dem Anfangsdruck und der Anfangstemperatur mit dem vom NIST entwickelten Programm REFPROP ermittelt und beträgt

$$n_0 = 1,001$$

Die Länge der Messkammer beträgt laut technischer Zeichnung

$$l = 0,01 \text{ m}$$

Die Druckkammer wurde nach der Toleranznorm DIN ISO 2768-f gefertigt, was eine maximale Abweichung der Länge l um $\Delta l = 0,0005 \text{ mm}$ zulässt. Eine Messung hat ergeben, dass die Länge l der Messkammer bei:

$$\Delta l_1 = 0,0099 \pm 0,0001 \text{ m}$$

liegt.

Ein weiterer Fehler ist, wenn der Einfallswinkel des Lasers vom Lot abweicht. Anhand der Konstruktionsdaten konnte eine maximal mögliche Abweichung der Länge l von etwa

$$\Delta l_2 = \pm 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

ermittelt werden.

Damit ergibt sich

$$\Delta l = 1.08 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

Die Abweichung der Polarisierbarkeit von Wasserstoff α_{H_2} vom uns bekannten Wert ist bei Druckänderung im betrachteten Bereich sehr gering und kann vernachlässigt werden (19).

Für den absoluten Fehler in n ergibt sich daher

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{4 \cdot c_0 \cdot z + f \cdot l \cdot n_0^2}}{\sqrt{f \cdot l}} + n_0 \right) \right) \cdot \Delta l \\ &= - \frac{c_0 f z}{(f l)^{\frac{3}{2}} \sqrt{4 c_0 z + f l n_0^2}} \cdot \Delta l \end{aligned} \quad 4.8$$

und für den in ρ

$$\Delta \rho = \frac{\partial \rho}{\partial n} \cdot \Delta n = \frac{18 \cdot M \cdot n \cdot \epsilon_0}{\alpha \cdot (n^2 + 2)^2 \cdot N} \cdot \Delta n \quad 4.9$$

Zusätzlich muss noch die Genauigkeit, mit der der Anfangszustand bestimmt wurde, betrachtet werden. Das NIST gibt für den hier betrachteten Bereich einen Fehler von lediglich 0.04 % an. Gehen wir davon aus, dass der Fehler durch Vernachlässigung der Dispersion klein ist, so ist der Fehler, mit dem der Ausgangsbrechungsindex bestimmt wurde, für den Fehler in der Dichte vernachlässigbar gering.

Die Ergebnisse der Dichterechnung für Versuch Nr. 203 sind in den folgenden Abbildungen zu sehen. Abbildung 13 zeigt den Druckverlauf und den dazugehörigen Dichteverlauf im Kopplungsstück des Leichtgasbeschleunigers.

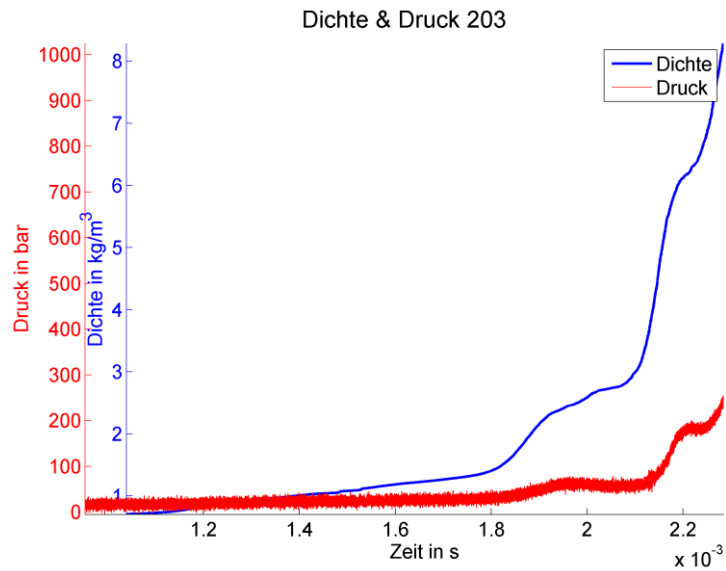


Abbildung 13: Die Abbildung zeigt den Druckverlauf (in Blau) und den dazugehörigen Dichteverlauf (in Rot) im Kopplungsstück des Leichtgasbeschleunigers für den Versuch 203. Der Druck steigt bis 220 bar an, die Dichte erreicht dabei einen Wert von etwa $8 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Das entspricht dem 10-fachen der Ausgangsdichte. Danach bricht das Signal der Photodiode ab, sodass der weitere Verlauf der Dichte nicht bekannt ist.

Die Dichte mit Fehlerbalken (siehe Gl. 4.8 und 4.9) ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

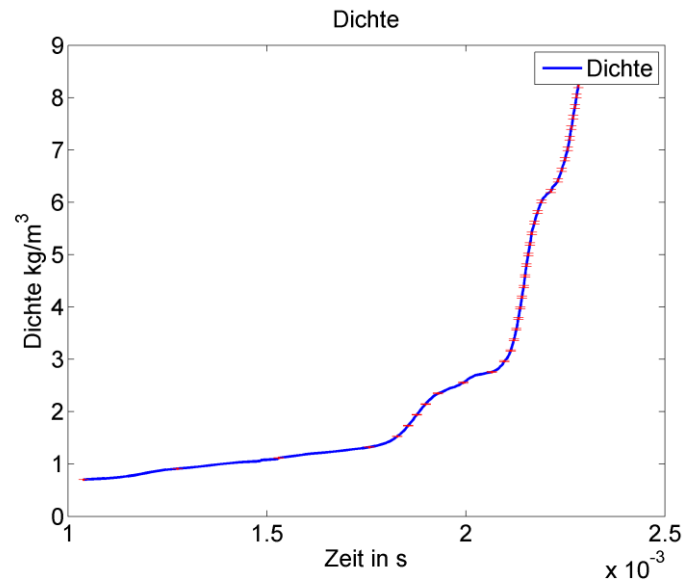


Abbildung 14: Die Abbildung zeigt den Dichteverlauf mit dem entsprechenden Messfehler. Die maximale relative Abweichung beträgt $\pm 0,00489\%$.

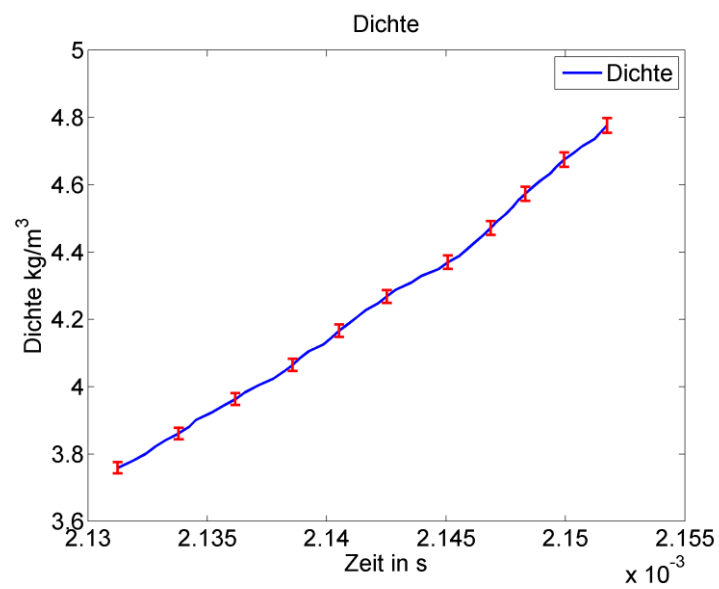


Abbildung 15: Da der Fehler in Relation zur Dichte in Abbildung 14 nur schwer zu erkennen ist, zeigt diese Abbildung einen vergrößerten Ausschnitt. In Blau ist die Dichte angegeben, in Rot der Fehler.

4.5.2 Einfluss der Geometrie des umgebauten Kopplungsstückes auf das Messergebnis

Wie in der unteren CAD-Abbildung des Kopplungsstückes zu sehen ist, hat der Einbau der Saphirfenster Einfluss auf die Geometrie des Kanals für das Wasserstoffgas. Der Abstand der Saphirfenster voneinander beträgt 1 cm. Der Kanal selbst ist 0,4 cm im Durchmesser. Mit dem Laser, der das Kopplungsstück durchläuft, wird die mittlere Dichteänderung entlang der gesamten Strecke zwischen den Flächen der beiden Fenster gemessen. Für die Auswertung der gemessenen Signale muss geklärt werden, in welchem Zeitraum sich Dichteschwankungen vom eigentlichen Druckkanal im gesamten Messbereich ausbreiten. Wenn wir davon ausgehen, dass die Dichteausbreitung mit Schallgeschwindigkeit erfolgt, können mit den Ergebnissen für die Schallgeschwindigkeit, die im 6. Kapitel dieser Arbeit bestimmt wird, die Zeit, die die Dichteänderung benötigt, um die Bucht auszufüllen berechnet.

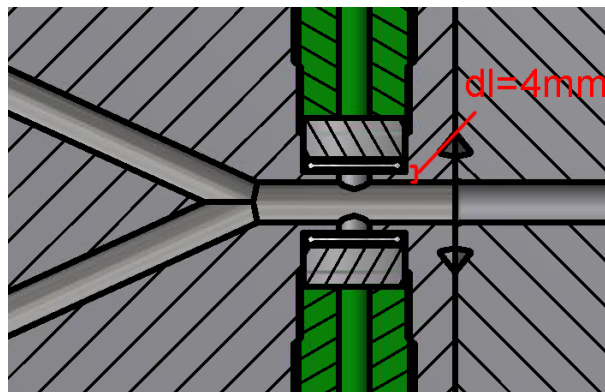


Abbildung 16: Die Abbildung zeigt das Kopplungsstück des LG-Beschleunigers, in dem die beiden Läufe für die Polyethylen-Kolben zusammengebracht werden. Zu sehen ist außerdem die Bohrung für den Laser, sowie die beiden Saphirfenster.

Die Zeit kann über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\Delta t = \frac{\Delta l}{c_{\text{Schall}}}$$

Δl ist die Tiefe der Bucht und berechnet sich aus der Differenz des Abstandes der Saphirfenster zueinander und dem Kanaldurchmesser. Damit erhalten wir für Δl einen Wert von 3 mm.

Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Rechnung.

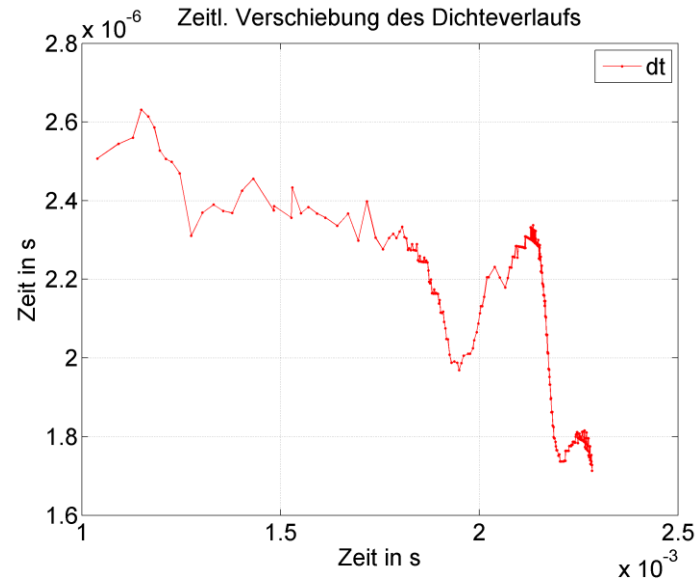


Abbildung 17: Die Abbildung zeigt den Verlauf der Zeit, die Dichteschwankungen benötigen, um sich im Volumen des Messbereichs auszubreiten. Mit steigender Zeit und somit mit steigender Dichte und Temperatur wird die benötigte Zeit kleiner. Grund dafür ist die höhere Schallgeschwindigkeit (siehe Kapitel 6).

Wie die Abbildung 17 zeigt, gleichen sich lokale Dichteschwankungen im Messbereich innerhalb von etwa $2 \mu\text{s}$ aus. Damit ist der Fehler, der durch die Messung des Mittelwertes der Dichteverteilung im Messbereich entsteht, vernachlässigbar gering. Eine genaue Bestimmung des Fehlers wäre über Faltungsansätze möglich, lohnt sich in diesem Fall aber nicht.

4.5.3 Ursache für den Signalabbruch

Um die Ursache für den gemessenen Signalabbruch zu finden, wurde das Fenster im Kopplungsstück während des Abschusses mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 18 dargestellt.

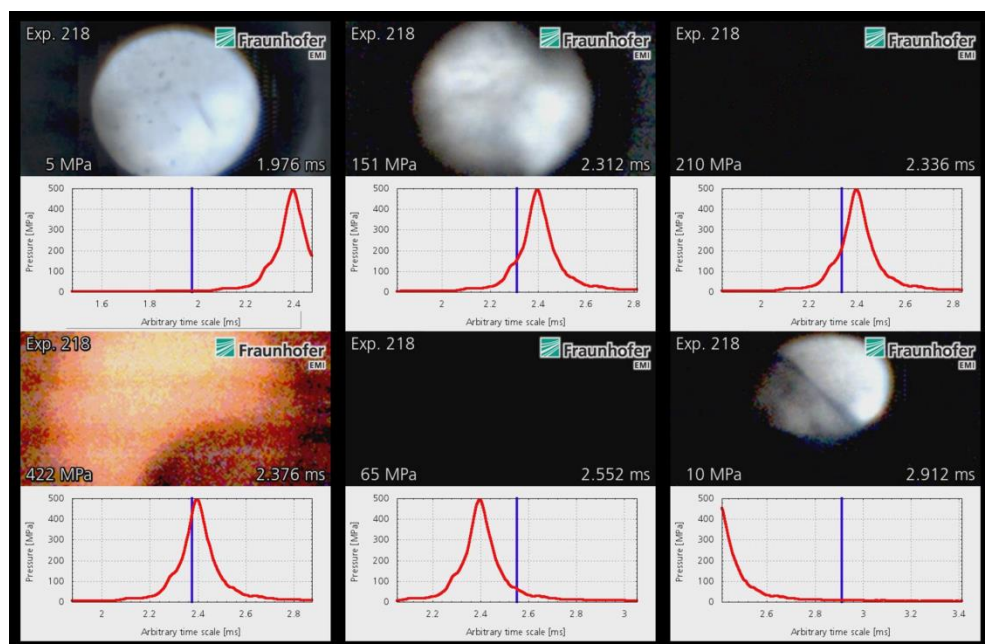


Abbildung 18: Diese Abbildung zeigt, wie sich das Sichtfenster, durch das der Laserstrahl geschickt wird, nach der Zündung des LG-Beschleunigers verändert. Unter den Fotografien ist jeweils der aktuelle Druck im Kopplungsstück dargestellt, zu erkennen an dem lilafarbenen Balken. Die genaue Ursache für die in der Abbildung zu beobachtende Verdunkelung ist noch nicht geklärt. Interessant ist, dass die Verdunkelung bereits vor dem Druckmaximum ihren Höhepunkt erreicht und am Punkt des Druckmaximums (siehe links unten) wieder abschwächt. © Fraunhofer EMI.

Der Durchgang durch das Kopplungsstück wird nach kurzer Zeit verdeckt. Die genaue Ursache ist zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit nicht genau bekannt. Es können aber einige Vermutungen aufgestellt werden.

Die Treibrohre des Beschleunigers, in denen die Kolben beschleunigt werden, könnten verunreinigt sein. Jedoch wurde auch nach mehrmaligem Reinigen der Treibrohre keine Verbesserung erzielt.

Eine zweite Vermutung ist, dass es aufgrund der extremen Bedingungen im Kopplungsstück, die denen eines Autoklaven ähneln, zu einer Reaktion des Wasserstoffgases mit den Polyethylenkolben kommt und dass das dabei

entstehende Reaktionsprodukt für die Verdunkelung sorgt. Zur näheren Untersuchung wurde daher ein Versuch mit Heliumgas durchgeführt, wobei das Resultat der Messung dasselbe wie mit Wasserstoffgas war.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass bei dem Beschleunigungsprozess der Kolben, der durch eine Treibladung realisiert wird, Verbrennungsprodukte eben dieser Treibladung an den Seiten der Kolben vorbei in das Wasserstoffgas gelangen. Allerdings liegen die Kolben sehr eng an den Treibrohren, sodass auch diese Vermutung nicht mit Sicherheit bestätigt werden kann. Wahrscheinlich ist, dass es aufgrund der hohen Hitze und Reibung schlicht zur Zersetzung des Polyethylens zu Kohlenstoff kommt. Aufschluss kann beispielsweise eine chemische Analyse der Substanz geben, die die Verdunkelung verursacht.

5 Eine thermodynamische Zustandsgleichung für Wasserstoff

5.1 Einführung

Erstes Ziel dieser Bachelorarbeit ist die Messung der Dichte des Treibgases in einem Leichtgasbeschleuniger. Weiterführend sollen aus dem im Experiment bestimmten Verlauf der Dichte und des Druckes weitere Größen bestimmt werden. Für diesen zweiten Teil dieser Arbeit ist eine Zustandsgleichung erforderlich, die es ermöglicht, aus dem Druck und der Dichte die gesuchten Größen zu bestimmen. Von besonderem Interesse sind dabei die Schallgeschwindigkeit im Gas sowie die Temperatur.

Eine Zustandsfunktion ist abhängig von verschiedenen Zustandsvariablen. Betrachten wir etwa die van der Waals'sche Zustandsgleichung, so kann hier der Druck in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur bestimmt werden. In diesem Beispiel hätte die Zustandsgleichung die Form:

$$P = P(\rho, T) \quad 5.1$$

Es existieren verschiedene Herangehensweisen für die Bestimmung einer thermodynamischen Zustandsgleichung. Die klassischen Gleichungen wie etwa die van der Waals'sche Zustandsgleichung oder etwa die Peng-Robinson-Gleichung gehören zu den phänomenologischen Zustandsgleichungen (20). Das heißt sie basieren auf Beobachtungen aus Experimenten, weniger auf theoretischen, molekülphysikalischen Berechnungen (20). Dies führt dazu, dass der Gültigkeitsbereich derartiger Gleichungen auf einen kleinen Bereich beschränkt ist. Zum Vergleich ist unten die Zustandskurve für Wasserstoff im Dichte-Druck-Temperaturraum der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Zustandsgleichung neben der Zustandskurve, wie sie die ideale Gasgleichung liefert, dargestellt.

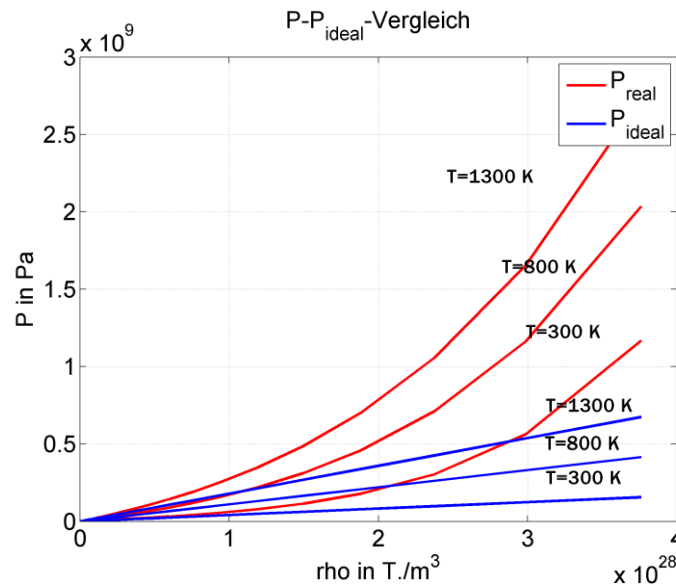


Abbildung 19: Zu sehen ist der Druck-Dichte-Verlauf für die Temperaturen 300 K, 800 K und 1300 K. In Rot dargestellt ist der Verlauf, wie er sich aus der in dieser Arbeit entwickelten Zustandsgleichung für Wasserstoff ergibt. Die blaue Kurve zeigt den Verlauf der idealen Gasgleichung. Es zeigt sich, dass die Gültigkeit der idealen Gasgleichung im von uns betrachteten Druck-/Dichtebereich sehr schnell nachlässt.

Durch das Hinzufügen weiterer Parameter wie dem Kohäsionsdruck kann eine solche Zustandsgleichung verbessert werden. In Bereichen sehr hoher Drücke und Temperaturen ($T > 1000 \text{ K}$ und $P > 500 \text{ bar}$) geben sie das Verhalten von Gasen dennoch nur schlecht wieder.

Man erhält weitaus bessere Ergebnisse, wenn man sich an Methoden aus der statistischen Thermodynamik und der Quantenmechanik bedient. Eine aus diesen Methoden resultierende theoretische Zustandsgleichung liefert gute Ergebnisse im Vergleich mit Experimenten, auch in hohen Dichte- und Temperaturbereichen, wenn die Wechselwirkung der Moleküle mit betrachtet wird. Bei diesem theoretischen Modell wird das System auf der Teilchenebene, sprich auf atomarer bzw. molekularer Ebene betrachtet. Man spricht auch von einem »ab initio« (von Anfang an)-Modell (20).

Klassische Zustandsgleichungen sind meist als Zustandsfunktion für den Druck formuliert. Das erschwert die Ermittlung anderer Größen, wie etwa der Schallgeschwindigkeit oder der spezifischen Wärmekapazität, da diese einfacher aus den thermodynamischen Potentialen bestimmt werden können. Modernere Zustandsgleichungen sind daher meist vom Helmholtz-Typ (10), da aus der Helmholtz-Energie, oder auch freie Energie genannt, dem thermodynamischen Potential des kanonischen Ensembles, relativ einfach alle weiteren Größen über entsprechende Ableitungen berechnet werden können.

Ausgangspunkt für die Berechnung ist die kanonische Zustandssumme Q des zu betrachtenden Systems. Mit ihr kann nach

$$F := k_B T \ln Q \quad 5.2$$

die freie Energie berechnet werden.

5.2 Das zweiatomige ideale Gas

Die Zustandssummen für das ideale zweiatomige Gas sind in den meisten Lehrbüchern zur statistischen Thermodynamik zu finden. Ideal bedeutet hier, dass die Moleküle des Gases so weit voneinander entfernt sind, dass ihre gegenseitige Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Das bedeutet, dass die aus der Zustandssumme resultierenden thermodynamischen Größen lediglich für geringe Dichten gelten.

Bei der Anwesenheit mehrerer Atome in einem Molekül müssen zusätzlich zu den drei Freiheitsgraden der Translation die Rotation, die Schwingung und die Bindungsenergie betrachtet werden (21). Im Fall von Wasserstoff müssen wir zwei zusätzliche Freiheitsgrade der Rotation und einen weiteren der Schwingung betrachten. Wichtig ist es dabei zu klären, ob die Beziehungen zwischen den einzelnen Arten von Freiheitsgraden vernachlässigbar sind oder nicht. Allgemein gilt, dass die Translation unabhängig von der Rotation und der Vibration betrachtet werden kann. Da die Schwingung der Wasserstoffatome das Trägheitsmoment beeinflusst und somit auch die Rotation des Moleküls, gibt es eine direkte Beziehung zwischen den beiden Größen. Betrachtet man die Größenordnung der Schwingungsamplitude, ist diese Beziehung aber vernachlässigbar (21).

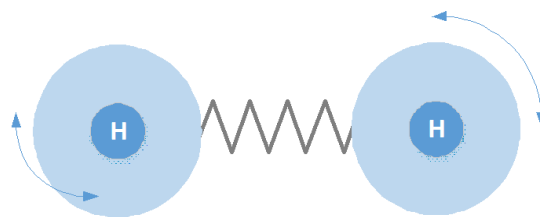


Abbildung 20: Das Wasserstoffmolekül besitzt, wie in der obigen Abbildung zu erkennen, einen Freiheitsgrad der Schwingung, zwei der Rotation, sowie drei der Translation.

Wir betrachten das Wasserstoffatom also als starren Rotator. Wir können die Zustandssumme des Wasserstoffmoleküls nun schreiben als (21):

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} Q_{nuc} \quad 5.3$$

Dabei sind Q_{nuc} und Q_{el} die Zustandssumme des Atomkerns und der Molekülelektronen. Der Beitrag von Q_{nuc} ist sehr gering, sodass $Q_{nuc} = 1$ gesetzt werden kann (21).

Die **Zustandssumme der Translation für ein Molekül** ist (21):

$$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3} \quad 5.4$$

Daraus folgt für 1 Mol:

$$Q_{trans}^N = \frac{1}{N!} (Q_{trans})^N \quad 5.5$$

Der Faktor $N!$ Rührt von der Ununterscheidbarkeit der Moleküle her. Dieser muss nur einmal berücksichtigt werden, fällt also für die anderen Teile weg (21).

Die **Zustandssumme eines Rotators** mit endlichem Drehimpuls I , mit zwei gleichen Rotationsachsen, ist gegeben durch (22):

$$Q_{rot} = \sum_{j \geq 0} (2j + 1) e^{-j(j+1)\sigma} \quad 5.6$$

$$\text{mit } \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B T} = \frac{h B c}{k_B T} = \frac{\Theta_r}{T}$$

$$\sigma_{H_2} = \frac{84,971 \text{ K}}{T}$$

Der Wert für σ_{H_2} ist »Statistical Mechanics« von Goepfert-Mayer entommen (22).

Die Summe in 5.6 kann abhängig von der Temperatur nach ein paar Termen abgebrochen werden. In dieser Arbeit wird eine passende Näherungsform verwendet. Am häufigsten zu finden ist die Näherung (21)

$$Q_{rot} = \frac{T}{s \cdot \Theta_r} \quad 5.7$$

Wobei Θ_r charakteristische Rotationstemperatur genannt wird. Bei homonuklearen Molekülen wie H_2 muss beachtet werden, dass zwischen 180° -Drehung und Ausgangsorientierung nicht unterschieden werden kann. Das heißt die Zustandssumme halbiert sich in diesem Fall.

Zur Berücksichtigung des Symmetrieeinflusses führt man die Symmetriezahl s in Gl. 5.7 ein.

Die Näherungsform 5.7 ist lediglich für Temperaturen $T > 5\Theta_r$ gültig, da Wasserstoff mit $\Theta_r = 84,971 \text{ K}$ eine recht hohe Rotationstemperatur besitzt; es muss für niedrigere Temperaturen eine bessere, d.h. allgemeiner gültige Näherung genommen werden (22).

In dieser Arbeit wird die Näherung aus Goepfert-Mayers »Statistical Mechanics« verwendet (22).

$$Q_{rot,a} = \frac{1}{\sigma} \left(1 + \frac{\sigma}{3} + \frac{\sigma^2}{15} + \frac{4\sigma^3}{315} + \dots \right), \quad \sigma \leq 1,0 \quad 5.8$$

Für N Moleküle:

$$Q_{rot}^N = (q_{rot})^N \quad 5.9$$

Die **Zustandssumme eines Oszillators** mit einem Freiheitsgrad ist gegeben durch (22):

$$Q_{vib} = \sum_{v \geq 0} e^{-vu} \quad 5.10$$

$$\text{mit } u = \frac{h\nu}{k_B T} = \frac{h\omega c}{k_B T} = \frac{\Theta_v}{T}$$

$$u_{H_2} = \frac{5958 \text{ K}}{T}$$

Auch diese Summe könnte numerisch für ausreichend viele Terme gelöst werden. Es bietet sich jedoch eine einfache Näherungsform an.

Die Größe $\Theta_v \frac{h\nu}{k_B}$ wird mit Schwingungstemperatur bezeichnet. Der Wert 5958 für Wasserstoff wurde aus Goepfert-Mayers »Statistical Mechanics« (22) entnommen. Es ist der Größte aller diatomischen Moleküle, Q_{vib} ist also entsprechend klein. Nach obiger Gleichung ist u_{H_2} für Temperaturen unterhalb von 5958 K immer größer als 1, d.h. e^{-u} ist in diesen Fällen immer kleiner 1 (22).

Nach

$$\sum_{n=0}^{N-1} r^n = \frac{1 - r^N}{1 - r} \quad 5.11$$

mit $r = \exp(-u)$ geht r^N also gegen 0 und wir können die Summe schreiben als:

$$Q_{vib} = (1 - e^{-u})^{-1} \quad 5.12$$

Und damit für N Moleküle:

$$Q_{vib}^N = (Q_{vib})^N \quad 5.13$$

Bei Temperaturen, die 2000 K nicht weit überschreiten, ist Q_{vib} also nicht viel größer als 1 und $\ln(Q_{vib})$ somit sehr klein und der Vibrationsbeitrag zu den thermodynamischen Funktionen ebenso.

Goepfert-Mayer schlägt zudem einen Korrekturterm zu Q_{rot} und Q_{vib} vor. Dieser hat die folgende Form (22):

$$\begin{aligned} F_{korr} &= -k_B T N_A \ln(Q_{korr}) \\ &= -k_B T N_A \left[\frac{1}{u} \cdot \left(8\gamma + \delta \frac{u}{e^u - 1} + 2x \frac{u^2}{(e^u - 1)^2} \right) \right] \end{aligned} \quad 5.14$$

x , γ und δ sind empirische Daten. Diese wurden aus Goepfert-Mayers »Statistical Mechanics« (22) entnommen.

$$\begin{aligned} x_{H_2} &= 2,736 \cdot 10^{-2} \\ \gamma_{H_2} &= 1,43 \cdot 10^{-2} \\ \delta_{H_2} &= 5,17 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Die **Dissoziationsenergie** ist die Energie, die bei der Verbindung zweier Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül frei wird. Hier wird analog zu Juranek (12) die effektive Dissoziationsenergie verwendet, die die Differenz

zwischen dem Vibrationsgrundzustand und dem Zustand zweier freier Wasserstoffatome angibt.

Die Dissoziationsenergie spielt für Größen, die von Dichte/Volumen-Ableitungen der freien Energie abhängen, wie beispielsweise der Druck, keine Rolle.

$$D_0 = 51960,07 \cdot k_B \quad 5.15$$

Der **Ausdruck für die elektronische Zustandssumme** lautet: (23)

$$Q_{el} = \sum_{i=0} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad 5.16$$

Wobei g_i der Entartungsgrad des Energiezustands E_i ist.

Wir werden hier den Grundzustand 0 setzen. Der nächste angeregte Zustand liegt etwa $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ höher (13). Betrachten wir nur den nächsthöheren Zustand, so schreibt sich die Zustandssumme:

$$Q_{el} = e^0 + e^{-1,8 \frac{10^{-18}}{k_B T}}$$

Bei 1700 K liegt Q_{el} damit im Bereich von $Q_{el} \approx 1 + 4,7 \cdot 10^{-34}$, d.h. es sind kaum angeregte Zustände besetzt.

Damit ist die elektronische Zustandssumme quasi konstant über den gesamten hier betrachteten Bereich und somit vernachlässigbar.

5.3 Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen

Wie am Anfang des vorangegangenen Kapitels erwähnt wurde, muss für die Bereiche höherer Dichte die Wechselwirkung der Moleküle betrachtet werden.

Im Laufe der Jahre wurden viele Methoden zur Beschreibung realer Fluide, insbesondere der Molekül-Molekül-Wechselwirkung, entwickelt. Am geläufigsten dürften die Virialgleichungen sein, die eine Erweiterung der allgemeinen Gasgleichung darstellen und die Wechselwirkung der Moleküle untereinander berücksichtigen. Die Wechselwirkungsbeiträge stecken dabei in den sogenannten Virialkoeffizienten, welche über verschiedene Wechselwirkungs-Modelle der Moleküle bestimmt werden können (21). Dabei beinhaltet der zweite Virialkoeffizient die Wechselwirkung zweier Moleküle, der dritte die dreier usw. Die Berechnung des zweiten oder dritten

Virialkoeffizienten ist noch verhältnismäßig leicht. Für Virialkoeffizienten höherer Ordnung müssen sehr komplexe multidimensionale Integrale gelöst werden. Dies ist analytisch meist nicht möglich und auch numerisch ein großer Aufwand.

Wird die Virialgleichung nach dem dritten Koeffizienten abgebrochen, so ist diese nur bei mäßigen Drücken gültig, d.h. die Virialgleichung eignet sich nicht als Zustandsgleichung dichter Fluide wie sie in Leichtgasbeschleunigern vorkommen (21).

Erst seit den 60er Jahren des 20ten Jahrhunderts macht die Wissenschaft auf dem Gebiet der Zustandsgleichungen wieder größere Fortschritte, seit van der Waals 1873 die van der Waals'sche Zustandsgleichung entwickelte. Verbesserungen in Form der Peng-Robinson- oder der Benedict-Webb-Rubin-Gleichung folgten (24). Diese Zustandsgleichungen liefern gute Ergebnisse, solange wir uns in Bereichen geringer Dichte aufhalten, d.h. bis in die Größenordnung von etwa 0,1 GPa.

Ein Vergleich geläufiger, in der Literatur auch als phänomenologische Zustandsgleichungen bezeichnet, mit moderneren Ab-Initio-Zustandsgleichungen ist in Abbildung 21 dargestellt.

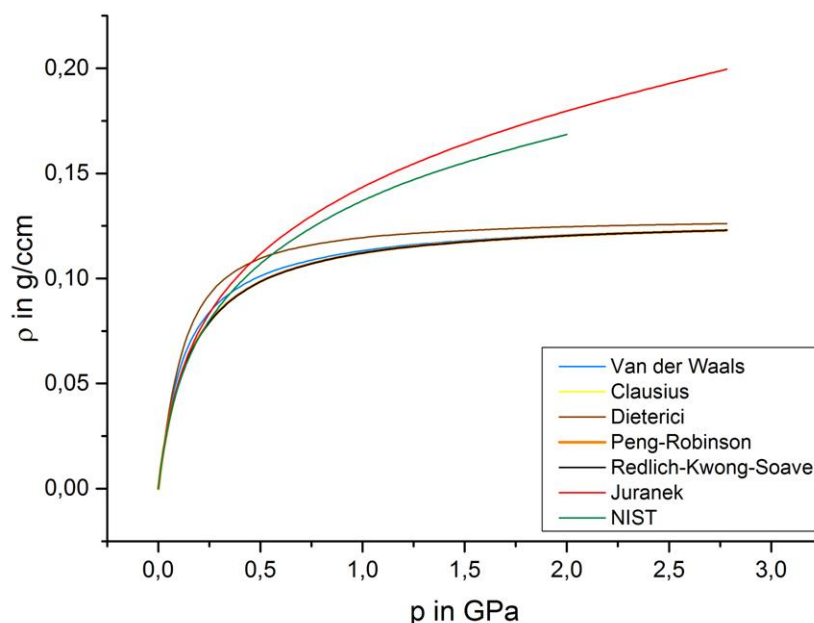


Abbildung 21: Die Abbildung stellt die Lösungen verschiedener Zustandsgleichungen bei 300 K im Bereich von 0 bis 3 GPa dar.

Eine modernere Herangehensweise zur Bestimmung des konfigurationellen Beitrags (im Rahmen dieser Arbeit wird vom Wechselwirkungsbeitrag gesprochen) zu den thermodynamischen Eigenschaften eines Systems ist die im Englischen mit »Interpretive« bezeichnete Methode (24), bei der die Zustandsgleichung über eine näherungsweise Beschreibung der Struktur des Systems bestimmt werden soll. Diese Methode trägt auch den Namen »Lattice Theory« oder »Gitter-Theorie« (24). Das Problem bei dieser Methode, die für die Beschreibung von kristallinen Körpern gut funktioniert, ist die, dass Fluide keine feste Struktur besitzen. Da sich die Struktur einer Flüssigkeit ständig ändert, kann man mithilfe dieser Theorie nur dann befriedigende Ergebnisse finden, wenn etwa ein statischer Mittelwert für die Struktur des betrachteten Fluids gefunden werden kann. Dies wäre mathematisch sehr aufwendig (24).

Eine zweite Methode ist der im Englischen mit »Predictive Approach« bezeichnete Ansatz (24), bei dem die Struktur des Fluids über das Wechselwirkungspotential dessen Moleküle bestimmt werden soll. Derartige Theorien werden mit »Distribution Function Theories« (24) bezeichnet, da ihre Gleichungen Verteilungsfunktionen beinhalten, die die Wahrscheinlichkeit bestimmen, mit der sich die Moleküle des Systems in einer bestimmten Konfiguration befinden. Dabei wird zwischen Verteilungsfunktionen unterschiedlicher Ordnung unterschieden. Die Paar-Verteilungsfunktion beschreibt, wie sich Paare von Teilchen verteilen, also wie wahrscheinlich es ist, ein zweites Molekül im Radius r um ein betrachtetes herum zu finden. Triplet-Verteilungsfunktionen machen dies für drei Moleküle usw. Die Berechnung von Verteilungsfunktionen höherer Ordnung ist sehr aufwendig oder unmöglich, was die Berechnung von Zustandsgleichungen für dichte Gase und Fluide behindert. Es existieren drei allgemein bekannte Theorien, die Born-Green-, Hypernetted-Chain- und die Percus-Yevick-Theorie (24). Die Percus-Yevick-Theorie sticht heraus, da mit ihr genäherte analytische Ausdrücke für die radiale Verteilungsfunktion eines Harte-Kugel-Systems möglich sind.

Eine dritte Methode ist der Störungsansatz (25), der in dieser Arbeit Anwendung findet. Dabei wird die Zustandssumme, die die Wechselwirkung der Moleküle beschreibt, im Englischen auch mit »Configurational Partition Funktion« bezeichnet, aus einem bekannten Referenzsystem entwickelt, dessen Eigenschaften bekannt sind. Dieses Referenzsystem kann ein reales System sein. Sehr häufig kommen als Referenzsystem das Harte-Kugel-Fluid oder das Lennard-Jones-Fluid zur Anwendung, dessen Eigenschaften (insbesondere die »Configurational Free Energy« und die radiale Verteilungsfunktion) mit der zweiten Methode (Percus-Yevick-Theorie) berechnet werden können (24). Letztere beide Systeme eignen sich gut als Referenzsystem für einfache Gase, wie etwa Helium oder Wasserstoff, weniger für komplexere Moleküle (24).

Die Idee eines solchen Störungsansatzes, wie er im Folgenden näher beschrieben wird, wurde erstmals von Zwanzig angewandt (25).

Das Ergebnis von Zwanzigs (25) Ansatz lautet:

$$\frac{PV}{NkT} = \left(\frac{PV}{NkT}\right)_0 + \frac{\rho}{kT} \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ 2\pi\rho \int_d^\infty 4u(r) g_0(r) r^2 dr \right\} \quad 5.17$$

Der Ansatz von Zwanzig wurde unter anderem von Mansoori und Canfield weiterentwickelt und mit dem Variationsansatz kombiniert (26).

5.4 Störungsrechnung mit Variationsansatz in der Fluidtheorie

Die Idee hinter dem Variationsprinzip (27) besteht darin, die Eigenschaften eines Systems über die eines anderen Systems zu berechnen, dessen Eigenschaften bekannt sind. Dies wird durch das Aufstellen einer Ungleichung zwischen den Eigenschaften beider Systeme ermöglicht. Das Variationsprinzip als Basis für die Berechnung der konfigurationellen Zustandssumme wurde zuerst von Lukes und Jones in die statistische Mechanik eingeführt (27).

5.4.1 Störungsrechnung mit Variationsansatz nach G. A. Mansoori und F. B. Canfield

Die hier aufgeführten Herleitungen sind direkt aus den Papern von Mansoori (24) und Zwanzig (25) übernommen worden. Der Text wurde ins Deutsche übersetzt, etwaige Kommentare wurden hinzugefügt.

Der Störungsansatz, wie er von Zwanzig (25) in die Fluidtheorie eingeführt wurde, bringt es mit sich, dass die Bestimmung geeigneter Parameter des Referenzsystems, im Speziellen die Packungsdichte η der harten Kugeln bzw. der Harte-Kugel-Durchmesser d (siehe Gl. 5.17) erforderlich ist (24). Mithilfe des von Lukes und Jones (27) eingeführten Variationsprinzips entwickelten Mansoori und Canfield (26) eine Methode zur Lösung dieses Problems.

Der Anfang der Herleitung wird aus der Arbeit Zwanzigs übernommen (25).

Die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems können aus der Zustandssumme ermittelt werden. Die Zustandssumme Q , für ein klassisches System mit N Teilchen und der totalen Potentiellen Energie von $U = (r_1, \dots, r_N) = U$ durch die Teilchen-Wechselwirkung aller $\frac{N(N-1)}{2}$ gleichartiger Teilchenpaare des Systems, ist im Gleichgewichts-Fall mit der Temperatur T :

$$Q = \frac{Z}{N!} \Lambda^{3N} \quad 5.18$$

Mit $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ und

$$Z = \int \dots \int_V e^{-\beta U} dr_1 \dots dr_N \quad 5.19$$

Wenn wir nun ein zweites System einbeziehen, das sog. Referenzsystem, dessen Größen bekannt sind und das dieselbe Anzahl an Molekülen und dieselbe Temperatur wie das erste System besitzt, aber eine andere totale potentielle Energie $U_0(r_1, \dots, r_N) = U_0$ besitzt, so lässt sich schreiben, dass:

$$\frac{Q}{Q_0} = \int \dots \int \frac{e^{-\beta U_0}}{Z_0} \cdot e^{-\beta(U-U_0)} dr_1 \dots dr_N \quad 5.20$$

Wobei Q_0 und Z_0 jeweils die Zustandssumme und das konfigurationelle Integral des Referenzsystems sind und $\frac{e^{-\beta U_0}}{Z_0}$ die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion der N Moleküle des Referenzsystems sind. Wir können nun schlussfolgern, dass $\frac{Q}{Q_0}$ aus Gleichung 5.20 gleich dem Erwartungswert für $e^{-\beta(U-U_0)}$ über dem Referenzsystem ist:

$$\frac{Q}{Q_0} = \langle e^{-\beta(U-U_0)} \rangle_0 \quad 5.21$$

Damit werden die Ausführungen von Zwanzig beendet. Im folgenden Abschnitt werden die Berechnungen nach Mansoori und Canfield (24) fortgesetzt.

Nach Mansoori und Canfield (1969): (26)

Nach Taylor's Theorem kann der Exponentialausdruck auf der rechten Seite der Gleichung 5.21 um einen Wert $\omega_1 = \langle U - U_0 \rangle = \langle U_1 \rangle$ entwickelt werden. Abschneiden der Reihe nach dem zweiten Glied führt dann mit dem entsprechenden Restglied zu dem Ausdruck:

$$\frac{Q}{Q_0} = \exp(-\beta\omega_1) + \frac{\beta^2}{2!} \exp(-\beta\xi_1) \langle (U_1 - \xi_1)^2 \rangle_0 \quad 5.22$$

wobei

$$U_1 < \xi_1 < \omega_1$$

Oder mit 4 Gliedern

$$\begin{aligned} \frac{Q}{Q_0} = \exp(-\beta\omega_1) + \frac{\beta^2}{2!} \exp(-\beta\omega_1) \langle (U_1 - \omega_1)^2 \rangle_0 \\ - \frac{\beta^3}{3!} \exp(-\beta\omega_1) \langle (U_1 - \omega_1)^3 \rangle_0 \\ + \frac{\beta^4}{4!} \exp(-\beta\xi_2) \langle (U_1 - \xi_2)^4 \rangle_0 \end{aligned} \quad 5.23$$

wobei

$$U_1 < \xi_2 < \omega_1$$

In beiden Gleichungen sind die jeweils letzten Terme der rechten Seite immer positiv.

$$\begin{aligned} \frac{\beta^2}{2!} \exp(-\beta\xi_1) \langle (U_1 - \xi_1)^2 \rangle_0 &\geq 0 \\ \frac{\beta^4}{4!} \exp(-\beta\xi_2) \langle (U_1 - \xi_2)^4 \rangle_0 &\geq 0 \end{aligned} \quad 5.24$$

Folglich erhalten wir folgende Ungleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{Q}{Q_0} &\geq \exp(-\beta\omega_1) \\ \frac{Q}{Q_0} &\geq \exp(-\beta\omega_1) \left[1 + \frac{\beta^2}{2!} \omega_2 - \frac{\beta^3}{3!} \omega_3 \right] \end{aligned} \quad 5.25$$

Die erste der beiden Ungleichungen wurde ursprünglich von Lukes und Jones hergeleitet.

Unter Verwendung des bekannten Zusammenhangs zwischen der freien Energie und der Zustandssumme

$$F = -k_B T \ln(Q) \quad 5.26$$

Erhält man folgende Ungleichungen für die freie Energie:

$$\begin{aligned} F^{WW} - F_0^{WW} &\leq \omega_1 \\ F^{WW} - F_0^{WW} &\leq \omega_1 - k_B T \ln \left(1 + \frac{\beta^2}{2!} \omega_2 - \frac{\beta^3}{3!} \omega_3 \right) \end{aligned} \quad 5.27$$

In einem thermodynamischen System mit N Teilchen ($N \approx 10^{23}$) ist der erste Term der rechten Seite der 2. Ungleichung in 5.27 von der Ordnung $Nk_B T$, während der zweite Term von der Ordnung $k_B T \ln(N)$ ist. Da $\ln(N)$ bei

entsprechendem N sehr viel kleiner als N ist, sind die beiden Ungleichungen praktisch gleich.

Wenn wir nun die totalen potentiellen Energien der beiden Systeme als Summe der Einzelpotentiale zwischen den Teilchen auffassen, wobei u_{ij} das Wechselwirkungspotential der Teilchen ist:

$$U = \sum_{i>j=1}^N u_{ij} \quad 5.28$$

$$U_0 = \sum_{i>j=1}^N u_{ij}^0 \quad 5.29$$

Wenn wir nun noch davon ausgehen, dass alle Teilchen identisch sind und nur Paar-Wechselwirkungen betrachtet werden, so ergibt sich für ω_1 :

$$\omega_1 = \frac{N(N-1)}{2} \langle u_{12} - u_{12}^0 \rangle_0 \quad 5.30$$

Für die allgemeine Formulierung von ω_i siehe (25).

Betrachten wir nun $\langle u_{12} - u_{12}^0 \rangle_0$. Es ist bekannt, dass:

$$\langle u_{12} - u_{12}^0 \rangle_0 = \int (u_{12} - u_{12}^0) P_0^{(2)} dr_1 \dots dr_N \quad 5.31$$

Wobei $P_0^{(2)}$ die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion für die Besetzungszustände zweier Moleküle 1 und 2 ist:

$$P_0^{(2)}(1,2) = \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U) dr_3 \dots dr_N}{Z^0} \quad 5.32$$

Betrachten wir die Definition der radialen Verteilungsfunktion,

$$g^{(n)}(r_1 \dots r_n) = \frac{V^n \int \dots \int \exp(-\beta U) dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_0} \quad 5.33$$

so können wir ω_1 umschreiben zu:

$$\omega_1 = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \iint_V (u_{12} - u_{12}^0) g_0^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 \quad 5.34$$

Eingesetzt in Gleichung 5.27 erhalten wir somit einen neuen Ausdruck für die freie Energie

$$F^{WW} \leq F_0^{WW} + \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \iint_V (u_{12} - u_{12}^0) g_0^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 \quad 5.35$$

Bzw. wenn für entsprechend große N die Näherung $N(N-1) \approx N^2$ gemacht wird

$$F^{WW} \leq F_0^{WW} + \frac{N^2}{2V^2} \iint_V (u_{12} - u_{12}^0) g_0^{(2)}(r_{12}) dr_1 dr_2 \quad 5.36$$

Ähnlich wie hier ein neuer Ausdruck für 1. Gleichung in 5.27 gefunden wurde, könnte man auch Gleichung 2 umformulieren. Ausdrücke für ω_2 und ω_3 in Abhängigkeit von den Korrelationsfunktionen wurden von Zwanzig gefunden (25). Diese enthalten Korrelationsfunktionen höheren Grades, also $g^{(n)}$ mit $n > 2$, für die keine befriedigenden Lösungen existieren.

Gehen wir nun davon aus, dass die Teilchen des Systems, dessen Lösung nicht bekannt ist, über ein kugelsymmetrisches Potential wechselwirken, das von der Form

$$u(r) = \frac{\epsilon}{\alpha - 6} \cdot \left\{ 6 e^{\alpha \left(1 - \frac{r}{r^*}\right)} - \alpha \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \right\} \quad 5.37$$

ist. (Dieses Potential dient hier als Beispiel, weil es die Wechselwirkung von Wasserstoffmolekülen am besten beschreibt.) Wenn wir als Referenzsystem das Harte-Kugel-Fluid wählen, dessen Wechselwirkungspotential bekanntermaßen folgendes ist:

$$u^0(r) = 0 \quad \text{für } r > d \\ = \infty \quad \text{für } r \leq d \quad 5.38$$

dann können wir die Ungleichung für F umformen zu

$$F^{WW} = F_0 + 2\pi\rho N \int_a^\infty u(r)g_0^{(2)}r^2 dr \quad 5.39$$

Die Variationstechnik:

Die obige Ungleichung suggeriert, dass wir durch das Erzeugen eines relativen Minimums der rechten Seite die Ungleichheit zur Gleichheit bzw. näher an diese bringen können. Dies gelingt durch das Variieren der Eigenschaften des Referenzsystems. Voraussetzung dafür ist, dass wir die Eigenschaften des Referenzsystems kennen, am besten in parametrisierter Form, so dass wir durch Variation der Parameter ein Minimum erzeugen können. Diese Bedingungen schränken die Anzahl möglicher Referenzsysteme arg ein, da nur für wenige Systeme wie etwa das Harte-Kugel-System die radiale Korrelationsfunktion und die freie Energie als Funktionen intermolekularer Parameter, wie etwa der Packungsdichte, bekannt sind.

Der Ansatz funktioniert also lediglich für einfache Fluide, deren Wechselwirkungspotentiale als kugelsymmetrisch angenommen werden können, bzw. ähnlich dem Harte-Kugel-Potential sind. Für komplexe, langkettige Moleküle ist dies nicht der Fall, für das Wasserstoffmolekül kann diese Näherung gemacht werden.

5.4.2 Das Harte-Kugel-System

Die radiale Verteilungsfunktion

Das Harte-Kugel-System gehört zu den am meisten studierten Fluidsystemen. Grund dafür ist die Möglichkeit, eine theoretische, für die meisten Zwecke ausreichend akkurate, genäherte Form der radialen Verteilungsfunktion zu entwickeln.

Wertheim (28) und Thiele (29) fanden zuerst eine analytische Lösung der Percus-Yevick-Integralgleichung für die radiale Verteilungsfunktion des Harte-Kugel-Systems (28). Seitdem gab es viele Veröffentlichungen rund um die Berechnung von $g(r)$ über die Percus-Yevick-Gleichung. Für die Störungsrechnung wird in dieser Arbeit die Lösung von Andrij Trokhymchuk et. al (30) verwendet, da diese die Berechnung von $g(r)$ ohne größeren numerischen Aufwand ermöglicht.

Das in der Arbeit von Trokhymchuk et. al (30) veröffentlichte »Rezept« für die Bestimmung von $g(r)$ für verschiedene Packungsdichten $\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6}$ lautet:

$$\mu\sigma = \frac{2\eta}{1-\eta} \left(-1 - \frac{d}{2\eta} - \frac{\eta}{d} \right) \quad 5.40$$

$$\gamma = \arctan \left\{ -\frac{\sigma}{\beta_0} \left[\left(\alpha_0\sigma(\alpha_0^2 + \beta_0^2) - \mu_0\sigma(\alpha_0^2 + \beta_0^2) \right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\eta \right) + (\alpha_0^2 + \beta_0^2 - \mu_0\alpha_0)(1 + 2\eta) \right] \right\} \quad 5.41$$

mit σ als dem Durchmesser der harten Kugeln.

Wobei

$$\alpha_0\sigma = \frac{2\eta}{1-\eta} \left(-1 + \frac{d}{4\eta} - \frac{\eta}{2d} \right) \quad 5.42$$

$$\beta_0\sigma = \frac{2\eta}{1-\eta} \sqrt{3} \left(-\frac{d}{4\eta} - \frac{\eta}{2d} \right) \quad 5.43$$

$$d = \left[(2\eta(\eta^2 - 3\eta - 3) + \sqrt{3(\eta^4 - 2\eta^3 + \eta^2 + 6\eta + 3)}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad 5.44$$

$$\omega\sigma = -0,682 \exp(-24,697\eta) + 4,720 + 4,450\eta \quad 5.45$$

$$\kappa\sigma = 4,674 \exp(-3,935\eta) + 3,536 \exp(-56,270\eta) \quad 5.46$$

Die letzteren beiden Koeffizienten wurden von Roth et al. (31) parametrisiert, die folgenden in der Arbeit von Trokhymchuk et. al (30).

$$\alpha\sigma = 44,554 + 79,868\eta + 116,432\eta^2 - 44,652 \exp(2\eta) \quad 5.47$$

$$\beta\sigma = -5,022 + 5,857\eta + 5,089 \exp(-4\eta) \quad 5.48$$

$$\frac{r^*}{\sigma} = 2,0116 - 1,0647\eta + 0,0538\eta^2 \quad 5.49$$

$$g_m = 1,0286 - 0,6095\eta + 3,5781\eta^2 - 21,3654\eta^3 + 42,6344\eta^4 - 33,8485\eta^5 \quad 5.50$$

Alle weiteren Parameter für $g(r)$ können mit den bisher bestimmten ausgedrückt werden.

$$B = \frac{g_m - \left(\frac{\sigma g_\sigma^{expt}}{r^*}\right) \exp(\mu(r^* - \sigma))}{\cos(\beta(r^* - \sigma) + \gamma) \exp(\alpha(r^* - \sigma)) - \cos(\gamma) \exp(\mu(r^* - \sigma))} \cdot r^* \quad 5.51$$

$$A = \sigma g_\sigma^{expt} - B \cos(\gamma) \quad 5.52$$

$$\delta = -\omega r^* - \arctan\left(\frac{\kappa r^* + 1}{\omega r^*}\right) \quad 5.53$$

$$C = \frac{r^*(g_m - 1) \exp(\kappa r^*)}{\cos(\omega r^* + \delta)} \quad 5.54$$

mit

$$g_\sigma^{expt} = \frac{1}{4\eta} \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 + \frac{2}{3}\eta^3 - \frac{2}{3}\eta^4}{(1 - \eta)^3} - 1 \right) \quad 5.55$$

Damit erhalten wir für die radiale Verteilungsfunktion des HK-Systems
(Gültigkeitsbereich $0,1 \leq \eta \leq 0,5$)

$$\begin{aligned} g(r) &= 0 \quad \text{für } r < \sigma \\ g(r) &= \frac{A}{r} \exp(\mu(r - \sigma)) \\ &\quad + \frac{B}{r} \cos(\beta(r - \sigma) + \gamma) \exp(\alpha(r - \sigma)) \quad \text{für } \sigma \leq r \leq r^* \\ g(r) &= 1 + \frac{C}{r} \cos(\omega r + \delta) \exp(-\kappa r) \quad \text{für } r \geq r^* \end{aligned} \quad 5.56$$

Berechnungen von $g(r)$ nach Gleichung 5.56 sind in Abbildung 22 dargestellt.

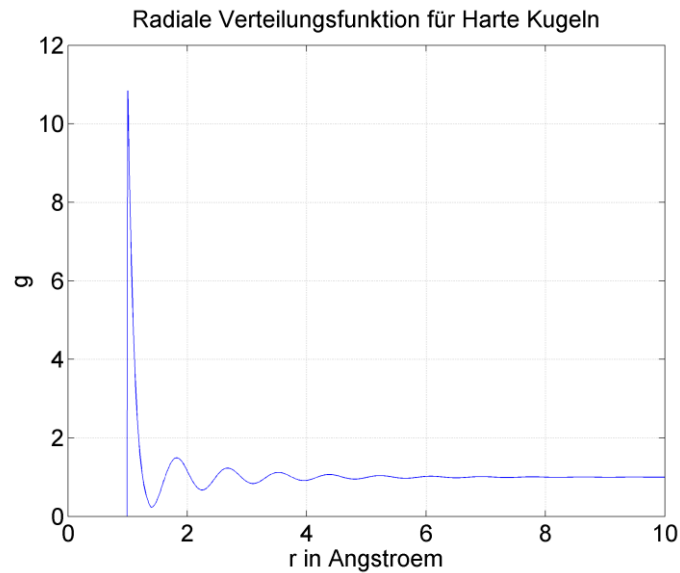


Abbildung 22: Zu sehen ist die radiale Verteilungsfunktion des Harte-Kugel-Systems bei einer Packungsdichte von $\eta = 0.3$

Die freie Energie der Wechselwirkung des HK-Systems

Es existieren vier bekannte Zustandsgleichungen für das einfache Harte-Kugel-Gas, die alle Ende der 60er entwickelt wurden. Thiele (29) und Wertheim (28) entwickelten gleichzeitig zwei Zustandsgleichungen theoretischer Basis, als Lösung der Percus-Yevick-Gleichung. Thiele nutzte in seiner Herleitung die Kompressibilitätsgleichung, Wertheimer die Druckgleichung (32). Entsprechend waren die Ergebnisse leicht unterschiedlicher Form:

Zustandsgleichung für harte Kugeln nach E. Thiele: (29)

Für die Kompressibilitätsgleichung erhält man:

$$Z = \frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad 5.57$$

Nach Wertheim (28):

$$Z = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad 5.58$$

Es zeigt sich im Vergleich mit Simulationsdaten, dass die Gleichung von Thiele etwas zu große Werte liefert, die von Wertheim zu kleine, Thiele aber etwas näher an den Simulationsdaten liegt (32).

Basierend auf den Virialkoeffizienten für das Harte-Kugel-Gas formulierten Ree und Hoover eine Pade-Näherung der Zustandsgleichung für harte Kugeln (33):

$$Z = \frac{1 + 1,75399 \eta + 2,31704 \eta^2 + 1,108928 \eta^3}{1 - 2,246004 \eta + 1,301056 \eta^2} \quad 5.59$$

Den bis heute erfolgreichsten Ansatz lieferten Carnahan und Starling (34), die eine Zustandsgleichung auf Basis der Virialreihe für das Harte-Kugel-System entwickelten. Die Analyse der Virialreihe nach Carnahan und Starling soll hier kurz dargestellt werden.

Die reduzierte Virialentwicklung für das Harte-Kugel-Gas nach Ree und Hoover lautet wie folgt (34):

$$Z = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18,36\eta^3 + 28,2\eta^4 + 39,5\eta^5 \quad 5.60$$

Gehen wir davon aus, dass alle reduzierten Virialkoeffizienten zu ganzen Zahlen genähert werden können, dann folgt für obige Gleichung:

$$Z = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18\eta^3 + 28\eta^4 + 40\eta^5 \quad 5.61$$

Die Koeffizienten können nun über eine rekursive Gleichung berechnet werden:

$$B_n = (n^2 + n - 2) \quad 5.62$$

wobei $n \geq 2$ ist. Damit folgt für Z

$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2)\eta^{n-1} \quad 5.63$$

Die Gleichung können wir auch umschreiben zu:

$$Z = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n)\eta^n \quad 5.64$$

Man sieht, dass die Summen in der letzten Gleichung abgeleitete Formen der geometrischen Reihe sind. Nach Umformungen der geometrischen Reihe, erhält man:

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad 5.65$$

Mansoori und Canfield haben in (35) gezeigt, dass man die Carnahan-Starling Gleichung durch eine Linearkombination der Gleichungen von Wertheim (28) und Thiele (29) erhält:

$$Z_{CS} = \frac{pV}{Nk_B T} = \frac{2}{3} \left[\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad 5.66$$

Aus der Kompressions-Gleichung lässt sich nun durch Integration die freie Energie bestimmen.

Für die freie Energie nach Carnahan-Starling erhalten wir:

$$\frac{F - F_{ideal}}{Nk_B T} = \frac{F_{WW}^{HK}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad 5.67$$

Für die Störungsrechnung benötigen wir lediglich die freie Energie der Harte-Kugel-Wechselwirkung, die gerade $F - F_{ideal}$ entspricht.

Das effektive Wechselwirkungspotential für Wasserstoffmoleküle

Für das effektive Wechselwirkungs-Paarpotential U gibt es einige Ansätze, wobei meist folgendes Potential (36) verwendet wird, dessen Parameter anhand experimenteller Daten ermittelt werden (Buckingham-Potential) (37):

$$\begin{aligned} U_{EXP6}(r) &= \frac{\epsilon}{\alpha - 6} \cdot \left\{ 6 e^{\alpha \left(1 - \frac{r}{r_a}\right)} - \alpha \left(\frac{r_a}{r}\right)^6 \right\} \quad \text{für } r > W \\ U_{Abst}(r) &= A \cdot \exp(-B \cdot r) \quad \text{für } r \leq W \end{aligned} \quad 5.68$$

Dieser Teil beschreibt den anziehenden Teil des Potentials sehr gut. Für geringe Dichten wäre dieser ausreichend, jedoch wird der abstoßende Part obiger Funktion bei sehr kleinen r wieder negativ, d.h. anziehend. Der abstoßende Teil wird daher ab einem Wert W analog zu Juránek (12) durch eine Exponentialfunktion modelliert.

Für die Parameter α, r^*, W, A und B finden sich für das Wasserstoffmolekül folgende Werte (12):

$$\begin{aligned}\alpha &= 11.1 \\ \epsilon [K] &= 36,4 \cdot k_B \\ r_a [\text{\AA}] &= 3,43 \\ W [\text{\AA}] &= 1,45855 \\ A [K] &= 3,13369 \\ B [\text{\AA}^{-1}] &= 2,24478\end{aligned}$$

Das Wasserstoffpotential ist in Abbildung 23 zu sehen.

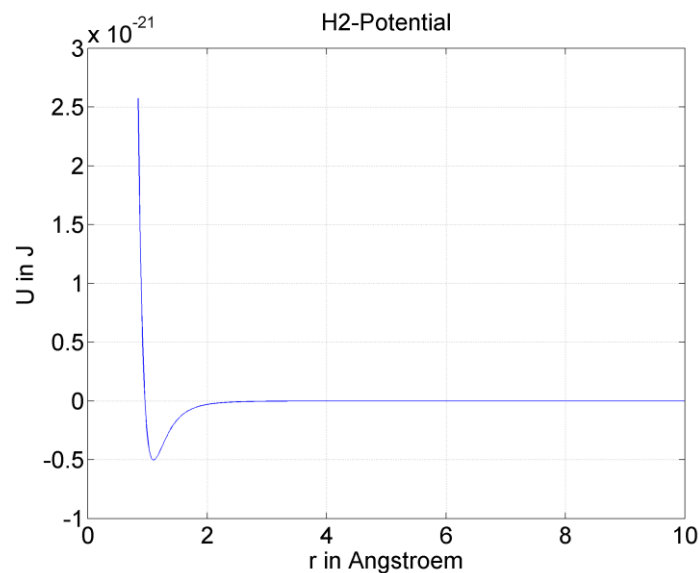


Abbildung 23: Die Abbildung zeigt das effektive Molekül-Molekül-Wechselwirkungs-Potential für Wasserstoffmoleküle. Der linke abstoßende Teil wird durch die Exponentialfunktion beschrieben, der von dort aus rechte Teil durch das Buckingham-Potential.

5.5 Ergebnisse der Zustandsgleichungsberechnung

Nachdem alle erforderlichen Gleichungen bekannt sind, kann die Störungsrechnung mit Variationsansatz nach Mansoori und Canfield (26) durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Matlab-Skript geschrieben, das im Anhang enthalten ist.

In dem Skript wird für verschiedene vorgegebenen Temperaturen und Dichten sowohl F^{WW} als auch F_{ideal} berechnet. Der Wert für die freie Energie ist im Folgenden immer auf ein Mol bezogen. Die Zustandsgleichung wurde für Temperaturen von 300 K bis 1700 K bestimmt, da dies in etwa dem zu erwartenden Temperaturbereich des Wasserstoffgases im LG-Beschleuniger entspricht. Für die Teilchendichte wurde ein Maximalwert von $3,5 \cdot 10^{28} \frac{T}{m^3}$ angesetzt. Die Auflösung wurde als Kompromiss zwischen der Minimierung von Diskretisierungsfehlern bei späteren numerischen Ableitungen und der Rechenzeit gewählt.

Entsprechend dem Variationsansatz wurde der Harte-Kugel-Durchmesser variiert und das Minimum der freien Energie nach diesem bestimmt. Das Intervall von Kugeldurchmessern, für die die Variationsrechnung durchgeführt wird, wurde an die jeweilige Dichte angepasst, sodass die Packungsdichte einen Minimal- bzw. Maximalwert nicht übersteigt. Als Maximalwert wurde eine Packungsdichte von $\eta = 0,5$ angesetzt.

Das Ergebnis der Rechnung zeigen die folgenden Abbildungen.

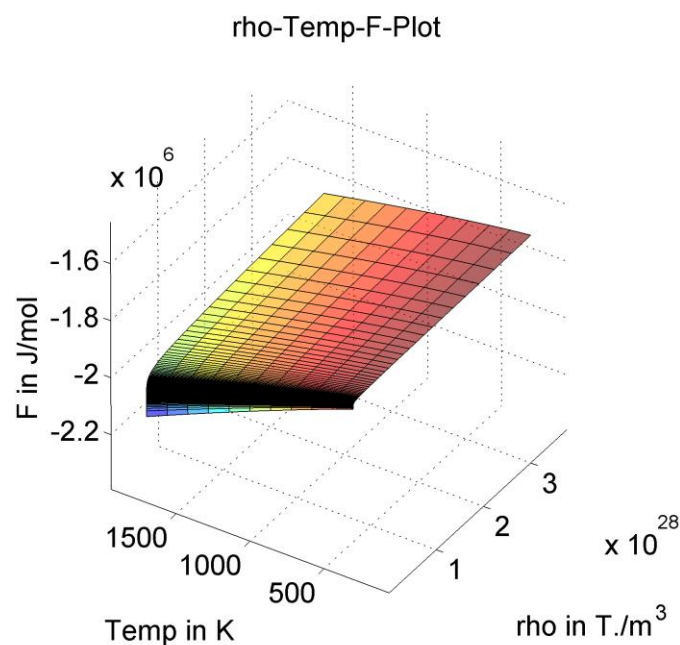


Abbildung 24: Die Lösung der Zustandsgleichung liefert uns die freie Energie über der Temperatur und der Dichte, hier im dreidimensionalen Druck-Dichte-Freie-Energie-Raum dargestellt.

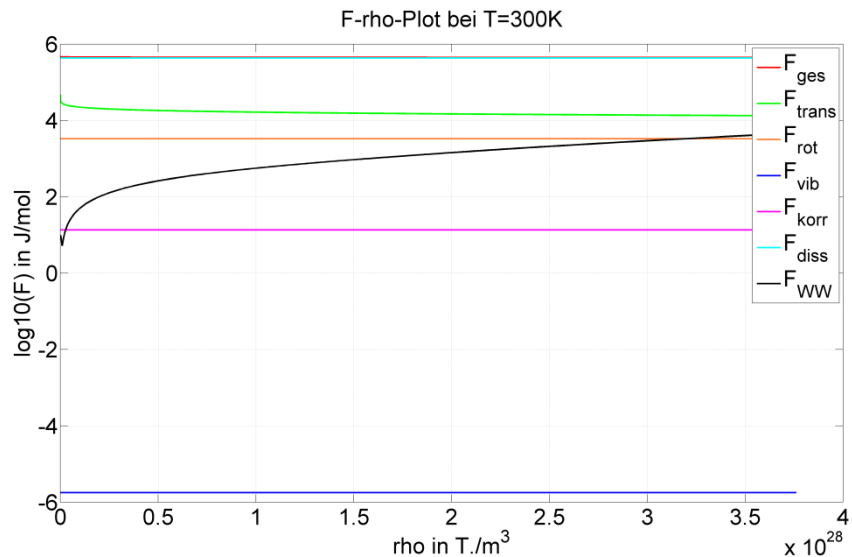


Abbildung 25: Die Abbildung zeigt die verschiedenen Beiträge (Translation F_{trans} , Rotation F_{rot} , Vibration F_{vib} , Dissoziation F_{diss} , Molekülwechselwirkung F_{WW} , Korrektur nach Goepfert-Mayer F_{korr}) zur gesamten freien Energie F_{ges} eines Mols Wasserstoff bei $T = 300 \text{ K}$ über der Dichte. Diese Abbildung dient anschaulichen Zwecken, weshalb der Logarithmus der freien Energie dargestellt ist. Auf diese Weise ist eine bessere Betrachtung der Größenverhältnisse der einzelnen Beiträge möglich. In schwarz dargestellt ist der Beitrag der Molekülwechselwirkung zur freien Energie, also der Teil, der diese Zustandsgleichung von der eines idealen Gases unterscheidet. Dieser Teil der freien Energie ist daher am stärksten dichteabhängig. Auch der translatorische Beitrag, hier in grün ist dichteabhängig. Sämtliche anderen Beiträge werden in diesem Modell als dichteunabhängig betrachtet.

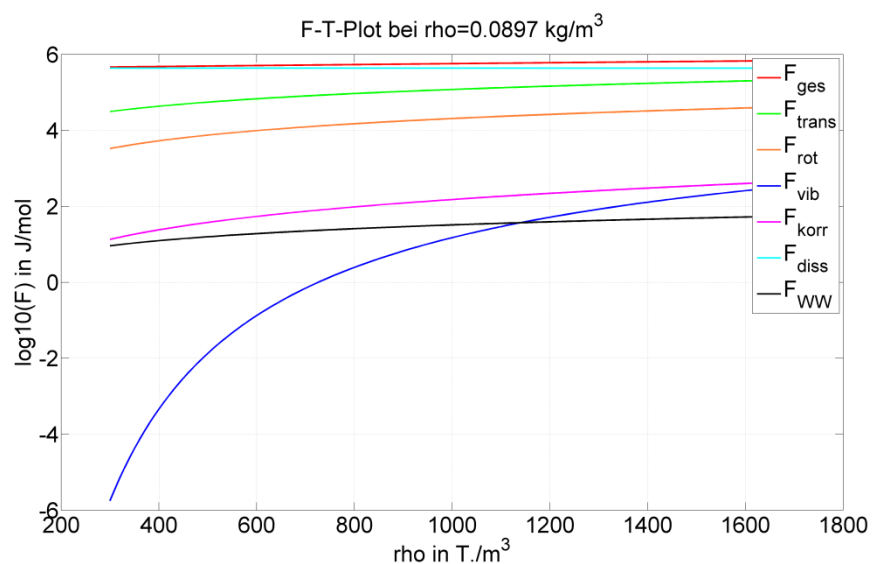


Abbildung 26: Analog zur Abbildung 25 zeigt diese Abbildung die verschiedenen Beiträge zu freien Energie über der Temperatur bei einer Dichte von $0,0897 \text{ kg/m}^3$.

6 Ermittlung weiterer thermodynamischer Größen über die Zustandsgleichung

6.1 Temperaturbestimmung

Aus den Messergebnissen für den Druck und die Dichte des Wasserstoffgases können mithilfe der im zweiten Kapitel entwickelten Zustandsgleichung für Wasserstoff weitere thermodynamische Größen bestimmt werden.

Da die freie Energie in den im vorigen Kapitel erläuterten Gleichungen von der Temperatur und der Dichte abhängt, aber nicht vom Druck, gilt es zunächst, aus der freien Energie den Druck zu bestimmen.

Im kanonischen Ensemble ist

$$P = -\frac{dF}{dV} \quad 6.1$$

Da das Volumen pro Teilchen aus der Teilchendichte bestimmt werden kann, lässt sich der Druck numerisch aus den Daten der Zustandsgleichung berechnen. Dabei wurde numerisch mit dem zentralen Differenzquotienten abgeleitet.

Das Ergebnis ist in Abbildung 27 dargestellt.

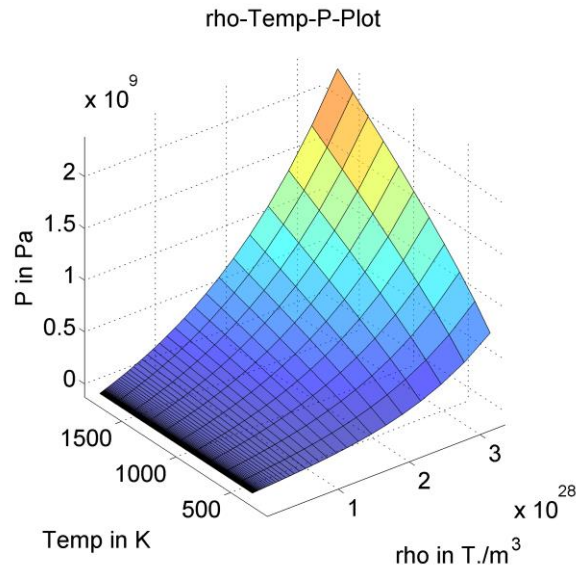


Abbildung 27: Aus der Ableitung der freien Energie $F \left[\frac{J}{\text{mol}} \right]$ nach dem Volumen $V \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$ errechneter Druck in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte. Die Abbildung zeigt die Zustandsfläche des Wasserstoffgases im Dichte-Temperatur-Druck-Raum.

Es wurde ein Vergleich der Ergebnisse mit den Zustandsgleichungen für Wasserstoff des NIST (38) und Juranek (12) erstellt. Die Zustandsgleichung für Wasserstoff, auf der die Datenbank des NIST basiert, wurde von J. Leachman (9) (10) entwickelt und besitzt einen Gültigkeitsbereich von $T = 14 - 1000 \text{ K}$ und $P_{\text{max}} = 2000 \text{ MPa}$, was in etwa dem von uns angestrebten Gültigkeitsbereich entspricht. Juranek (12) hat eine Zustandsgleichung entwickelt, die über einen sehr breiten Gültigkeitsbereich von $T = 100 - 200000 \text{ K}$ und $P_{\text{max}} = 259335,1 \text{ GPa}$ verfügt. Eine Prüfung der Übereinstimmung dieser Zustandsgleichungen mit experimentellen Daten fand bereits in den jeweiligen Papern (10) (12) statt.

Wie in Abbildung 28 zu sehen, stimmen die Werte für den Druck gut mit denen des NIST überein. Auch im Vergleich mit den Daten von Juranek (12) liefert unsere Zustandsgleichung gute Ergebnisse. Lediglich im Bereich sehr hoher Dichten von etwa $3 \cdot 10^{28} \frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^3}$ bzw. $100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ gibt es Abweichungen zu den Ergebnissen von Juranek (12). Ursache ist vermutlich die Vernachlässigung der Druckdissoziation in unserer Zustandsgleichung, da Juranek (12) in seiner Arbeit ansonsten denselben Störungsansatz verfolgt.

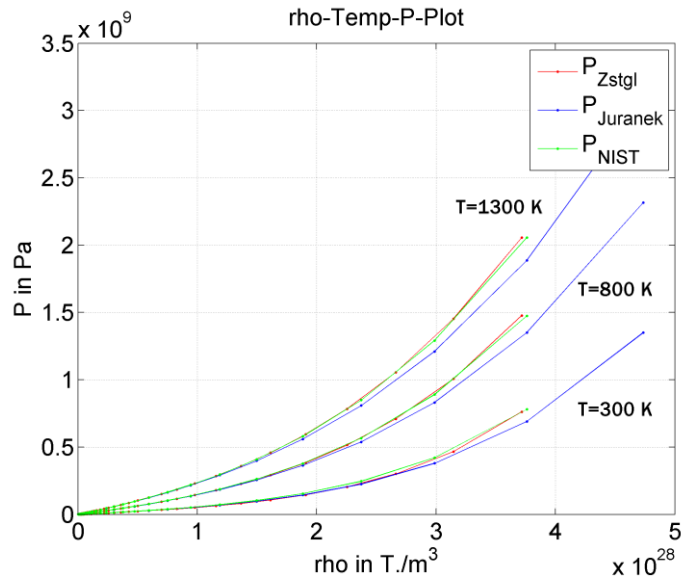


Abbildung 28: Die Abbildung zeigt den Druck in Abhängigkeit von der Dichte für die Temperaturen 300 K, 800 K und 1300 K. In Rot dargestellt ist die Lösung für den Druck aus der in dieser Arbeit berechneten Zustandsgleichung, in Blau ist der Druckverlauf nach der Zustandsgleichung von Juranek et al. (12) abgebildet und in Grün der vom NIST. (38)
Im Vergleich mit den Tabellenwerten des NIST und den Ergebnissen der Arbeit von Juranek zeigt sich eine gute Übereinstimmung unserer Daten, vor allem mit denen des NIST.

Die Zustandsfläche von Wasserstoff im Druck-Temperatur-Dichte-Raum ist damit bekannt. Mit den Messdaten zur Dichte und zum Druck kann daher der Temperaturverlauf ermittelt werden.

Zu diesem Zweck wurde die Auflösung der Zustandsebene mittels Interpolationsrechnung erhöht. Dies ist weniger rechenaufwendig als die direkte Berechnung weiterer Punkte mit der Zustandsgleichung und liefert hinreichend genaue Ergebnisse.

Das Matlabskript, das die zu den Druck- und Dichte-Messdaten passenden Temperaturwerte aus der Zustandsebene heraussucht, berechnet die Differenz der Messdaten mit den Daten der theoretischen Zustandsgleichung und bestimmt das Minimum. Auf diese Weise wird die Trajektorie des Wasserstoffgases in der Ebene ermittelt. Durch Anpassung der Datenauflösung kann die gewünschte Genauigkeit erzielt werden. Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Rechnung.

Der Vergleich mit den Werten, die uns das Programm REFPROP des NIST liefert zeigt, dass dieses Verfahren mit für unsere Zwecke genügender Genauigkeit arbeitet.

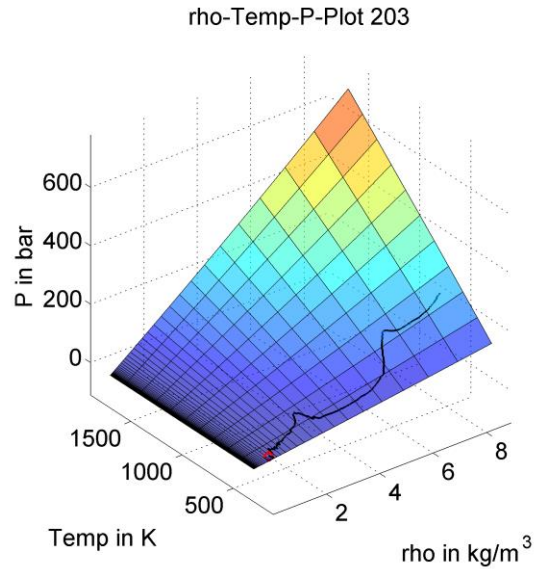


Abbildung 29: Nach der Berechnung der Temperatur des Wasserstoffgases im LG-Beschleuniger aus den Messdaten und den Daten der Zustandsgleichung, lässt sich die Trajektorie des Gases (in der Abbildung in schwarz dargestellt) sehr schön im Druck-Dichte-Temperatur-Raum auf der entsprechenden Zustandsfläche darstellen. Der rote Punkt zeigt den Ausgangspunkt des Gases.

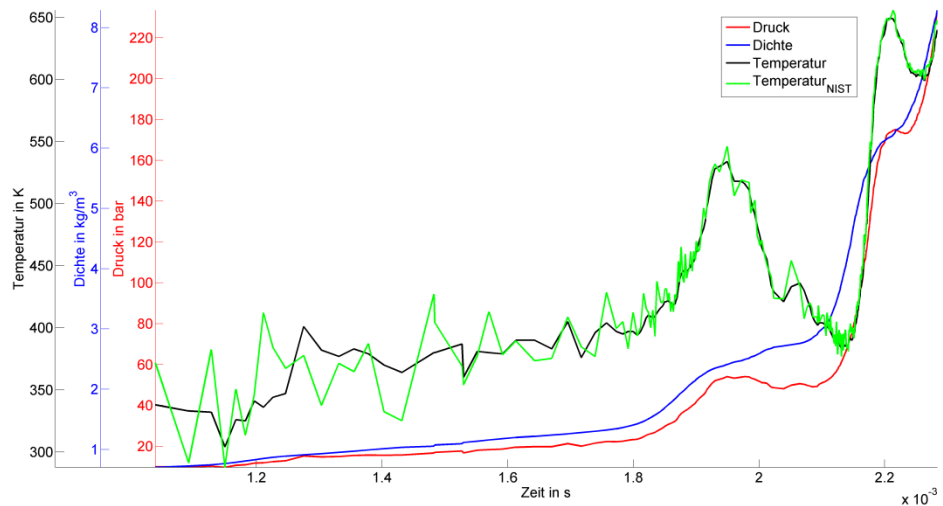


Abbildung 30: Das Programm REFPROP des NIST ermöglicht es, Vergleichswerte für die Temperatur aus den Messdaten zu ermitteln. Die Übereinstimmung mit den aus der Zustandsgleichung ermittelten Werten ist wie oben sehr gut zu sehen. In Blau ist die Dichte dargestellt, in Rot der Druck. Die grüne Kurve zeigt den mit REFPROP, die schwarze den mit der in dieser Arbeit ermittelten Zustandsgleichung, berechneten Temperaturverlauf. Die Temperatur steigt ab 1,8 ms mit steigendem Druck stark an, fällt bei leicht sinkendem Druck wieder etwas ab und steigt ab 2,15 ms mit dem Druck und der Dichte wieder sehr stark an.

6.2 Die Schallgeschwindigkeit

Neben der Temperatur ist es möglich, auch andere Größen aus dem thermodynamischen Potential F zu ermitteln.

Für die Schallgeschwindigkeit gilt:

$$c_s = \sqrt{\left. \frac{dP}{d\rho} \right|_S} \quad 6.2$$

Für die Ermittlung der Schallgeschwindigkeit müssen zunächst die Druck- und Dichte- Werte bei konstanter Entropie ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde die Entropie aus der Ableitung der freien Energie nach der Temperatur bestimmt. Denn es gilt:

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots} \quad 6.3$$

Die theoretische Zustandsgleichung wurde so berechnet, dass bereits Zeilen konstanten Volumens in den Ergebnismatrizen stehen. Die Zustandsfläche für Wasserstoff im Entropie-Dichte-Druck-Raum ist in Abbildung 33 aufgeführt. Ein Vergleich mit den Daten des NIST ist in Abbildung 34 dargestellt. Es zeigt sich, dass auch hier die Übereinstimmung gut ist.

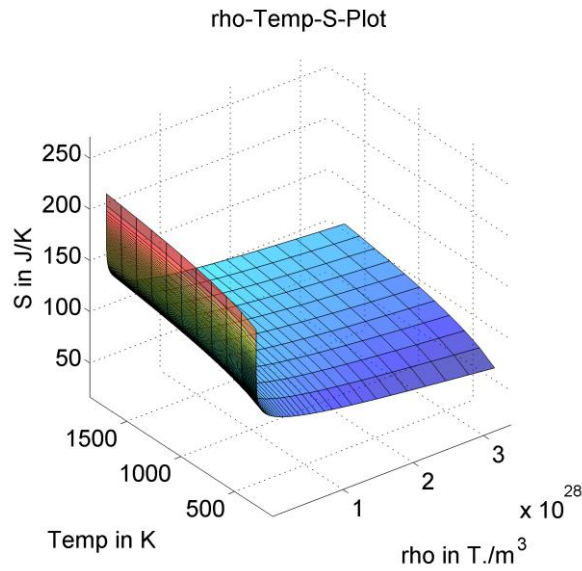


Abbildung 31: Die Zustandsfläche von Wasserstoff im Dichte-Temperatur-Entropie-Raum für einen Bereich von 300 K – 1700 K und einer Dichte bis $3,5 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}/m^3$.

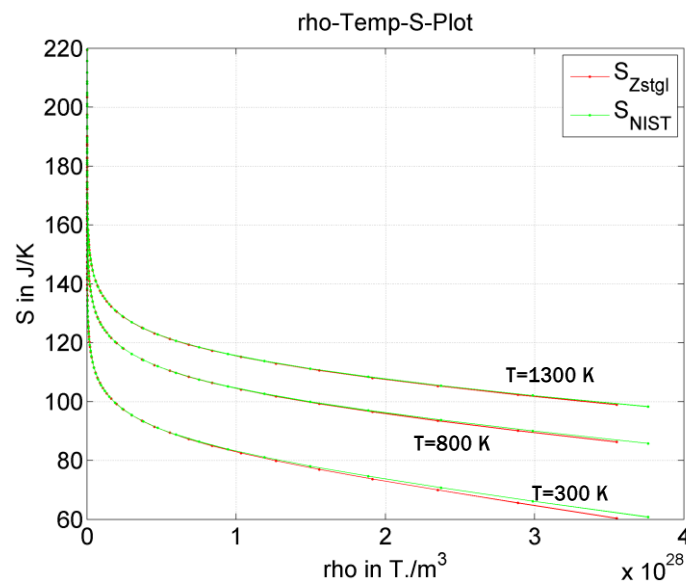


Abbildung 32: Die Abbildung zeigt die Entropie des Wasserstoffgases über der Dichte für verschiedene Temperaturen. In Rot dargestellt ist die Entropie wie sie aus den obigen Rechnungen folgt, in Grün sind die Referenzwerte des NIST dargestellt. Die Übereinstimmung ist bei niedrigen Dichten bis $1 \cdot 10^{28} T./m^3$ sehr gut, bei höheren Werten tritt eine leichte Abweichung auf.

Die Linien konstanter Entropie wurden durch Interpolation erzeugt. Das Ergebnis zeigt die folgende Abbildung.

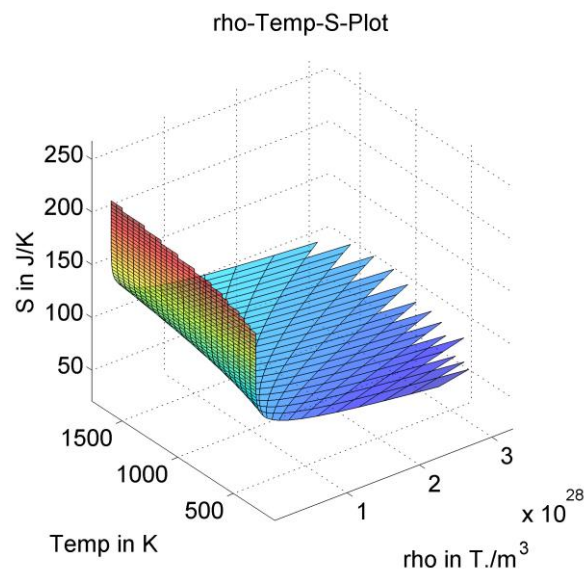


Abbildung 33: Die Abbildung zeigt die Entropie im Temp-Dichte-Entropie-Raum nach der Bestimmung der Kurven konstanter Entropie. Der neue Verlauf der Daten im Vergleich zu Abb. 32 ist am Gitternetz zu erkennen.

Mittels numerischer Differentiation kann nun die Schallgeschwindigkeit aus (Gl. 6.2) bestimmt werden. Dabei kommt es, wie die Abbildung 34 zeigt, zu Fehlern, die durch das obig erwähnte Interpolationsverfahren zur Bestimmung der Linien konstanter Entropie entstehen.

Die Daten werden durch einen Polynom-Fit geglättet. Das Ergebnis ist im Vergleich mit den Referenzdaten des NIST akzeptabel, siehe Abbildung 35.

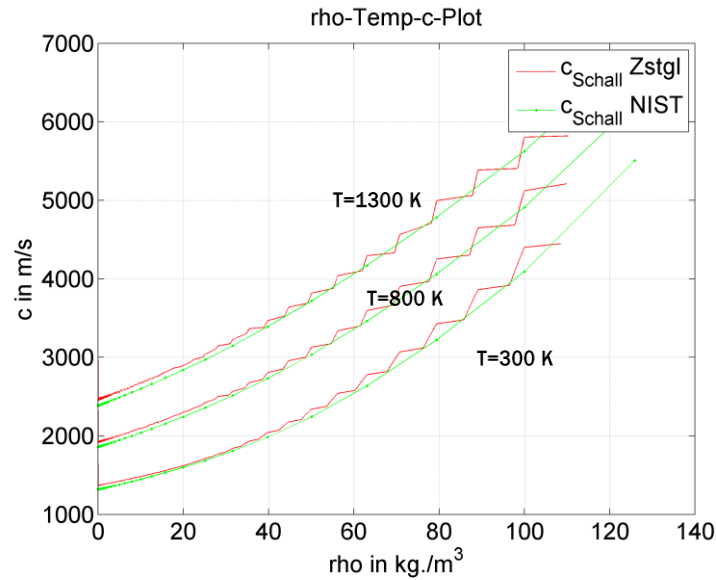


Abbildung 34: Die Abbildung zeigt das Ergebnis der Schallgeschwindigkeitsberechnung aus der Zustandsgleichung im Vergleich mit den Werten für die Schallgeschwindigkeit des NIST. Wie zu sehen ist, kommt es aufgrund des Interpolationsverfahrens zu einem Stufeneffekt. Qualitativ entspricht der Verlauf in etwa dem der Referenzdaten.

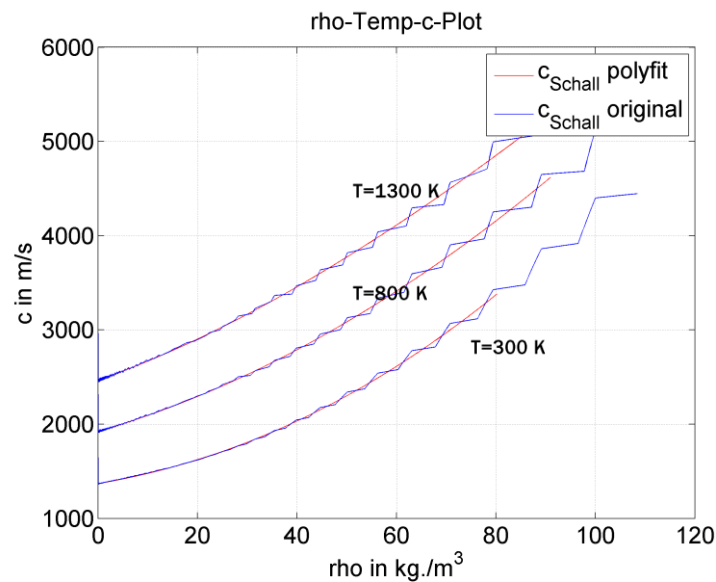


Abbildung 35: Zu sehen ist das Ergebnis des Polynom-Fits der Schallgeschwindigkeit im Vergleich mit den Originaldaten.

Das Ergebnis ist im Vergleich mit den Referenzdaten akzeptabel, wobei die hier ermittelten Werte für die Schallgeschwindigkeit leicht über denen des NIST liegen.

Die Ermittlung des Verlaufes der Schallgeschwindigkeit aus den Messergebnissen zu Druck und Dichte findet analog zur der für die Temperatur statt. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung zu sehen.

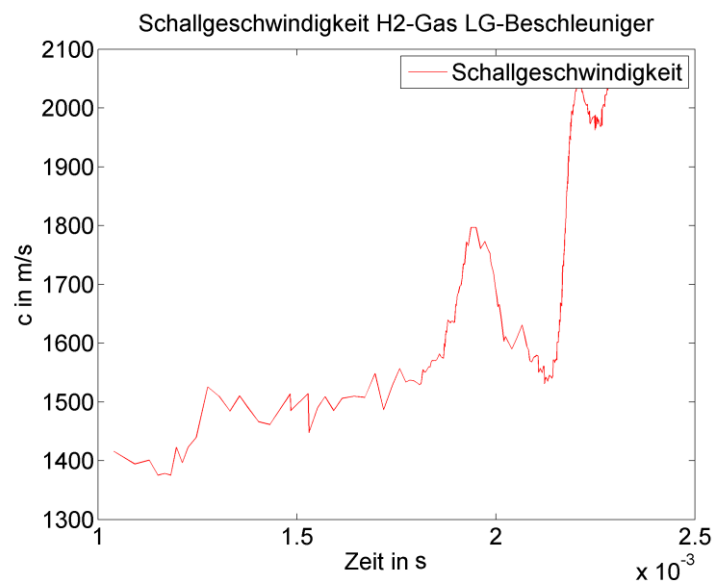


Abbildung 36: Der Verlauf der Schallgeschwindigkeit des Wasserstoffgases im LG-Beschleuniger. Der Verlauf entspricht qualitativ dem der Temperatur in Abbildung 30. Bei steigendem Druck und Temperatur steigt gleichfalls die Schallgeschwindigkeit, ab 2 ms kommt es wieder zu einem Abfall parallel zum Temperaturverlauf.

Neben der Temperatur und Schallgeschwindigkeit lassen sich noch weitere Größen ermitteln. Über den Zusammenhang der inneren Energie mit der freien Energie, der Temperatur und der Entropie

$$U = F + T \cdot S \quad 6.4$$

lässt sich diese aus den Ergebnissen der Zustandsgleichung berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung sowie der Innere-Energie-Verlauf des Treibgases im Experiment sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

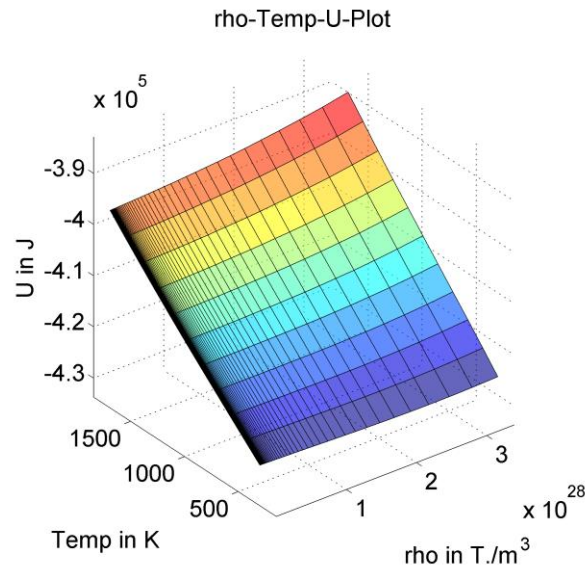


Abbildung 37: Die Abbildung zeigt die Zustandsfläche für Wasserstoff im Innere-Energie-Dichte-Temperatur-Raum.

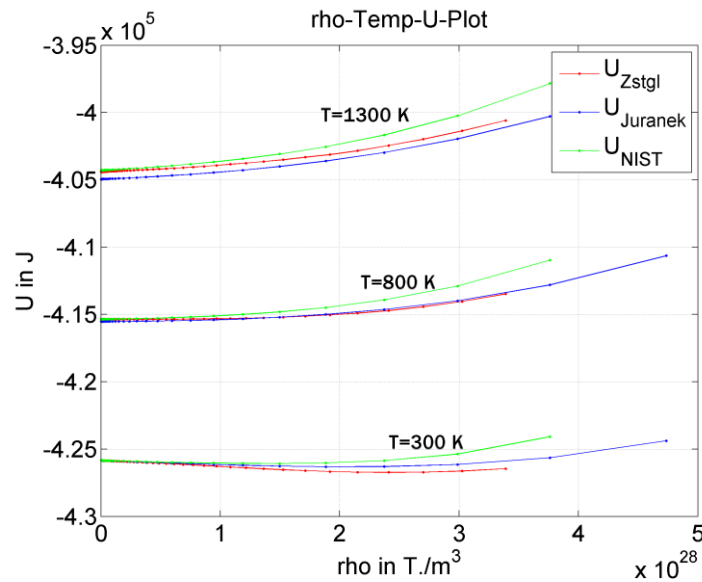


Abbildung 38: Der Vergleich der Ergebnisse für die innere Energie mit den Daten des NIST (NIST) und JuraneK et al. (12) zeigt leichte Abweichungen bei der Temperatur- und Dichteabhängigkeit. Bei 800 K stimmen die Werte sehr gut mit den Ergebnissen von JuraneK et al. überein. Bei 300 K liegen die Werte etwas tiefer, bei 1300 K etwas höher. Im höheren Dichtebereich ist eine Abweichung der Steigung bezüglich der Dichteabhängigkeit von den Werten des NIST zu beobachten, hier stimmen unsere Werte besser mit denen JuraneKs überein.

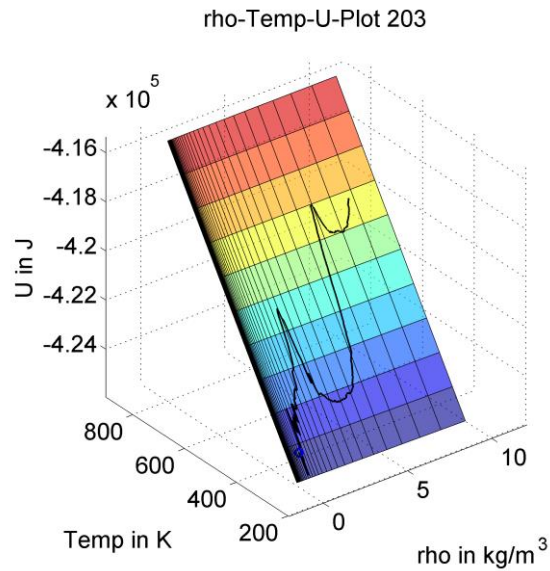


Abbildung 39: Analog zur Temperaturbestimmung wurde auch für die innere Energie die Trajektorie des Treibgases auf der entsprechenden Zustandsfläche im Dichte-Temperatur-Innere-Energie-Raum ermittelt. Der blaue Punkt unten links zeigt den Ausgangszustand des Gases.

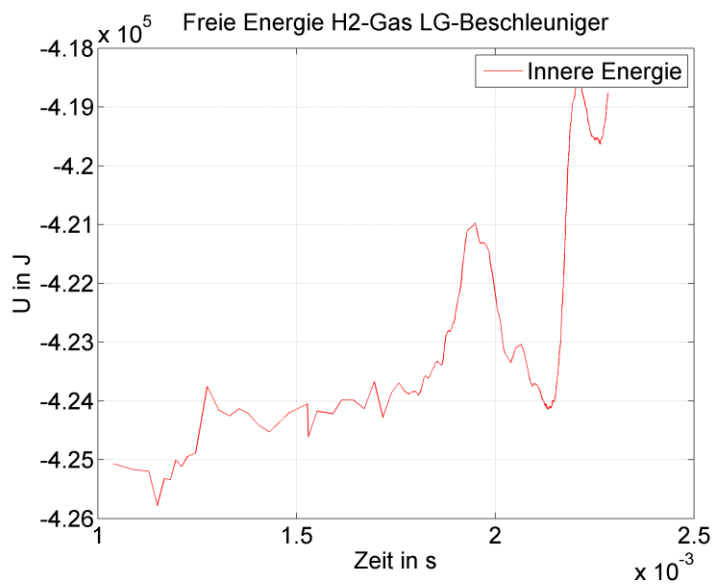


Abbildung 40: Die Abbildung zeigt der Verlauf der inneren Energie des Wasserstoffgases im Experiment. Analog zum Temperaturverlauf in Abbildung 30 sieht man bei 2 ms einen Abfall der inneren Energie, sowie den anschließenden Anstieg parallel zum Temperatur- und Druckanstieg in Abbildung 30.

7 Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde erstmals die Dichte des Treibgases in einem Leichtgasbeschleuniger experimentell bestimmt. Außerdem wurde eine Zustandsgleichung für Wasserstoff entwickelt, die den Temperatur- und Dichtebereich des Treibgases abdeckt. So konnten aus den Messergebnissen für die Dichte zusammen mit Messwerten für den Druck die Temperatur und die Schallgeschwindigkeit des Gases ermittelt werden. Die so gewonnenen Daten können nun zur Verbesserung bzw. zur Entwicklung leistungsstärkerer Leichtgasbeschleuniger genutzt werden.

Das hier angewandte Messprinzip zur Bestimmung der Dichte kann auch auf andere Leichtgasbeschleuniger oder ähnliche Applikationen übertragen werden.

Der Gültigkeitsbereich der vorgestellten Zustandsgleichung lässt sich bei Bedarf erweitern, wenn Effekte wie Dissoziation und Ionisation beachtet werden sollen. An dieser Stelle sei auf die Arbeiten von Juránek et al verwiesen (12).

Bei den Dichtemessungen kam es bei den durchgeführten Versuchen ab einem Wert von etwa 8 kg/m^3 zu einem Abbruch des Messsignals. Die genaue Ursache konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Das Ziel dieser Arbeit, den Zustand des Treibgases Wasserstoff in einem Leichtgasbeschleuniger über den Zeitraum des Abschussvorganges zu bestimmen, wurde im Wesentlichen erreicht. Für zukünftige Messungen muss nun die Ursache für die Verdunkelungserscheinungen gefunden werden. Außerdem muss der Grund für die sich während des Versuches ändernde Phasendifferenz der beiden Photodioden gefunden werden, um genauere Werte für die Dichte zu erlangen. Weitere Eigenschaften des Treibgases wie etwa die spezifische Wärmekapazität oder die Kompressibilität können über die in der Arbeit entwickelte Zustandsgleichung bestimmt werden.

8 Literatur

1. **Fraunhofer EMI.** Geschäftsfeld Raumfahrt des Fraunhofer-Instituts für Kurzzeitdynamik, Ernst-Mach-Institut, EMI. [Online] <http://www.emi.fraunhofer.de/geschaeftsfelder/raumfahrt>.
2. **J.Hildisch.** Übersicht zu spektroskopischen Zustandsbestimmungen des Wasserstoffs in zweistufigen Leichtgasbeschleunigern und Machbarkeitsprüfung der praktischen Messung. *EMI Bericht*. 2013.
3. **IUPAC.** International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) periodic table of the elements. [Online] http://old.iupac.org/reports/periodic_table/.
4. **Fraunhofer EMI.** *Jahresbericht 2008*. Freiburg : s.n., 2008. Jahresbericht.
5. **NASA.** Space Debris and Human Spacecraft. [Online] http://www.nasa.gov/mission_pages/station/news/orbital_debris.html.
6. **Wikipedia.** Leichtgaskanone. [Online] http://de.wikipedia.org/wiki/Leichtgaskanone#mediaviewer/File:Light-gas_gun.svg.
7. **W.J.Nellis.** Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2–76 GPa. *J. Chem. Phys.* 79. 1983, S. 1480.
8. **IAEA.** Live chart of nuclides, nuclear structure and decay data. [Online] <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>.
9. **N.Sakoda.** Review of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Bases on Existing Equations of State. *Int J Thermophysics*. 2010, 31, S. 277-295.
10. **J.Leachman.** *Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen*. 2007. Master Thesis.
11. **J.A.Dean.** *Lange's Handbook of Chemistry*. s.l. : McGraw-Hill, Inc., 1999.
12. **H.Juraneck.** *Zustandsgleichung von Wasserstoff bei hohen Drücken im Mbar-Bereich*. Universität Rostock. 2004. Dissertation.
13. **NIST.** Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase (CCCBDB). [Online] <http://cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=1333740>.

14. **Silvera Group, Uni Harvard.** silvera.physics.harvard.edu. [Online] <http://silvera.physics.harvard.edu/hydrogen.htm>.
15. **M.D.Knudson.** Equation of state measurements in liquid deuterium to 70 GPa. *Phys Rev. Lett.* 87. 2001.
16. **NASA.** Astronomy Picture of the Day, 13 March 2006. [Online] <http://apod.nasa.gov/apod/ap060313.html>.
17. **R.Cauble.** Absolute Equation-of-State Data in the 10–40 Mbar (1–4 TPa) Regime. *Phys. Rev. Lett.* 80. 1998, S. 1248.
18. **R.P.Feynman, R.B.Leighton und M.Sands.** *Lectures on Physics Volume II.* Caltech Kalifornien : Addison-Wesley, 2005.
19. **E.M.Brody, et al.** Acoustic velocity and refractive index of fluid hydrogen and deuterium at high pressures. *J. Appl. Phys.* 1981, 52, S. 3583-3585.
20. **G.I.Kerley.** Kerley Technical Services. [Online] <http://www.kerleytechnical.com/tutorials.htm>.
21. **S.I.Sandler.** *An Introduction to Applied Statistical Thermodynamics.* USA : Wiley, 2011.
22. **J.E.Mayer, M.G.Mayer.** *Statistical Mechanics.* s.l. : Wiley, 1940.
23. **A.Heintz.** *Statistische Thermodynamik Grundlagen und Behandlung einfacher chemischer Systeme.* 2010. Vorlesungsskript.
24. **G.A.Mansoori, F.B.Canfield.** Perturbation and Variational Approach to Equilibrium Thermodynamics of Gases, Liquids and Phase Transitions. *Industrial and Engineering Chemistry.* 1970, 62, S. 12-29.
25. **R.W.Zwanzig.** High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases. *Journal of Chem Phys.* 1954, 22, S. 1420-1426.
26. **G.A.Mansoori, F.B.Canfield.** Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I. *Journal of Chem Phys.* 1969, 51, S. 4958-4967.
27. **T.Lukes, R.Jones.** Inequalities and variational methods in classical statistical mechanics. *Proceedings of the Physical Society.* 1967, 92, S. 29-33.
28. **M.S.Wertheim.** Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres. *Physical Review Letters.* 1963, 10, S. 322.
29. **E.Thiele.** Equation of State for Hard Spheres. *Journal of Chem Phys.* 1963, 39, S. 474-479.

30. **A.Trokhymchuk, I.Nezbeda und J.Jirsak.** Hard-sphere radial distribution function again. *Journal of Chem Phys.* 2005, 123.
31. **R.Roth, R.Evans, S.Dietrich.** Depletion potential in hard-sphere mixtures: Theory and applications. *Physical Review E.* 2000, 62, S. 5360-5377.
32. **D.Henderson.** Analytic methods for the Percus-Yevick hard sphere correlation functions. *Condensed Matter Physics.* 2009, 12, S. 127-135.
33. **F.H.Ree, W.G.Hoover.** Fifth and Sixth Virial Coefficient for Hard Spheres and Hard Discs. *Journal of Chem Phys.* 1964, 4, S. 939-950.
34. **N.F.Carnahan, K.E.Starling.** Equation of State for Noninteracting Rigid Spheres. *Journ of Chem Phys.* 1969, 52, S. 635-636.
35. **G.A.Mansoori, N.F.Carnahan, K.E.Starling, T.W.Leland.** Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixtures of Hard Spheres. *Journal of Chem Phys.* 1970, 62, S. 1523-1525.
36. **M.Ross, F.H.Ree und D.A.Young.** The Equation of state of molecular hydrogen at very high density. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, S. 1487-1494.
37. **M.Ross.** *Physics of dense fluids.* s.l. : Nato Advanced Study Institute on Advances in High Pressure Studies of Chemical and Biochemical Systems, 1987. S. 9-49.
38. **NIST.** Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP). [Online] <http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm>.
39. **E.W.Lemmon, R.T.Jacobsen.** A New Functional Form and New Fitting Techniques for Equations of State. *J. Phys. Chem.* 2005, 34.

9 Abkürzungsverzeichnis

- PY: Percus-Yevick
- T.: Teilchen bzw. Molekül
- NIST: National Institute of Standards and Technology
- Zstgl: Zustandsgleichung

10 Formelzeichen

- F: Freie Energie $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- P: Druck $[Pa]$
- ρ : Dichte $\left[\frac{T.}{m^3}\right]$ bzw. $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
- T: Temperatur $[K]$
- S: Entropie $\left[\frac{J}{K}\right]$
- U: Innere Energie $\left[\frac{J}{mol}\right]$
- cs: Schallgeschwindigkeit $\left[\frac{m}{s}\right]$
- V: Volumen $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$ bzw. $\left[\frac{m^3}{T.}\right]$
- g: radiale Verteilungsfunktion
- E: Energie $[J]$
- n: Brechungsindex
- ε_0 : Elektrische Feldkonstante
- α : Polarisierbarkeit

11 Skripte

MATLAB-Skript zur Berechnung der Zustandsgleichung von Wasserstoff

```

clear all
clc

%Naturkonstanten:
m=2.01588*1.66054*10^(-27);
me=9.1094*10^-31;
hquer=1.05457*10^(-34);
h=6.626*10^-34;
NA=6.022*10^23;
kB=1.38*10^(-23);
Temp=250;%215 K ist hier Minimum, da sonst Fel nicht mehr berechnet werden
kann, denn Qel ist dann >10^308!
e=2.71828;
e1=1.602177*10^(-19);
eps0=8.854188*10^(-12);
aboehr=0.529177*10^(-10);

%Erstelle Temperaturvektor:
TempJ=zeros(7,1);
TempJ(1,1)=300;
TempJ(2,1)=400;
TempJ(3,1)=600;
TempJ(4,1)=800;
TempJ(5,1)=1000;
TempJ(6,1)=1300;
TempJ(7,1)=1700;
TempJ=300:5:1700;
TempJ=transpose(TempJ);

load('mats\ne_Jur.mat','neJ')

%Lade Dichtevektor aus Datei
fileID_Jrho=fopen('txts\rho_Jur.txt');
Jrho0=textscan(fileID_Jrho,'%s','Delimiter',' ');
Jrho=str2double(Jrho0{1,1});
Jrho_a=Jrho(1:47,1)*10^3/m;

rho_hres=zeros(1,1);
y0=-1.145*10^24;

```

```

A1=9.47072*10^23;
t1=-4.34399;
i=0;

% Berechne Dichtevektor hoher Auflösung für die Interpolation:
for x=1:0.5:46 %0.9, 0.005 , 47
    i=i+1;
    Jrho_a(i,1)=A1*exp(-x/t1)+y0;%5*10^22:10^25:3*10^28;
end
i=0;

minrho=1*10^25;
maxrho=3*10^26;%3.7607*10^28;
Jrho_a = transpose(linspace(minrho,maxrho,100));

%Erzeuge für Rechnungen benötigte Variablen:
nm=4;
V=length(Jrho_a);%/nm;

dHK=zeros(10,1);
dHK_min=zeros(10,1);

Ftrans=zeros(1,1);
Frot=zeros(1,1);
Fvib=zeros(1,1);
Fdiss=zeros(1,1);
FKerley=zeros(1,1);
Fel1=zeros(1,1);
% Fel2=zeros(1,1);
Fred=zeros(1,1);
FelI=zeros(1,1);
Fpol=zeros(1,1);
ri=zeros(1,1);
re=zeros(1,1);
Fkorr=zeros(1,1);
%Fideal=zeros(1,1);
BAi00=zeros(1,1);
BAe00=zeros(1,1);
BAi0=zeros(1,1);
BAe0=zeros(1,1);

Fc=zeros(1,1);
Fc_min=zeros(1,1);
Fc_min2=zeros(1,1);
FH2_min=zeros(1,1);
FH_min=zeros(1,1);
FH2=zeros(1,1);
FH=zeros(1,1);
ETA=zeros(1,1);
ETA_min=zeros(1,1);

```

```

I=zeros(999,1);

ye=zeros(1,1);
Theta=zeros(1,1);
Qel2=zeros(1,1);

rho=zeros(1,1);
%Fges1=zeros(25,1);
Temp2=zeros(1,1);
Tempnr=0;

%Beginne mit Berechnung der Zustandsgleichung

%Arbeite die Zustandsgleichungen für die verschiedenen Temperaturen ab:
for Tempnr=1:length(TempJ)

    Temp=TempJ(Tempnr,1);
    Temp2(1:length(Jrho_a(:,1)),Tempnr)=Temp;

    kB=1.38065*10^(-23);
    %Temp=300;
    hquer=1.05457*10^(-34);
    %N=125;
    m=2.01588*1.66054*10^(-27);
    thermWell=sqrt(2*pi*hquer^2/(m*kB*Temp));
    NA=6.022*10^23;

    %Variablen fuer g:
    %-----

    dr=0.01;
    M=100;
    NM=10;
    N=1000;%2^NM;
    RM=dr*N;
    y2=zeros(1001,1);
    g=zeros(1001,V);
    x=zeros(1,1);
    HOR=zeros(1001,V);
    Q=zeros(1001,1);

    %-----

    %Berechnung des Wechselwirkungsanteils der Freien Energie Fc:

```

```

k=0;

%n=5*10^22-4*4*10^26;
%dn=4*4*10^26;
p=0;

%Berechne die Zustandsgleichung für verschiedene Dichten. k läuft die
%verschiedenen Werte im Dichtevektor ab.
for k=1:V

    %Bei der Störungsrechnung wird nach dem harte Kugel Durchmesser
    %minimiert. d läuft ein vorher definiertes Intervall von
    %Durchmesserwerten ab.
    n=Jrho_a(k,1);%n+dn;
    rho(k)=n;
    dstart=(0.001*6/(pi*n))^(1/3);
    dstopp=(0.6*6/(pi*n))^(1/3);
    dd=(dstopp-dstart)/500;

    for d=dstart:dd:dstopp%0.5*10^-10;10^(-12):3.5*10^(-10)

        p=p+1;
        dHK(p)=d;
        eta=pi/6*n*d^3;
        ETA(k,p)=eta;

        %Berechnung der Radialen Verteilungsfunktion g eines Harte
        Kugel systems für
        %den entsprechenden Kugeldurchmesser d bzw. der mit der Dichte
        resultierenden Packungsdichte.
        %-----

        %eta=pi*n*d^3/6;

        d2=(2*eta*(eta^2-3*eta-3+sqrt(3*(eta^4-
        2*eta^3+eta^2+6*eta+3))))^(1/3);
        m0s=2*eta/(1-eta)*(-1-d2/(2*eta)-eta/d2);
        m0=m0s/d;

        a0s=2*eta/(1-eta)*(-1+d2/(4*eta)-eta/(2*d2));
        b0s=2*eta/(1-eta)*sqrt(3)*(-d2/(4*eta)-eta/(2*d2));
        a0=a0s/d;
        b0=b0s/d;

        y=atan(-d/b0*((a0s*(a0^2+b0^2)-
        m0s*(a0^2+b0^2))*(1+1/2*eta)+(a0^2+b0^2-m0*a0)*(1+2*eta)));

```

```

os=-0.682*exp(-24.697*eta)+4.720+4.450*eta;
ks=4.674*exp(-3.935*eta)+3.536*exp(-56.270*eta);
as=44.554+79.868*eta+116.432*eta^2-44.652*exp(2*eta);
bs=-5.022+5.857*eta+5.089*exp(-4*eta);
b=bs/d;
a=as/d;
o=os/d;
kappa=ks/d;

rss=2.0116-1.0647*eta+0.0538*eta^2;
rs=rss*d;

gm=1.0286-0.6095*eta+3.5781*eta^2-21.3651*eta^3+42.6344*eta^4-
33.8485*eta^5;
gsex=1/(4*eta)*((1+eta+eta^2-2/3*eta^3-2/3*eta^4)/(1-eta)^3-1);

B=(gm-(d*gsex/rs)*exp(m0*(rs-d)))/(cos(b*(rs-d)+y)*exp(a*(rs-
d))-cos(y)*exp(m0*(rs-d)))*rs;
A=d*gsex-B*cos(y);

delta=-o*rs-atan((kappa*rs+1)/(o*rs));

C=(rs*(gm-1)*exp(kappa*rs))/(cos(o*rs+delta));

i=0;

for r=0:0.01:10

    i=i+1;
    x(i,1)=r*d;

    if x(i)<d
        g(i,k)=0;
    end

    if x(i)>=d && x(i)<=rs
        g(i,k)=A/x(i)*exp(m0*(x(i)-d))+B/x(i)*cos(b*(x(i)-
d)+y)*exp(a*(x(i)-d));
    end

    if x(i)>=rs
        g(i,k)=1+C/x(i)*cos(o*x(i)+delta)*exp(-kappa*x(i));
    end
end

%-----

```

```

%Berechnung von Fc
%Fc=min(FHK+FH2H2);

%Berechne die Freie Energie der Wechselwirkung eines Harte
Kugelsystems FHK:

FHK=kB*Temp*NA*(4*eta-3*eta^2)/(1-eta)^2;

%FH2H2:
%FH2H2=12*eta*int(x^2*Phi*gHK*d^3x)
i=0;
r=0;
x=zeros(1000,1);
xPhi=zeros(1000,1);
FH2H2_0=zeros(1000,1);
Phi=zeros(1000,1);

%Phi-konstanten:
alpha=11.1;
epsilon=36.4*kB;
ra=3.43*10^(-10);
W=1.45855*10^(-10);
A=313369*kB;
B=2.24478*10^(10);

%Bestimme das Integral in der Störungsrechnung
for r=0:0.01:10

    i=i+1;
    xPhi(i)=r*d;
    x(i)=r;

    if xPhi(i)>W
        Phi(i)=epsilon/(alpha-6)*(6*exp(alpha*(1-xPhi(i)/ra))-
alpha*(ra/(xPhi(i)))^6);
    else
        Phi(i)=A*exp(-B*xPhi(i));
    end

    FH2H2_0(i)=x(i)^2*Phi(i)*g(i,k);

end
i=0;

```



```

for t=1:1000

I(t,k)=(x(t+1)-x(t))*(FH2H2_0(t+1)+FH2H2_0(t))/2;
end

%figure
%plot(x,FH2H2_0)
FH2H2=NA*12*eta*sum(I(1:1000,k));

Fc(k,p)=FHK+FH2H2;
FH2(k,p)=FH2H2;
FH(k,p)=FHK;

end
p=0;

%Suche Minimum aus dem Vektor mit den verschiedenen Freien Energien
die zu
%den verschiedenen entsprechenden Harte Kugel Durchmessern gehören:
[C,K]=min(Fc(k,:));
Fc_min(k,Tempnr)=C;

dHK_min(k,Tempnr)=dHK(K);
FH2_min(k,Tempnr)=FH2(k,K);
FH_min(k,Tempnr)=FH(k,K);
ETA_min(k,Tempnr)=ETA(k,K);

end

% figure
% plot(xPhi,Phi)

%I-plot
%-----
% figure
% plot(x(1:1000),I(:,1))
% title('I-x-Plot')
% xlabel('x')
% ylabel('I')
%-----

% hold on
% plot(x(1:999),I(:,50))
% hold on
% plot(x(1:999),I(:,100))
%
```

```

%-----

%-----

%Berechne Freie Energie der Rotation, Translation, Vibration etc.:

Ra=2*10^(-10);%Ra ist der mittlere Abstand der beiden H-Atome im H2-
Molekül!

%n=5*10^22-4*4*10^26;
%dn=4*4*10^26;

for i=1:V

    n=Jrho_a(i,1);%n+dn;
    rho(i)=n;

    n2=n/NA;
    D0=7.17134*10^-19;
    I0=152018.3*kB;
    Pr=87.5;
    Pv=6320;
    sigma=Pr/Temp;

    u=Pv/Temp;
    delta=5.17*10^-2;
    gamma=1.43*10^-2;
    x2=2.736*10^-2;

    Qtrans=(2*pi*m*kB*Temp/h^2)^(3/2)*1/n2;
    Qrot=1/sigma*(1+sigma/3+sigma^2/15+4*sigma^3/315);
    Qvib=(1-exp(-u))^-1;
    Qdiss=exp(D0/(kB*Temp));

%Fel
%-----
% FelI
sumQel=1^2*(exp(I0/(1^2*kB*Temp))-1-I0/(1^2*kB*Temp));
for s=2:100
    sumQel=sumQel+s^2*(exp(I0/(s^2*kB*Temp))-1-I0/(s^2*kB*Temp));
end

```

```

Qel=4*sumQel;

FelI(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*2*log(Qel);
%-----

%      %Fred
%      eta=pi/6*n*dHK_min(i,Tempnr)^3;
%
%      Fred(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*(neJ(i,Tempnr)+neJ(i,Tempnr))/n*log(1-
%      eta);
%-----

%FKerley
%low density approach:
I0b=13.6*1.602*10^-19;
qeb=2*e/n*(2*pi*me*kB*Temp/h^2)^(3/2);

qa=2;

Ab=qeb*exp(-I0b/(kB*Temp))/(e*qa);

fb=1/2*(sqrt(Ab)*sqrt(Ab+4)-Ab);

FKerley(i,Tempnr)=NA*kB*Temp*(2*fb*log(fb)+(1-fb)*log(1-fb)-(1-
fb)*log(qa)-fb*log(qeb)+fb*I0b/(kB*Temp));
%-----

Ftrans(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*log(1/(NA/e)*Qtrans);
Ftrans2=-kB*Temp*NA*(-log(NA)+log(Qtrans)+1);
Frot(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*log(Qrot);
Fvib(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*log(Qvib);
Fkorr(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*(1/u*(8*gamma+delta*u/(exp(u)-
1)+2*x2*u^2/(exp(u)-1)^2));
Fdiss(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*log(Qdiss);
%Fel(i,Tempnr)=-kB*Temp*NA*2*(log(Qel));

end

end

%Addiere die verschiedenen Anteile zur Freien Energie zu gesamten Freien
%Energie des Systems Fges1 zusammen:

```

```

Fc1=Fc_min;%-Fc_min(2);
Fel=FeI; %FKerley;

Fideal=Ftrans+Frot+Fvib+Fkorr+Fdiss;%+Fel

Fges1=(Fideal+Fc1);

%Berechne den Druck aus der Ableitung der Freien Energie:
rho=transpose(rho);
V=1./rho*6.022*10^23;

dF=diff(Fges1);
dV=diff(V);
P=zeros(length(dF(:,1)),1);
rho2=zeros(length(Fges1(:,1)),1);

for i=1:Tempnr
    P(:,i)=-dF(:,i)./dV;
    rho2(:,i)=rho;
end

PMPA=P/10^6;

%plots
%-----

%Speichere wichtige Variablen:
save('mats\Dichte_Druck_Temp_rda.mat','rho2','P','Temp2')
save('mats\Dichte_FreieE_Temp_rda.mat','rho2','Fges1','Temp2')
save('mats\FreieE_Anteile_rda.mat','Fges1','Fideal','Ftrans','Frot','Fvib','Fkorr','Fdiss','Fel_n','FeI','FKerley')
save('mats\dHK_Qel2.mat','dHK_min')

%plote die Ergebnisse:
h=figure;
surf(rho2(1:1:length(P(:,1))),1:14:141,Temp2(1:1:length(P(:,1))),1:14:141),P(1:1:length(P(:,1)),1:14:141),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-P-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('P in Pa','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h, '-dpng', 'plots\rho-Temp-P-Plot', '-r300');
% close(h)

h2=figure;

```

```

surf(rho2(1:1:91,1:14:141),Temp2(1:1:91,1:14:141),Fges1(1:1:91,1:14:141),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-F-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('F in J/mol','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
camorbit(-20,20)
axis vis3d
print(h2, '-dpng', 'plots\rho-Temp-F-Plot','-r300');
% close(h2)

h3=figure;
plot(x,g(:,25))
title('Radiale Verteilungsfunktion für Harte Kugeln','FontSize',18)
xlabel('r in Angstroem','FontSize',18)
ylabel('g','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h3, '-dpng', 'plots\Radiale Verteilungsfunktion für Harte Kugeln','-r300');
% close(h3)

h4=figure;
plot(x(85:1001),Phi(85:1001))
title('H2-Potential','FontSize',18)
xlabel('r in Angstroem','FontSize',18)
ylabel('Phi in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h4, '-dpng', 'plots\H2-Potential','-r300');
% close(h4)

Fges1l=log10(Fges1);
Ftransl=log10(Ftrans);
Frotl=log10(Frot);
Fvibl=log10(Fvib);
Fkorrl=log10(Fkorrr);
Fdisl=log10(Fdiss);
Fc1l=log10(Fc1);
Felnl=log10(Feln);

h5=figure;
p1=plot(rho2(:,1),Fges1l(:,1),'r','LineWidth',2);
hold on
p2=plot(rho2(:,1),Ftransl(:,1),'g','LineWidth',2);
hold on
p3=plot(rho2(:,1),Frotl(:,1),'Color',[1 0.5 0.2],'LineWidth',2);
hold on
p4=plot(rho2(:,1),Fvibl(:,1),'b','LineWidth',2);

```

```

hold on
p5=plot(rho2(:,1),Fkorrl(:,1),'m','LineWidth',2);
hold on
p6=plot(rho2(:,1),Fdissl(:,1),'c','LineWidth',2);
hold on
p7=plot(rho2(:,1),Fc1l(:,1),'k','LineWidth',2);
% hold on
% p8=plot(rho2(:,1),Felnl(:,1),'b','LineWidth',2);

legend([p1(1) p2(1) p3(1) p4(1) p5(1) p6(1)
p7(1)], 'F_{ges}', 'F_{trans}', 'F_{rot}', 'F_{vib}', 'F_{korr}', 'F_{diss}', 'F_{r
es}')
title('F-rho-Plot bei T=300K', 'FontSize', 18)
xlabel('rho in T./m^3', 'FontSize', 18)
ylabel('log10(F) in J/mol', 'FontSize', 18)
set(gca, 'FontSize', 18)
grid on
print(h5, '-dpng', 'plots\F-rho-Plot bei T=300K', '-r300');
% close(h5)

h6=figure;
plot(Temp2(15,:),FelI(15:,:), 'r')
hold on
plot(Temp2(15,:),FKerley(15:,:), 'g')
% hold on
% plot(Temp2(15,:),Fred(15:,:), 'b')
hold on
plot(Temp2(15,:),Felnl(15:,:), 'k')
hold on
plot(Temp2(15,:),Fdiss(15:,:), 'c')
title('F-rho-Plot bei T=300K', 'FontSize', 18)
xlabel('Temp in K', 'FontSize', 18)
ylabel('log10(F) in J/mol', 'FontSize', 18)
set(gca, 'FontSize', 18)
grid on
print(h6, '-dpng', 'plots\Fel-rho-Plot bei T=300K', '-r300');

```

Berechnung des Druckes, der Entropie, der Inneren Energie, Interpolation der Zustandsgleichung

```

clear all
clc

NA=6.022*10^23;
kB=1.38*10^(-23);
m=2.01588*1.66054*10^(-27);

%Lade die Ergebnisse der Zustandsgleichungsberechnung. Lade außerdem Werte
zu verschiedenen Thermodynamischen Größen
%des Programms Refprop sowie aus Berechnungen von Juranek et al. zum
%Vergleich mit den hier zu berechneten Größen.
load('mats\Dichte_FreieE_Temp_rda.mat','rho2','Fges1','Temp2')
load('mats\U_Jur.mat','UJ')
load('mats\U_Refprop.mat','U_Ref')
load('mats\S_Refprop.mat','Sref')
load('mats\P_Refprop.mat','Pref')
load('mats\F_Refprop.mat','Fref')
load('mats\rho_Temp_Ref.mat','rhoref','Tempref')

Pref=Pref*10^6;

%Führe eine Splineinterpolation der F-rho-Zstgl-Daten durch um eine höhere
Auflösung zu erhalten.
%-----
rho_hres=zeros(1,1);
y0=-1.145*10^24;
A1=9.47072*10^23;
t1=-4.34399;
i=0;

% Berechne Dichtevektor hoher Auflösung für die Interpolation:
for x=1:0.005:46 %0.9, 0.005 , 47
    i=i+1;
    rho_hres(i,1)=A1*exp(-x/t1)+y0;%5*10^22:10^25:3*10^28;
end

% rho_hres = transpose(linspace(min(rho2(:,1)),max(rho2(:,1)),4000));

Nrho=length(rho_hres);

```

```

Ffit=zeros(Nrho,1);

for i=1:length(Fges1(1,:))
    Ffit(:,i)=interp1(rho2(:,i),Fges1(:,i),rho_hres,'spline');
end

%-----

%Wiederhole den Vorgang für die F-Temp-Zstgl-Daten:
%-----

NT=length(Temp2(1,:));
T_hres=zeros(length(rho_hres),NT);

for i=1:NT
    T_hres(:,i)=Temp2(1,i);
end

T_hres2=300:1:1700;
T_hres2=transpose(T_hres2);

Ffit2=zeros(1,length(T_hres2));

for i=1:length(Ffit(:,1))
    Ffit2(i,:)=interp1(T_hres(i,:),Ffit(i,:),T_hres2,'spline');
end
%-----

rho_hres2=zeros(length(rho_hres),length(T_hres2(1,:)));

for i=1:length(T_hres2(:,1))
    rho_hres2(:,i)=rho_hres(:,1);
end

T_hres3=zeros(length(rho_hres),length(T_hres2(1,:)));

for i=1:length(T_hres2(:,1))
    T_hres3(:,i)=T_hres2(i,1);
end

```



```

% -----

%Berechne den Druck aus der Ableitung der interpolierten Freien Energie:
Vol=1./rho_hres2.*(6.022*10^23);%*6.022*10^23;

dF=zeros(length(Ffit2(:,1)),1);
dV=zeros(length(Ffit2(:,1)),1);

for i=1:length(Ffit2(1,:))
dF(:,i)=gradient(Ffit2(:,i));
dV(:,i)=gradient(Vol(:,i));
end

P=-dF./dV;

%Berechne analog zu P die Entropie S aus der Ableitung der Freien Energie:

Ffit2=transpose(Ffit2);
T_hres3=transpose(T_hres3);

dF2=zeros(length(Ffit2(:,1)),1);
dT=zeros(length(Ffit2(:,1)),1);

for i=1:length(Ffit2(1,:))
dF2(:,i)=gradient(Ffit2(:,i));
dT(:,i)=gradient(T_hres3(:,i));
end

S=-dF2./dT;

Ffit2=transpose(Ffit2);
T_hres3=transpose(T_hres3);
S=transpose(S);

%Berechne die Innere Energie aus der Entropie:
U1=(Ffit2(:,1:length(T_hres3(1,:)))+T_hres3(:,1:length(T_hres3(1,:)))).*S);

%U=(T_hres3(1:length(P),1:length(S(1,:))).*S(1:length(P),:)-
P(:,1:length(S(1,:))).*Vol(1:length(P),1:length(S(1,:))));

```

```

logZ=Ffit2./(-kB*T_hres3*NA);

logZ=transpose(logZ);
T_hres3=transpose(T_hres3);

df=zeros(length(logZ(:,1)),1);
dT=zeros(length(logZ(:,1)),1);

for i=1:length(logZ(1,:))
df(:,i)=gradient(logZ(:,i));
dT(:,i)=gradient(T_hres3(:,i));
end

U2=T_hres3(1:length(df(:,1)),:).*df./dT;

logZ=transpose(logZ);
T_hres3=transpose(T_hres3);
U2=transpose(U2);
U2=U2.*(kB*T_hres3(:,1:length(U2(1,:))))*NA);

U=U1;

%Gleiche die Verschiebung der hier ermittelten thermodynamischen Größen
%relativ zu den Vergleichsgrößen (Refprop und JuraneK) aus um besseren
%grafischen Vergleich zu ermöglichen:
% Ffit2=Ffit2+FJ(1,3)-Ffit2(1,1);
FJ=FJ+Fges1(1,1)-FJ(1,3);
UJ=UJ+U(1,1)-UJ(1,3);
U_Ref=U_Ref+U(1,1)-U_Ref(1,1);
Sref=Sref+S(1,1)-Sref(1,1);
Fref=Fref+Fges1(1,1)-Fref(1,1);

%Plotte die Ergebnisse:
h=figure;
p1=plot(rhoJ,FJ,'b');
hold on
p2=plot(rho2(:, [1,11,31,51,71,101,141]),Fges1(:, [1,11,31,51,71,101,141]),'r',
'LineWidth',2);
hold on
p3=plot(rhoref(1:46,1:6),Fref,'g','LineWidth',1.5);
legend([p1(1),p2(1),p3(1)],'F_{JuraneK}','F_{Zstgl}','F_{NIST}')
title('FJ-F-rho-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in Teil./m^3','FontSize',18)
ylabel('F in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h, '-dpng', 'plots\FJ-F-rho-Plot', '-r300');

```

```

% close(h)

rho_hresmol=rho_hres2/(NA);
Vol_mol=1./rho_hresmol;

save('mats\Dichte_Druck_Temp_Spline.mat','rho_hres2','P','T_hres3')
save('mats\Dichte_FreieE_Temp_Spline.mat','rho_hres2','Ffit2','T_hres3')
save('mats\Dichte_InnereE_Temp_Spline.mat','U')
save('mats\Dichte_Entropie_Spline.mat','S')

lP1=length(P(:,1));
dlP1=round((lP1-90)/90);
lU2=length(U(1,:));
dlU2=round((lU2-10)/10);

h2=figure;
surf(rho_hres2(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),T_hres3(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),Ffit2(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-F-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('F in J','FontSize',18)
camorbit(-20,20)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h2, '-dpng', 'plots\rho-Temp-F-Plot-2', '-r300');
% close(h2)

h3=figure;
surf(rho_hres2(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),T_hres3(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),P(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-P-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('P in Pa','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h3, '-dpng', 'plots\rho-Temp-P-Plot-2', '-r300');
% close(h3)

h4=figure;
surf(rho_hres2(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),T_hres3(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),U(1:dlP1:lP1,1:dlU2:lU2),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-U-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)

```

```

xlabel('U in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h4, '-dpng', 'plots\rho-Temp-U-Plot', '-r300');
% close(h4)

h5=figure;
surf(rho_hres2(1:d1P1:lP1,1:d1U2:lU2),T_hres3(1:d1P1:lP1,1:d1U2:lU2),S(1:d1P1:lP1,1:d1U2:lU2),'FaceAlpha',0.6)
title('rho-Temp-S-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('S in J/K','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h5, '-dpng', 'plots\rho-Temp-S-Plot', '-r300');
% close(h5)

h6=figure;
p1=plot(rho_hres2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),U(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),'-r. '); % [1,501,1001]
% ax=get(gca);
% cat=ax.Children;
% set(cat(1),'EdgeColor','none');
hold on
p2=plot(rhoJ(:,[3,6,8]),UJ(:,[3,6,8]),'-b. ');
hold on
p3=plot(rhoref(1:46,[1,4,6]),U_Ref(1:46,[1,4,6]),'-g. ');
legend([p1(1),p2(1),p3(1)],'U_{Zstgl}','U_{Juraneek}','U_{NIST}');
title('rho-Temp-U-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('U in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h6, '-dpng', 'plots\rho-Temp-U-Plot 2D', '-r300');
% close(h6)

h7=figure;
p1=plot(rho_hres2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),S(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),'-r. ');
% ax=get(gca);
% cat=ax.Children;
% set(cat(1),'EdgeColor','none');
hold on
p2=plot(rhoref(1:46,[1,4,6]),Sref(1:46,[1,4,6]),'-g. ');
legend([p1(1),p2(1)],'S_{Zstgl}','S_{NIST}');
title('rho-Temp-S-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)

```

```

ylabel('S in J/K','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h7, '-dpng', 'plots\rho-Temp-S-Plot 2D','-r300');
% close(h7)

h8=figure;
p1=plot(rho_hres2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),Ffit2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),'-r. ');
% ax=get(gca);
% cat=ax.Children;
% set(cat(1),'EdgeColor','none');
hold on
p2=plot(rhoJ(:,[3,6,8]),FJ(:,[3,6,8]),'-b. ');
hold on
p3=plot(rhoref(1:46,[1,4,6]),Fref(1:46,[1,4,6]),'-g. ');
legend([p1(1),p2(1),p3(1)],'F_{Zstgl}','F_{Juraneek}','F_{NIST}')
title('rho-Temp-F-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('F in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h8, '-dpng', 'plots\rho-Temp-F-Plot 2D','-r300');
% close(h8)

h9=figure;
p1=plot(rho_hres2(1:145:9000,[1,501,1001]),P(1:145:9000,[1,501,1001]),'-r. ');
hold on
p2=plot(rhoJ(:,[3,6,8]),PJ(:,[3,6,8]),'-b. ');
hold on
p3=plot(rhoref(1:46,[1,4,6]),Pref(1:46,[1,4,6]),'-g. ');
legend([p1(1),p2(1),p3(1)],'P_{Zstgl}','P_{Juraneek}','P_{NIST}')
title('rho-Temp-P-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)
ylabel('P in Pa','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h9, '-dpng', 'plots\rho-Temp-P-Plot 2D','-r300');
% close(h9)

h10=figure;
p1=plot(rho_hres2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),Ffit2(1:d1P1:lP1,[1,501,1001]),'-r. ');
legend(p1(1),'F_{Zstgl}')
title('rho-Temp-F-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in T./m^3','FontSize',18)

```

```
ylabel('F in J','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h10, '-dpng', 'plots\rho-Temp-F-Plot_solo 2D','-r300');
% close(h10)
```

Bestimmung der Temperatur des Treibgases aus den Messdaten und den Ergebnissen der Zustandsgleichungsberechnung

```

clear all
clc

%Lade Daten zum Anfangsdruck sowie die zuvor aus der Zustandsgleichung
berechneten Dichte, Druck und
%Temperaturdaten:
fileID_FD=fopen('txts\Fuelldruck_203.txt');
FD0=textscan(fileID_FD,'%s','Delimiter',' ');
FD=str2double(FD0{1,1});

load('mats\Dichte_Druck_Temp_Spline.mat','rho_hres2','P','T_hres3')

rho_hres2=rho_hres2(1:length(P(:,1)),1:length(P(1,:)));
T_hres3=T_hres3(1:length(P(:,1)),1:length(P(1,:)));

m=2.01588*1.66054*10^(-27);
rho_hres2=rho_hres2*m;
Pzst=P*10^-5;

%Lade Messdaten der Druck und Dichte-Messung:
load('mats\Druck_203.mat','P','tP')
load('mats\Dichte_203.mat','rho','t')

Pm=sum(P(1:1000))/1000;
P=P-(Pm-FD);
Porig=P;

%Filtern der Druck-Daten mit in Matlab implementiertem Butterworth-Filter:
%-----
num_bins=length(P);

[b,a]=butter(5, 0.001,'low');
%[b,a]=cheby1(5,0.5,0.001);

%Linear Filter:
% b = fir1(100, 0.0001);
% a = 1;

% H=freqz(b,a,floor(num_bins/2));
% figure
% plot(0:1/(num_bins/2-1):1,abs(H),'r')

```

```

P_filtered=filter(b,a,P);

[C,K]=max(P_filtered);
[C1,K1]=max(P);

dK=K-K1;

for i=1:length(P)-dK
    P_filtered(i)=P_filtered(i+dK);
end

% figure
% plot(P,'g')
% hold on
% plot(P_filtered,'r')

P=P_filtered;
%-----

%Berechne Druck-Punkte, für die Dichte-Punkte zur Verfügung stehen (Da die
Dichte nur für die Positionen
%der Peaks des Diodensignals auf der Zeitskala berechnet wurde existieren
sehr viel mehr Werte für den Druck
%pro Zeitintervall als für die Dichte. Außerdem ist die Dichte nur für einen
kleinen Abschnitt bekannt):
%-----
tPneu=zeros(1,1);
Pneu=zeros(1,1);
ttest=t;
tlaenge=length(ttest);

for j=1:tlaenge
    %cont=false;
    for i=1:length(tP)

        k=j;

        if j==tlaenge-1
            ttest(tlaenge+1)=ttest(tlaenge)+ttest(tlaenge)-ttest(tlaenge-1);
        elseif j==tlaenge
            ttest(tlaenge+2)=ttest(tlaenge+1)+ttest(tlaenge)-ttest(tlaenge-1);
        end
    end
end

```



```

    if tP(i)>ttest(k) && tP(i)<ttest(k+2) %&& cont==false
        tPneu(j,1)=tP(i);
        Pneu(j,1)=P(i);
        %cont=true;
    end

end

end

%plotte die neuen Werte für den Druck
h1=figure;
plot(tP,Porig,'b')
hold on
plot(tP,P,'g','LineWidth',1)
hold on
plot(tPneu,Pneu,'r','LineWidth',2)
title('P-t-Plot 203','FontSize',18)
xlabel('Zeit in ms','FontSize',18)
ylabel('P in bar','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h1, '-dpng', 'plots\P-t-Plot 203','-r300');
%-----

%pause

Pfit2=Pzst;

%Finde die zu den Messdaten passenden Punkte in P-rho-T-Ebene:
%Hierzu wird die Differenz der Messdaten mit den interpolierten Werten der
%Zsutandsgleichungsdaten genommen und das Minmum gesucht. Auf diese Weise
%können die zu den bekannten Dichte und Druckwerten passenden
%temperaturwerte in der Dichte-Druck-Temperatur-Ebene gefunden werden.
%-----
Tpos=zeros(1,1);
Ppos=zeros(1,1);
rhopos=zeros(1,1);
Pdiff=zeros(length(Pfit2(:,1)),length(Pfit2(1,:)));
rhodiff=zeros(length(Pfit2(:,1)),length(Pfit2(1,:)));

for k=1:length(Pneu)

    Pdiff=abs(Pfit2-Pneu(k));

```

```

rhodiff=abs(rho_hres2-rho(k));

Pdiffn=Pdiff/max(max(Pdiff));
rhodiffn=rhodiff/max(max(rhodiff));
rP=Pdiffn+rhodiffn;

[C,K]=min(rP);
[C2,K2]=min(C);
[C3,K3]=min(rP(:,K2));

Tpos(k,1)=T_hres3(K3,K2);
rhopos(k,1)=rho_hres2(K3,K2);
Ppos(k,1)=Pfit2(K3,K2);

end

%Speichere die wichtigen Variablen
save('mats\Pneu_rho_203.mat','Pneu','rho')
save('mats\Druck_Ausw_203.mat','rhopos','Ppos','Tpos')
save('mats\Zeit_203.mat','t')

%Plotte die Ergebnisse:
h=figure;
surf(rho_hres2(1:134:6701,1:140:1401),T_hres3(1:134:6701,1:140:1401),Pfit2(1:134:6701,1:140:1401),'FaceAlpha',0.6)
hold on
plot3(rhopos,Tpos,Ppos,'k','LineWidth',1.5)
hold on
plot3(rhopos(1,1),Tpos(1,1),Ppos(1,1),'ro','LineWidth',1.5)
title('rho-Temp-P-Plot 203','FontSize',18)
xlabel('rho in kg/m^3','FontSize',18)
ylabel('Temp in K','FontSize',18)
zlabel('P in bar','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h, '-dpng', 'plots\rho-Temp-P-Plot 203', '-r300');
%-----

fileID_tref=fopen('txts\203_Refprop_Zeit.txt');
tref0=textscan(fileID_tref,'%s');
tref=str2double(tref0{1,1});

fileID_Tref=fopen('txts\203_Refprop_Temp.txt');
Tref0=textscan(fileID_Tref,'%s');
Tref=str2double(Tref0{1,1});

h2=figure;

```

```

plot(t,Ppos*10,'b')
hold on
plot(t,Pneu*10,'r')
hold on
plot(t,rhopos*100,'c')
hold on
plot(t,rho*100,'m')
hold on
plot(t,Tpos,'g')
hold on
plot(t,Tref,'y')
title('P-rho-Temp-t-Plot','FontSize',18)
xlabel('Zeit in ms','FontSize',18)
ylabel('P in bar*10/ rho in dg/m^3/ Temp in K/10','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h2, '-dpng', 'plots\P-rho-Temp-t-Plot 203', '-r300');

N = numel(t);

%# Some initial computations:
axesPosition = [0.1500 0.1100 0.7750 0.8150]; %# Axes position, in pixels
yWidth = 0.03; %# y axes spacing, in pixels
xLimit = [min(t) max(t)]; %# Range of x values
xOffset = -yWidth*diff(xLimit)/axesPosition(3);

%# Create the figure and axes:
h3=figure;%('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);
H1 = axes('Position',axesPosition,...
          'Color','w','XColor','k','YColor','r',...
          'XLim',xLimit,'YLim',[min(Ppos) max(Ppos)],'NextPlot','add');

H2 = axes('Position',axesPosition+yWidth.*[-1.8 0 1.8 0],...
          'Color','none','XColor','k','YColor','b',...
          'XLim',xLimit+[1.8*xOffset 0],'YLim',[min(rhopos) max(rhopos)],...
          'XTick',[],'XTickLabel',[],'NextPlot','add');

H3 = axes('Position',axesPosition+yWidth.*[-3.3 0 3.3 0],...
          'Color','none','XColor','k','YColor','k',...
          'XLim',xLimit+[3.3*xOffset 0],'YLim',[min(Tref) max(Tref)],...
          'XTick',[],'XTickLabel',[],'NextPlot','add');

xlabel(H1,'Zeit in s','FontSize',18);
ylabel(H1,'Druck in bar','FontSize',18);
ylabel(H2,'Dichte in kg/m^3','FontSize',18);
ylabel(H3,'Temperatur in K','FontSize',18);

```

```
p1=plot(H1,t,Ppos,'r','LineWidth',2);  
p2=plot(H2,t,rhopos,'b','LineWidth',2);  
p3=plot(H3,t,Tpos,'k','LineWidth',2);  
p4=plot(H3,t,Tref,'g','LineWidth',2);
```

```
legend([p1(1),p2(1),p3(1),p4(1)], 'Druck', 'Dichte', 'Temperatur', 'Temperatur_{  
NIST}')  
set(H1, 'FontSize', 18)  
set(H2, 'FontSize', 18)  
set(H3, 'FontSize', 18)
```

Ermittlung der Linien konstanter Entropie aus den Zustandsgleichungsdaten

```

clear all
clc

%Die Schallgeschwindigkeit kann aus der Ableitung des Druckes nach der
%Dichte bei konstanter Entropie berechnet werden. Da die bisher berechneten
%thermodynamischen Größen nicht in der Hinsicht berechnet wurden, als dass
%Linien konstanter Entropie im Zustandsraum auftreten, werden diese nun
%bestimmt.

%Lade Ergebnisse der Zustandsgleichungsberechnung:
load('mats\Dichte_FreieE_Temp_rda.mat','rho2','Fges1','Temp2')
load('mats\Dichte_Druck_Temp_rda.mat','rho2','P','Temp2')
load('mats\S_Refprop.mat','Sref')
load('mats\rho_Temp_Ref.mat','rhoref','Tempref')

%Berechne die Entropie aus der Ableitung der Freien Energie:

Fges1=transpose(Fges1);
Temp2=transpose(Temp2);

dF=diff(Fges1);
dT=diff(Temp2);

S=-dF./dT;

Fges1=transpose(Fges1);
Temp2=transpose(Temp2);
S=transpose(S);

% U=(Fges1(:,1:length(Temp2(1,:))-1)+Temp2(:,1:length(Temp2(1,:))-1).*S);

S=S(1:length(P(:,1)),:);
rho2=rho2(1:length(P(:,1)),1:length(S(1,:)));
Temp2=Temp2(1:length(P(:,1)),1:length(S(1,:)));
P=P(:,1:length(S(1,:)));

```

```

%Erstelle neuen Vektor für die Entropie, sodass aus diesem eine Matrix mit
Zeilen konstanter Entropie
%erstellt werden kann:
Smax=max(max(S));
Smin=min(min(S));
dS=-(Smax-Smin)/7000;%-0.009019;

S2=Smax:dS:Smin;
S2=transpose(S2);

NS=length(S2);
rhofit=zeros(NS,1);

%Für eine Splineinterpolation der Dichte aus und Bestimme dabei die zu dem
neuen
%Entropie-Vektor (S2) entsprechenden Werte.
for i=1:length(S(1,:))
    rhofit(:,i)=interp1(S(:,i),rho2(:,i),S2,'linear');
end

%-----

%Wiederhole den Vorgang für den Druck:
%-----

Pfit=zeros(NS,1);

% rho2=exp(rho2);
% rho_hres=exp(rho_hres);
for i=1:length(S(1,:))
    Pfit(:,i)=interp1(S(:,i),P(:,i),S2,'linear');
end

%-----

%Erhöhe die Spaltenauflösung, d.h verringere die Intervallgrößen entlang der
Temperaturachse:
%-----

NT=length(Temp2(1,:));

```

```

T_hres=zeros (length (S2),NT);

for i=1:NT
    T_hres (:,i)=Temp2 (1,i);
end

T_hres2=min (min (Temp2)) :1:max (max (Temp2));
T_hres2=transpose (T_hres2);

%Passe die Dichte den neuen Temperaturwerten an:
rhofit2=zeros (length (rhofit (:,1)),length (T_hres2));

for i=1:length (rhofit (:,1))

    rhofit2 (i,:)=interp1 (T_hres (i,:),rhofit (i,:),T_hres2,'linear');

end
%-----

%Wandle den Entropievektor S2 in eine Matrix mit Zeilen konstanter Entropie
%um:
S3=zeros (length (S2),length (T_hres2 (1,:)));

for i=1:length (T_hres2 (:,1))
    S3 (:,i)=S2 (:,1);
end

%Tue dasselbe für die Temperatur:
T_hres3=zeros (length (S2),length (T_hres2 (1,:)));

for i=1:length (T_hres2 (:,1))
    T_hres3 (:,i)=T_hres2 (i,1);
end
% %-----

%Passe den Druck analog zur Dichte an die neuen Temperaturwerte an:
%-----

Pfit2=zeros (length (rhofit (:,1)),length (T_hres2));

for i=1:length (rhofit (:,1))

```

```

Pfit2(i,:) = interp1(T_hres(i,:), Pfit(i,:), T_hres2, 'linear');

end
%-----

%Speichere die wichtigen Variablen:
save('mats\rho_P_konst_Entropie.mat', 'rhofit2', 'T_hres3', 'Pfit2', 'S3')

%Plotte die Ergebnisse:

lP1=length(Pfit2(:,1));
dlP1=round((lP1-20)/50);
lS2=length(S3(1,:));
dlS2=round((lS2-20)/20);

h=figure;
surf(rhofit2(1:dlP1:lP1,1:dls2:lS2), Pfit2(1:dlP1:lP1,1:dls2:lS2), S3(1:dlP1:lP1,1:dls2:lS2))
title('rho-P-S-Plot', 'FontSize', 18)
xlabel('rho in T./m^3', 'FontSize', 18)
ylabel('P in Pa', 'FontSize', 18)
zlabel('S in J/K', 'FontSize', 18)
set(gca, 'FontSize', 18)
camorbit(90,0)
axis vis3d
print(h, '-dpng', 'plots\rho-P-S-Plot', '-r300');

Sref=Sref+S(1,1)-Sref(1,1);

h2=figure;
surf(rhofit2(1:140:7001,1:50:1301), T_hres3(1:140:7001,1:50:1301), S3(1:140:7001,1:50:1301), 'FaceAlpha', 0.6)
title('rho-Temp-S-Plot', 'FontSize', 18)
xlabel('rho in T./m^3', 'FontSize', 18)
ylabel('Temp in K', 'FontSize', 18)
zlabel('S in J/K', 'FontSize', 18)
set(gca, 'FontSize', 18)
axis vis3d
print(h2, '-dpng', 'plots\rho-Temp-S-Plot_nospline', '-r300');

h3=figure;

```



```
p1=plot(rho2(:, [1, 51, 101]), S(:, [1, 51, 101]), '-r.');
```

```
hold on
p2=plot(rhoref(1:46, [1, 4, 6]), Sref(1:46, [1, 4, 6]), '-g.');
```

```
legend([p1(1) p2(1)], 'Entropie', 'Entropie_{NIST}')
title('rho-Temp-S-Plot', 'FontSize', 18)
xlabel('rho in T./m^3', 'FontSize', 18)
ylabel('S in J/K', 'FontSize', 18)
set(gca, 'FontSize', 18)
grid on
print(h3, '-dpng', 'plots\rho-Temp-S-Plot_nospline 2D', '-r300');
```

Berechnung der Schallgeschwindigkeit

```

clear all
clc

m=2.01588*1.66054*10^(-27);
NA=6.022*10^23;
kB=1.38*10^(-23);

%Lade die Ergebnisse der Zustandsgleichungsberechnung sowie der vorher
%Ausgeführten Rechnung zum Erhalt von Werten für eine Entropie-Druck-Dichte-
Ebene mit Zeilen konstanter Entropie.
%(Beachte: Schallgeschwindigkeit soll berechnet werden, daher sind Daten
%mit konstanter Entropie erforderlich):

%load('Dichte_Druck_Temp_Spline.mat','rho_hres2','P','T_hres3')
%load('Dichte_InnereE_Temp_Spline.mat','U')
load('mats\rho_Temp_Ref.mat','rhoref','Tempref')
load('mats\P_Refprop.mat','Pref')
load('mats\rho_P_konst_Entropie.mat','rhofit2','T_hres3','Pfit2','S3')
load('mats\cs_Refprop.mat','cref')
% load('mats\Dichte_Druck_Temp_Spline.mat','rho_hres2','P','T_hres3')
load('mats\Dichte_Druck_Temp_rda.mat','rho2','P','Temp2')
load('mats\Dichte_FreieE_Temp_rda.mat','rho2','Fges1','Temp2')

rhoref=rhoref.*m;
Pref=Pref*10^6;
rho2=rho2(1:90,:).*m;
rhofit2=rhofit2.*m;
rhomol=rho2/(6.022*10^23);

% rhofit2=rhofit2(1:180:9000,1:140:1401);
% P=P(1:180:9000,1:140:1401);

% drho=zeros(1,1);
% dP=zeros(1,1);
Kappa_s=zeros(1,1);

rhofit2=transpose(rhofit2);
Pfit2=transpose(Pfit2);
T_hres3=transpose(T_hres3);

%Berechne Schallgeschwindigkeit aus der Ableitung des Druckes nach der
%Dichte:

```

```

drho=diff(rhofit2);
dP=diff(Pfit2);

c0=dP./drho;%Kappa_s(i,j)=1/(P(i,j)*Vol(i,j))*drho(i,j)/dP(i,j);

c=sqrt(c0);
c=real(c);
c=transpose(c);
Nc1=length(c(:,1));
Nc2=length(c(1,:));

rhofit2=transpose(rhofit2);
Pfit2=transpose(Pfit2);
T_hres3=transpose(T_hres3);

%Speichere wichtige Variablen
save('mats\Dichte_Schallgeschw_Spline_2.mat','c','rhofit2','Pfit2','T_hres3'
)

%Plotte Ergebnisse:
h=figure;
surf(rhofit2(1:140:7001,1:139:1390),Pfit2(1:140:7001,1:139:1390),c(1:140:700
1,1:139:1390))
hold on
surf(rhoref(1:46,1:5),Pref(1:46,1:5),ceref)
title('rho-P-c-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in kg/m^3','FontSize',18)
ylabel('P in Pa','FontSize',18)
zlabel('c in m/s','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
axis vis3d
print(h, '-dpng', 'plots\rho-P-c-Plot','-r300');

h2=figure;
p1=plot(rhofit2(:,[1,301,701]),c(:,[1,301,701]),'-r');
hold on
p2=plot(rhoref(1:46,[1,3,5]),ceref(1:46,[1,3,5]),'-g. ');
legend([p1(1),p2(1)], 'c_{Schall} Zstgl', 'c_{Schall} NIST')
title('rho-Temp-c-Plot','FontSize',18)
xlabel('rho in kg./m^3','FontSize',18)
ylabel('c in m/s','FontSize',18)
set(gca,'FontSize',18)
grid on
print(h2, '-dpng', 'plots\rho-Temp-c-Plot 2D','-r300');

```

```

h3=figure;
plot(rhofit2(1:5000, [1, 301, 701]), c(1:5000, [1, 301, 701]), '--ro')
title('rho-Temp-c-Plot', 'FontSize', 18)
xlabel('rho in T./m^3', 'FontSize', 18)
ylabel('c in m/s', 'FontSize', 18)
legend('rho', 'F')
set(gca, 'FontSize', 18)
grid on

```

%Führe einen Polynom-Fit der Schallgeschwindigkeit durch

```

x=isnan(c);
[C,K]=find(x==0);

c2=zeros(1,1);
r2=zeros(1,1);
P2=zeros(1,1);

for i=1:length(C(:,1))
    c2(C(i),K(i))=c(C(i),K(i));
    r2(C(i),K(i))=rhofit2(C(i),K(i));
    P2(C(i),K(i))=Pfit2(C(i),K(i));
end

f=zeros(1,1);

for i=1:length(c(1,:))
    C2=find(c(:,i)>0);
    f(i)=max(C2);
end

fmin=min(f);

T5=T_hres3(1:fmin,1:length(c2(1,:)));

c5=zeros(fmin-1237,1);
r5=zeros(fmin-1237,1);
P5=zeros(fmin-1237,1);
c3=zeros(1,1);
r3=zeros(1,1);
P3=zeros(1,1);

for i=1:length(c(1,:))
    C3=find(c(:,i)>0);

    k=0;
    for j=min(C3):max(C3)

```

```

        k=k+1;
        c3(k,1)=c(C3(k),i);
        r3(k,1)=rhofit2(C3(k),i);
        P3(k,1)=Pfit2(C3(k),i);
    end

```

```

    c4=c3(1:fmin);
    r4=r3(1:fmin);
    P4=P3(1:fmin);

```

```

    c5(:,i)=c4(1238:length(c4(:,1)));
    r5(:,i)=r4(1238:length(c4(:,1)));
    P5(:,i)=P4(1238:length(c4(:,1)));

```

```

end

```

```

T5=T5(1238:length(c4(:,1)),:);

```

```

c6=zeros(length(c5(:,1)),1);

```

```

for i=1:length(c5(1,:))

```

```

    [p,~,mu]=polyfit(P5(:,i),c5(:,i),3);

```

```

    c6(:,i)=polyval(p,P5(:,i),[],mu);

```

```

end

```

```

c7=zeros(length(c6(:,1)),1);

```

```

for i=1:length(c6(1,:))

```

```

    [p,~,mu]=polyfit(r5(:,i),c6(:,i),3);

```

```

    c7(:,i)=polyval(p,r5(:,i),[],mu);

```

```

end

```

```

c7=transpose(c7);

```

```

T5=transpose(T5);

```

```

c8=zeros(length(c7(:,1)),1);

for i=1:length(c7(1,:))

    [p,~,mu]=polyfit(T5(:,i),c7(:,i),3);

    c8(:,i)=polyval(p,T5(:,i),[],mu);

end

c7=transpose(c7);
T5=transpose(T5);
c8=transpose(c8);

%Plotte die Ergebnisse

h4=figure;
p1=plot(r5(:, [1,301,701]),c8(:, [1,301,701]), '-r');
hold on
p2=plot(rhofit2(:, [1,301,701]),c(:, [1,301,701]), '-b');
legend([p1(1),p2(1)], 'c_{Schall} polyfit', 'c_{Schall} original')
title('rho-Temp-c-Plot', 'FontSize',18)
xlabel('rho in kg/m^3', 'FontSize',18)
ylabel('c in m/s', 'FontSize',18)
set(gca, 'FontSize',18)
grid on
print(h4, '-dpng', 'plots\rho-Temp-c-Plot-2 2D', '-r300');

save('mats\Dichte_Schallgeschw_Spline_Pol.mat', 'c8', 'r5', 'P5', 'T5')

h5=figure;
surf(r5(1:77:3845,1:139:1390),P5(1:77:3845,1:139:1390),c8(1:77:3845,1:139:1390))
hold on
surf(rhoref(1:46,1:5),Pref(1:46,1:5),c8ref)
title('rho-P-c-Plot', 'FontSize',18)
xlabel('rho in kg/m^3', 'FontSize',18)
ylabel('P in Pa', 'FontSize',18)
zlabel('c in m/s', 'FontSize',18)
set(gca, 'FontSize',18)
axis vis3d

```

Verteiler

Bericht Nr. A 01/15

Autor: M. Becker

Titel: Bestimmung des Zustandes von Wasserstoffgas in einem
Leichtgasbeschleuniger

Interne Verteilung:

Autor(en): M. Becker (5 Exemplare)

R. Putzar

