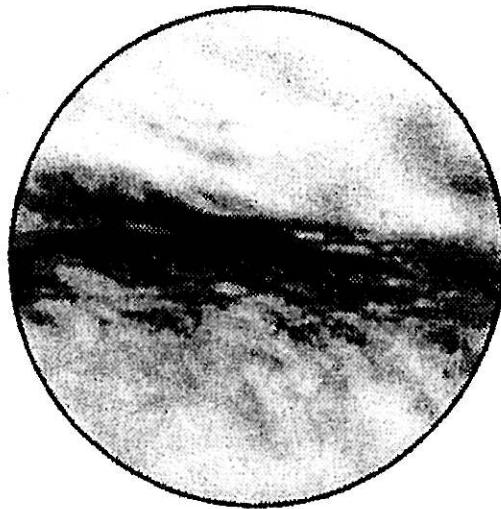


**Fachhochschule
Koblenz**

Fachbereich Maschinenbau · Thermodynamik
Professor Dr.-Ing. Willi Nieratschker



Versuch
Phasenübergang am kritischen Punkt

Labor Thermodynamik

Zur Theorie – Phasenübergang am kritischen Punkt

Ein ideales Gas zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß es beim Abkühlen bis zum absoluten Nullpunkt nicht kondensiert. Es kommt in der Natur nicht vor, denn das Gas müßte aus Teilchen bestehen, die auch bei niedrigen Temperaturen klein im Vergleich zu ihrem mittleren Abstand sind und abgesehen von elastischen Stößen keine Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Wird ein ideales Gas bei konstanter Temperatur komprimiert, so steigt der Druck umgekehrt proportional zum Volumen. Dieser Zusammenhang wird durch die **Zustandsgleichung eines idealen Gases** (1) beschrieben.

Es gilt:

$$p \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T \quad (1)$$

mit: p : Druck [Pa]
 \bar{v} : Molvolumen [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
 \bar{R} : allgemeine Gaskonstante
 $\bar{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T : Temperatur [K]

Die meisten realen Gase kommen den Eigenschaften des idealen Gases nahe, wenn sie weit genug von ihrem Kondensations- bzw. Verflüssigungspunkt entfernt sind, so z.B. bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. In der Nähe des Kondensationspunktes, also bei hohem Druck p oder sehr niedriger Temperatur T , weichen die Eigenschaften von denen des idealen Gases jedoch erheblich ab. Die Gasdichte nimmt zu und die Teilchen sind im Mittel nicht mehr sehr weit voneinander entfernt. Das Verhalten realer Gase wird durch die van-der-Waals-Gleichung (2) approximiert.

Es gilt:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) \cdot (\bar{v} - b) = \bar{R} \cdot T \quad (2)$$

mit: p : Druck [Pa]
 a : Binnendruck [$\text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$]
 \bar{v} : Molvolumen [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
 b : Kovolumen [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
 \bar{R} : allgemeine Gaskonstante
 $\bar{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 T : Temperatur [K]

Die substanzabhängigen van-der-Waals-Konstanten a und b berücksichtigen die gegenseitige Anziehung der Gasteilchen (Binnendruck a) und das Eigenvolumen (Kovolumen b). Abbildung 1 zeigt Isothermen (Linien gleicher Temperatur) eines realen Gases in einem p, V -Diagramm. Die Isotherme, in deren Wendepunkt eine waagrechte

Tangente gelegt werden kann, hat eine besondere Bedeutung. Dieser Wendepunkt wird als **kritischer Punkt** bezeichnet, die zu diesem Punkt gehörenden Größen heißen kritischer Druck p_{krit} bzw. p_k , kritisches Volumen V_{krit} bzw. V_k und kritische Temperatur T_{krit} bzw. T_k .

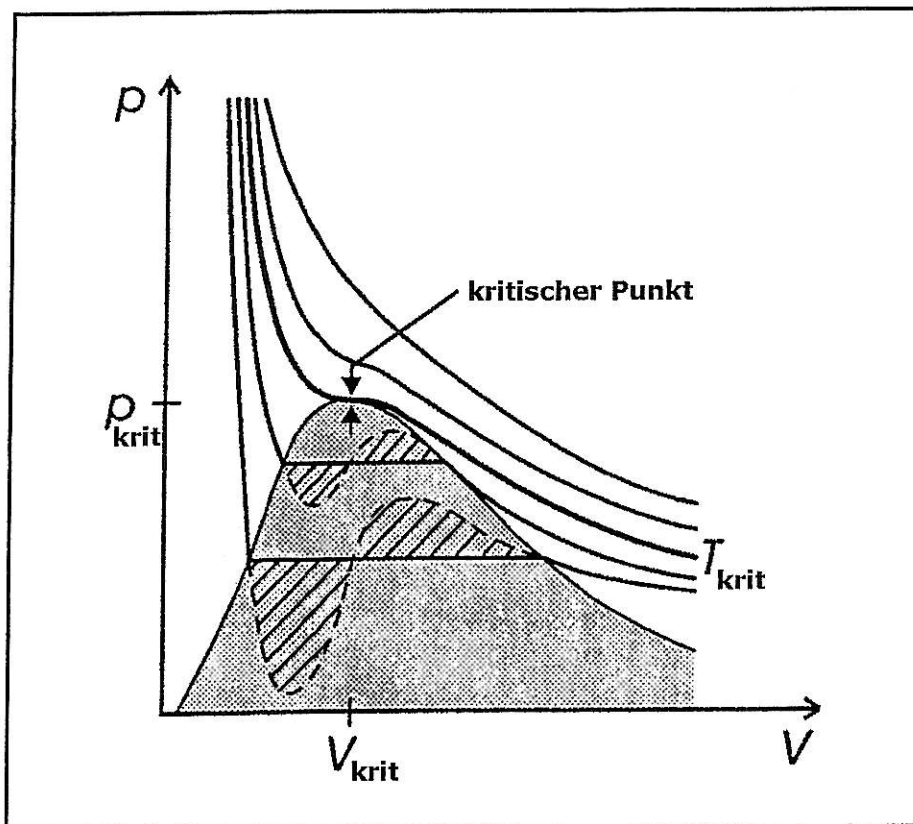


Abbildung 1: p,V-Diagramm mit Isothermen und kritischem Punkt

Oberhalb der kritischen Temperatur ist der Stoff bei allen Drücken gasförmig, und die Isothermen folgen der van-der-Waals-Gleichung (2), die sich für hohe Temperaturen der Zustandsgleichung des idealen Gases (1) nähert. Die Substanz wird als Gas bezeichnet.

Unterhalb der kritischen Temperatur sind die Verhältnisse komplizierter. Bei genügend großem Volumen (rechts vom grau unterlegten Bereich in Abbildung 1) ist die Substanz gasförmig, sie wird als Dampf bezeichnet. Bei sehr kleinem Volumen (links vom grau unterlegten Bereich in Abbildung 1) ist die Substanz flüssig und nahezu inkompressibel. Im grau unterlegten Bereich der Abbildung 1 liegt ein Flüssigkeits-Dampf-Gemisch vor, dessen Dampfanteil von links nach rechts zunimmt (der Flüssigkeitsanteil nimmt im gleichen Maße ab). Man nennt diesen Bereich auch Naßdampfgebiet.

Hier weicht die van-der-Waals-Gleichung von der Realität ab, denn durch Volumenänderung bei konstanter Temperatur wird nur der Dampfanteil des Gemisches, nicht aber dessen Druck verändert. Die gestrichelt eingezeichneten Kurventeile, die der van-der-Waals-Gleichung entsprechen, müssen durch horizontal verlaufende Linien ersetzt werden. Diese geben jeweils den Dampfdruck an, bei dem Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht miteinander stehen.

Vorgänge in der Druckkammer

In der Druckkammer befindet sich Schwefelhexafluorid SF_6 . Seine kritische Dichte ρ_{krit} , das ist der Reziprokwert des kritischen Volumens V_{krit} , stimmt bei Raumtemperatur in guter Näherung mit dem Mittelwert der Flüssigkeitsdichte und der Gasdichte überein.

Die Druckkammer wurde bei Raumtemperatur etwa zur Hälfte mit verflüssigtem Gas gefüllt, so daß bei Temperaturerhöhung der kritische Punkt durchfahren wird.

In der Nähe des kritischen Punktes wird die Lichtstreuung im Inneren der Druckkammer besonders groß. Dies beruht auf Dichteschwankungen, die in der Umgebung des kritischen Punktes stark anwachsen, weil die Kompressibilität dort groß und der Widerstand gegenüber Dichteänderungen sehr klein ist. Man spricht hier von der Erscheinung der kritischen Opaleszenz. Kurzwellige Lichtanteile werden gestreut, während die langwelligeren Anteile des polychromatischen Lichtes der Lampe im Strahlengang verbleiben.

Mit der Druckkammer zur kritischen Temperatur lassen sich diese Verhaltensweisen demonstrieren. Zum Erwärmen wird der Mantel der Druckkammer mit Wasserdampf durchströmt. Durch die beiden druckfesten Planglasscheiben ist es möglich, das Verhalten der eingefüllten Substanz (hier Schwefelhexafluorid SF_6) im Kammerinneren beim Über- bzw. Unterschreiten der kritischen Temperatur T_{krit} durch Erwärmung oder durch Abkühlen zu beobachten. Die Vorgänge können direkt in der Kammer oder in der Projektion auf den durchscheinenden Schirm oder an die Wand betrachtet werden.

Mit zunehmender Temperatur beginnt Kondensat an den Scheiben der Druckkammer herabzulaufen. Eine weitere Temperaturerhöhung läßt die flüssige Phase sieden, d.h. es wird aus dem Volumen verdampft. Diese durch die Gasblasen inhomogene Flüssigkeit streut das einfallende Licht diffus, damit wird das projizierte Bild dunkler.

Bei Erreichen der kritischen Temperatur wird das Sieden heftig. Die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas wird unruhig, das projizierte Bild verdunkelt beinahe vollständig. Schließlich löst sich die Phasengrenze auf. Das Bild wird hell, da sich nun wieder homogene Phase in der Kammer befindet. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist nur noch die Schlierenbildung aufgrund des Kondensates an den Planglasscheiben zu beobachten.

In der folgenden Abbildung 2 sind die zu erwartenden projizierten Bilder dargestellt.

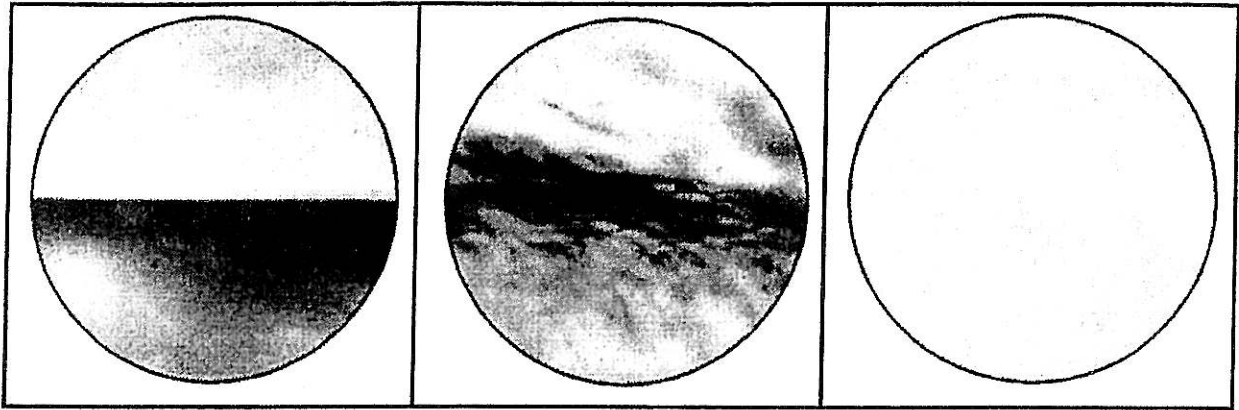


Abbildung 2a: Darstellung des Druckkammerinhaltes unterhalb der Kritischen Temperatur

Abbildung 2b: Darstellung des Druckkammerinhaltes bei der Kritischen Temperatur (Auflösung der Phasengrenzen)

Abbildung 2c: Darstellung des Druckkammerinhaltes oberhalb der Kritischen Temperatur

Literatur

- Kuchling: Taschenbuch der Physik, Verlag Harry Deutsch, 10. Auflage 1988, Seiten 219ff
- Leybold: Gebrauchsanweisung zur "Druckkammer zur kritischen Temperatur", Art.Nr. 371 401, Leybold-Didactic GmbH, Hürth, Ausgabe 12/96
- Leybold: Handblätter Physik, Versuch P2.4.3.1 "Beobachtungen des Übergangs zwischen flüssiger und gasförmiger Phase am kritischen Punkt", Leybold-Didactic GmbH, Hürth
- E. Meurer: Die kritische Temperatur, Leybold-Publikation
- Prof. Dr.-Ing. W. Nieratschker: Script zur Vorlesung Thermodynamik an der FH Koblenz, SS 07

Die Versuchsdurchführung

Ihre Aufgabe im Versuch 2 *Phasenübergang am kritischen Punkt* ist es, mit der in Abbildung 3 dargestellten Versuchsanordnung die kritische Temperatur des in der Druckkammer enthaltenen Stoffes zu bestimmen und qualitativ das beobachtete Verhalten des Stoffes am kritischen Punkt zu beschreiben.

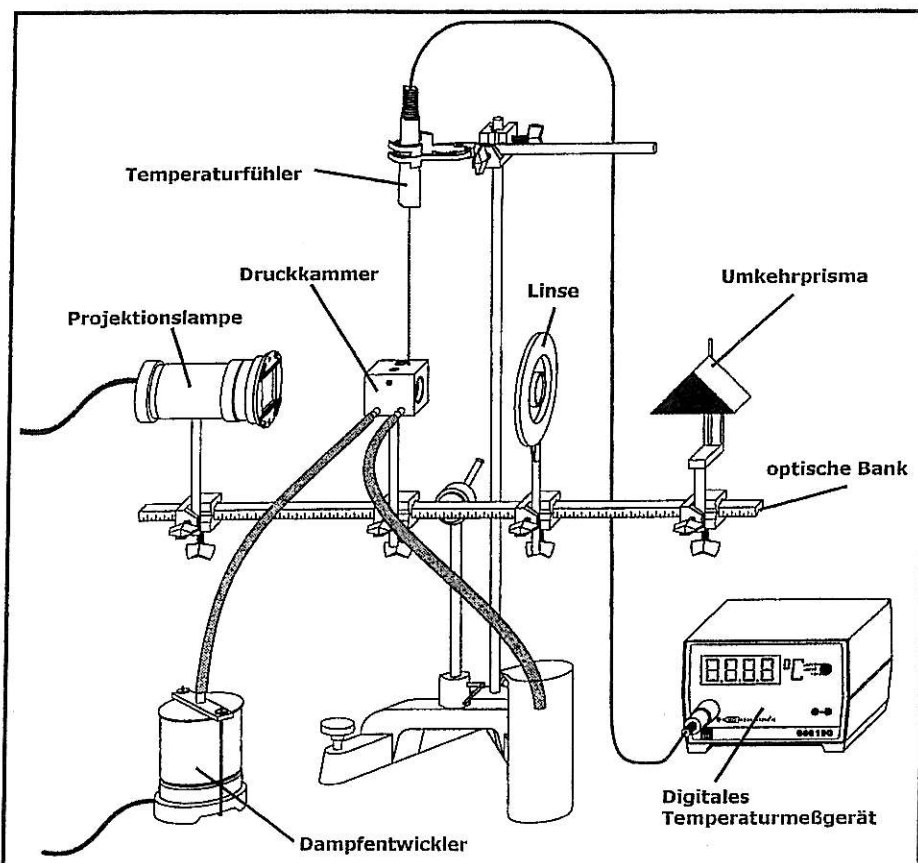


Abbildung 3: Schematischer Versuchsaufbau zum Phasenübergang am kritischen Punkt

Technische Daten

Füllung:	Schwefelhexafluorid SF ₆
Kritische Temperatur:	$T_{\text{krit}} = 45,5 \text{ °C} = 318,7 \text{ K}$
Kritischer Druck:	$p_{\text{krit}} = 37,6 \text{ bar} = 3,76 \text{ MPa}$
Kritisches Molvolumen:	$v_{\text{krit}} = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Sicherheitshinweise

Die Oberfläche der Druckkammer sowie die Schläuche vom Dampfentwickler zur Druckkammer und von der Druckkammer zum Becherglas sind sehr heiß – es besteht Verbrennungsgefahr! Benutzen Sie die bereitgelegten Hitzeschutzhandschuhe. Beim überschreiten der kritischen Temperatur in der Druckkammer ist der Dampfentwickler vom Netz zu trennen und der Schlauch zwischen Dampfentwickler und Druckkammer zu entfernen. Benutzen Sie auch hierzu die bereitgelegten Handschuhe.



Vorgehensweise

1. Füllen Sie den Dampfentwickler ca. 2 cm hoch mit destilliertem Wasser. Die enthaltenen Siedesteinchen verhindern einen Siedeverzug beim Erhitzen, damit kein flüssiges Wasser in den Heizkanal der Druckkammer fließt.
2. Schalten Sie jetzt den Hauptschalter am Arbeitstisch ein (die Kontrolllampe im Schalter muß leuchten) und stecken Sie den Netzstecker des Dampfentwicklers in die Steckdose.
3. Beobachten Sie die Temperaturanzeige und das projizierte Bild und notieren Sie die Veränderungen in der Projektion im Temperaturbereich der Anzeige von 30°C bis 55°C in 5°C-Schritten in kurzen Stichworten.
4. Ziehen Sie den Netzstecker des Dampfentwicklers, sobald die Temperaturanzeige den Wert 50°C überschritten hat.
5. Ziehen Sie jetzt den Schlauch vom Dampfentwickler zur Druckkammer an der Druckkammer ab (VORSICHT: der Schlauch ist heiß und es könnte noch Wasserdampf austreten: benutzen Sie die bereitgelegten Handschuhe!) und legen Sie ihn in das Becherglas.
6. Beobachten Sie jetzt die Temperatur und das projizierte Bild. Protokollieren Sie Ihre Beobachtungen im Temperaturbereich 55°C bis 40°C. Hierzu können folgende Fragestellungen hilfreich sein:
 - Welche Veränderungen sind in der Druckkammer (bzw. im projizierten Bild) zu erkennen ?
 - Bei welchen Temperaturen treten deutliche Veränderungen auf ?
 - Bei welcher Temperatur beobachten Sie die Auflösung/das Wiedererscheinen der Phasengrenzlinie – wie groß ist also die kritische Temperatur des in der Druckkammer enthaltenen Schwefelhexafluorid ?

Dauer der Versuchsdurchführung: ca. 60 Minuten

Weiterführende Informationen zum Versuch 2

- Leybold Katalog S. 88
 - Gebrauchsanweisung Leybold 371 401 (Druckkammer)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 460 43 (Optische Bank)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 450 60 (Lampengehäuse)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 460 20 (Asphärischer Kondensator)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 666 193 (NiCr-Ni Temperaturfühler)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 666 190 (Temperaturmeßgerät)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 303 28 (Dampfentwickler)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 441 53 (Durchscheinender Schirm)
 - Gebrauchsanweisung Leybold 300 75 (Laborboy)
-