

W02 Kritischer Punkt

H. Bender, Fachhochschule Oldenburg/Ostfriesland/Wilhelmshaven,
Fachbereich Technik, Abteilung Photonik

Doc. 11. September 2002

1.1 Einführung

1.1.1 Ziel des Versuchs

1.2 Theorie

1.2.1 Zustandsgleichung

Der Zustand eines idealen Gases wird durch die Zustandsgrößen Druck p , Volumen V und Temperatur T beschrieben. Befinden sich in einem Volumen V eine Anzahl n Mole, so gilt zwischen den Zustandsgrößen die Energiebeziehung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1.1)$$

Diese Beziehung wird als Zustandsgleichung des idealen Gases bezeichnet, wobei $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ die universelle Gaskonstante ist.

Das Modell für die idealen Gase vernachlässigt zwei Einflussgrößen, die bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen besonders deutlich zu erkennen sind:

- die zwischen den Gasmolekülen vorhandenen Anziehungskräften (Kohäsion)
- das Eigenvolumen des Gasmoleküle (Kovolumen)

In der Zustandsgleichung für reale Gase (Van der Waals 1873) werden die zusätzlichen Eigenschaften berücksichtigt.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T \quad (1.2)$$

Die Gleichung 1.2 unterscheidet sich von Gleichung 1.1 durch zwei zusätzliche Terme. Der Term a/V_m^2 beschreibt den Binnendruck und berücksichtigt die Wirkung der Anziehungskräfte der Moleküle untereinander, sowie die Kohäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Der Faktor b berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle und entspricht etwa dem vierfachen Volumen des Moleküls. Der Index m innerhalb der Formel stellt dar, dass es sich um molare Größen handelt. So gilt unter Berücksichtigung der Anzahl n der Mole:

$$\left(p + \left(\frac{n}{V}\right)^2 a\right)(V - nb) = nRT \quad (1.3)$$

Die Umrechnung von molaren Größen auf atomare oder molekulare Größen erfolgt durch:

$$n_{\text{Teilchen}} = n_m / N_A \quad (1.4)$$

wobei $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ die Avogadrokonstante ist. Erstellt man ein p-V Diagramm mit Hilfe der Van der Waals Gleichung für verschiedene Temperaturen mit Kenntnis von a und b , so erhält man Abb. 1.1: Hierin wird das Verhalten des Gases nach dem Modell von Van der Waals dargestellt, wobei immer noch keine komplette physikalische Übereinstimmung mit einem realen Gas gegeben ist. Die mathematische Betrachtung der Gleichung in Bezug auf das

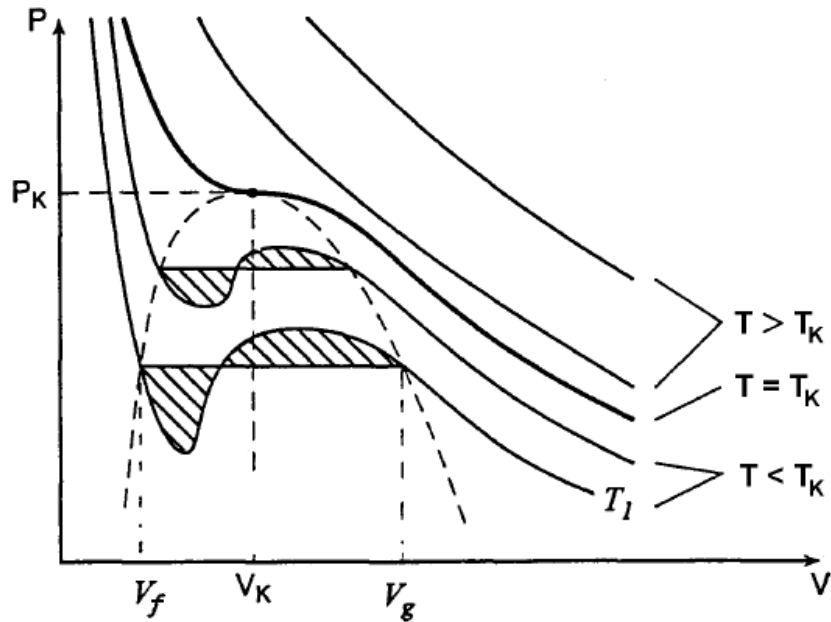


Abbildung 1.1: Van der Waals-Isothermen

Volumen lässt erkennen, dass es sich hierbei um ein Gleichung dritten Grades handelt. Daher haben die Kurven im Allgemeinen Extrema und Wendepunkt. Unter den dargestellten Isothermen bei $T = T_K$ fallen Minimum, Maximum und Wendepunkt zusammen. Dieser Punkt wird als kritischer Punkt bezeichnet. Mathematisch verschwindet an diesem Punkt die erste und zweite Ableitung des Druckes nach dem Volumen.

$$(\delta P / \delta V)_{T=T_K, V=V_K} = 0 \quad (1.5)$$

$$(\delta^2 P / \delta^2 V)_{T=T_K, V=V_K} = 0 \quad (1.6)$$

Aus den beiden Beziehungen 1.5 und 1.6 ergibt sich, dass am kritischen Punkt die Kompressibilität der Substanz $\kappa = (\delta V / \delta P) / V_K \rightarrow \infty$ ist. Das bedeutet, die Substanz kann am kritischen Punkt ohne Kraftaufwand komprimiert werden.

Für Temperaturen $T < T_K$ gibt es isotherme Bereiche, in denen sich das Volumen mit zunehmenden Druck vergrößern würde, z.B. zwischen V_f und V_g auf der Isothermen $T_1 = \text{const.}$ in Abb.1.1. Das ist physikalisch nicht möglich. In Wirklichkeit bleibt im Übergangsbereich der Druck konstant und es wird kontinuierlich Gas in Flüssigkeit umgewandelt. Der Druck, bei dem das geschieht, heisst Dampfdruck p_d der Flüssigkeit. Dem Gasvolumen V_g entspricht das Flüssigkeitsvolumen V_f . Im Bereich dazwischen existieren Gas und Flüssigkeit nebeneinander. Die Geraden $p = p_d(T_1)$ und damit V_f und V_g ergeben sich aus der sog. Maxwell-Konstruktion. Hierbei trägt man die horizontale Gerade so in die van der Waals Isotherme ein, dass die beiden von der $p(V)$ -Kurve und der Geraden eingeschlossenen Fläche gleich sind (Abb. 1.1). Im Bereich $V < V_f$ steigt der Druck sehr steil an, weil die Flüssigkeit praktisch inkompressibel ist. Das Geradenstück im Zweiphasenbereich wird mit zunehmender Temperatur immer kürzer, bis sich am kritischen Punkt flüssige und gasförmige Phase nicht mehr unterscheiden. Oberhalb der kritischen Temperatur kann ein Gas auch bei noch so hohem Druck nicht mehr verflüssigt werden. Für $T > T_K$ verhält sich ein reales Gas zunehmend wie ein ideales Gas.

1.2.2 Dampfdruckkurve und Verdampfungsenthalpie

Wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, stellt sich im Gleichgewicht der beiden Phasen Flüssigkeit und Gas ein Dampfdruck p_d ein, der von der Temperatur abhängt. $p_d(T)$ als Funktion von T dargestellt bezeichnet man als Dampfdruckkurve. Die Steigung der Dampfdruckkurve hängt von der molaren Verdampfungsenthalpie L ab.

Berechnung nach Clausius und Clapeyron

Nach Clausius und Clapeyron kann Verdampfung und Kondensation im p - V -Diagramm als Kreisprozess dargestellt werden, wobei die umfahrene Fläche gleich der Verdampfungsenthalpie L ist. Aus der Steigung der Dampfdruckkurve

erhält man:

$$dp_d/dT = L/[T(V_g - V_f)] \quad (1.7)$$

Diese Beziehung wird als Clausius-Clapeyron-Gleichung bezeichnet. Da $V_g \equiv 10^3 V_f$ kann Gl. 1.7 angenähert werden durch:

$$dp_d/dT = L(TV_g) \quad (1.8)$$

Wird angenommen, dass L über einen grösseren Temperaturbereich konstant ist, und für die Gasphase $p_d V_g = RT(n = 1)$ gilt, dann kann V_g aus Gl. 1.8 eliminiert werden und es ergibt sich:

$$dp_d/p_d = LdT/(RT^2) \quad (1.9)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$\ln p_d = -L/(RT) + C. \quad (1.10)$$

mit $C = \ln P_0$

$$p_d(T) = p_0 e^{-L/RT} \quad (1.11)$$

1.3 Versuch

1.3.1 Versuchsaufbau

In einem geschlossenen Glasrohr, das sich in einem Wasserbad bekannter Temperatur befindet, wird Schwefelhexafluorid (SF_6) isotherm komprimiert. Druck und Volumen des Gases lassen sich mit einem Kolben, der Quecksilber in das Rohr hineindrückt, verändern. Der Kolben wird durch Drehen am Handrad verschoben. Die Temperaturregelung erfolgt thermostatisch mit einem Kontaktthermometer und einem Wasserkreislauf. Die drei in der Messung benötigten Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Volumen lassen sich direkt ablesen.

1.3.2 Versuchsdurchführung

Messung der Isothermen für SF_6

Die im Nachfolgenden beschriebene Messung ist für die Temperaturen $25^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $45^{\circ}C$, $50^{\circ}C$, $55^{\circ}C$ durchzuführen. Jede Messreihe wird in eine Tabelle $T/^{\circ}C; p/10^5 Pa; V/cm^3$ eingetragen. Alle Messwerte werden **sofort** in ein p-V Diagramm zur Kontrolle eingetragen. Die zu einer Messreihe gehörenden Punkte werden durch eine Isotherme verbunden. Alle Messreihen werden in ein einziges Diagramm eingetragen. Der kritische Punkt des Gases ist schon während der Messung zu ermitteln. In der Umgebung der kritischen Temperatur $T_k = 318,71$ K wählen Sie selbst geeignete Temperaturen, um auch die kritische Isotherme zu bestimmen.

Das Gerät zur Untersuchung des kritischen Punktes von realen Gasen (K.P.-Gerät) wurde vor Versuchsbeginn vorbereitet, d.h. es wurde evakuiert und mit SF_6 befüllt.

1. Temperaturwahlknopf des Thermostaten etwa auf $20^{\circ}C$ (da die Thermoregelung etwas träge ist, besser $5^{\circ}C$ unterhalb der Wahltemperatur bleiben, das Thermometer im Mantelrohr beobachten und ggf. nachregulieren) stellen und die Pumpe einschalten. Es wird jetzt das Wasser erwärmt und aus dem Reservoir in das rechteckige Mantelrohr des K.P.-Gerätes gepumpt. Durch den Überlauf fließt das Wasser zurück in das Reservoir. Mit der Schlauchklemme kann die Durchflussmenge reguliert werden, damit nur so viel Wasser in das Gerät gepumpt wird, wie auch wieder ablaufen kann.
2. Sobald die Temperatur im Mantelrohr konstant bleibt, ausgehend von $V = 4cm^3$ das Volumen für das Gas in Schritten von $0.25cm^3$ verringern. Ab etwa $V = 1cm^3$ nur noch in Schritten zu $0.1cm^3$.

Bestimmung der Anzahl n der Mole im Gasvolumen

Messen Sie bei einer Temperatur, bei der sich das Gas annähernd wie ein ideales Gas verhält, für zwei verschiedene Drücke je fünfmal die dazugehörigen Volumina. Ermitteln Sie jeweils den Mittelwert für n und die Messunsicherheit. Hinweis: Wählen Sie möglichst große Gasvolumina.

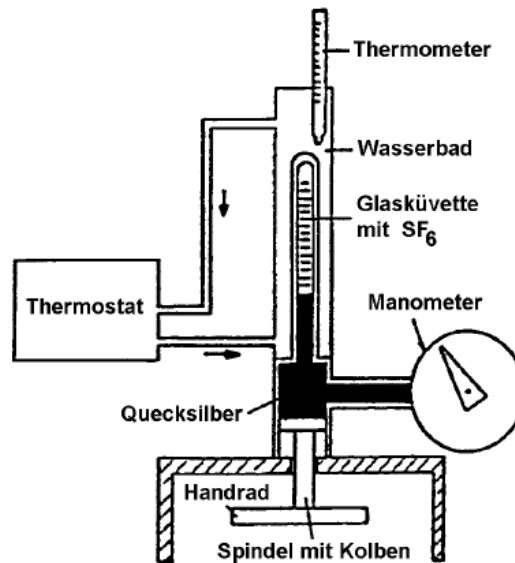


Abbildung 1.2: Versuchsaufbau

1.4 Auswertung

1. Sinnvolle Darstellung der Messwerte in einem p-V Diagramm mit der Temperatur als Parameter (der interessante Bereich des Diagramms soll entsprechend groß dargestellt werden).
2. Kennzeichnen Sie im Zustandsdiagramm die Bereiche, wo SF_6 nur gasförmig, nur flüssig und wo beide Phasen nebeneinander existieren. (Sättigungsgebiet)
3. Darstellung des Sättigungsdampfdrucks als Funktion der Temperatur (Phasendiagramm) bis zum kritischen Punkt und Bestimmung der Verdampfungswärme
4. Vergleichen Sie die gefundenen kritischen Größen und die Verdampfungsenthalpie mit Literaturwerten.
5. Bestimmen Sie aus den Messungen die Größen a und b für ein Mol und für ein einzelnes Teilchen. Diskutieren Sie die Werte für das Teilchen.
6. Bestimmen Sie den Dampfdruck $p_d(T)$ für die verschiedenen Temperaturen und tragen Sie $\ln p_d$ als Funktion $1/T$ auf. Bestimmen Sie daraus die Verdampfungsenthalpie L .

1.5 Sicherheitshinweis

- Das Kapillarrohr mit dem eingeschlossenen Gas muß sich, bevor das K.P.-Gerät in Betrieb genommen wird vollständig im Wasserbad befinden.
- Der maximal zulässige Druck ist $50 \cdot 10^5 Pa$. Ein höherer Druck kann zur Zerstörung des Kapillarrohres und zum Austritt von Quecksilber führen.
- Von den Einstellschrauben wurden die Handgriffe entfernt um ein Austreten von Quecksilber zu vermeiden.

1.6 Anhang/Bilder