

Praktikumsplatz Nr.: 69,70,71

Version 1.1 Aug. 2010

# Kritische Daten

G. Kasieczka, P. Thuiner, H. Sassik

## Aufgaben

- Van-der-Waals-Isothermen
- Isochoren
- Opaleszenz

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Arbeitsmittel und Sicherheit</b>	<b>4</b>
2.1	Versuchsgerät und Thermostat . . . . .	4
2.1.1	Versuchsgerät . . . . .	4
2.1.2	Thermostat . . . . .	4
2.1.3	Sicherheit . . . . .	7
2.1.4	Bedienung . . . . .	7
2.2	Digitalthermometer . . . . .	8
2.3	Versuchsgas . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>9</b>
3.1	Isothermen . . . . .	9
3.2	Isochoren . . . . .	10
3.3	Opaleszenz . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>12</b>
4.1	Isothermen . . . . .	12
4.2	Isochoren . . . . .	12
<b>5</b>	<b>Theorie</b>	<b>12</b>
5.1	Phasendiagramme . . . . .	12
5.2	Hauptsätze der Thermodynamik . . . . .	12
5.2.1	Nullter Hauptsatz . . . . .	12
5.2.2	Erster Hauptsatz . . . . .	13
5.2.3	Zweiter Hauptsatz . . . . .	13
5.2.4	Entropie . . . . .	13
5.2.5	Dritter Hauptsatz (Nernstsches Theorem) . . . . .	14
5.3	Allgemeine Gasgleichung . . . . .	14
5.4	Enthalpie und freie Enthalpie . . . . .	15
5.5	Kritischer Punkt . . . . .	15
5.6	Phasenübergänge . . . . .	16
5.7	Clausius-Clapeyron Gleichung . . . . .	18
5.8	Reduzierte Größen . . . . .	18

---

5.9	Van der Waals . . . . .	18
5.10	Opaleszenz . . . . .	21
<b>A</b>	<b>Beispieltabelle</b>	<b>21</b>

# 1 Einleitung

Es soll das Verhalten eines Gases unter den Einwirkungen verschiedener Konfigurationen von Druck, Temperatur und Volumen untersucht werden.

Durch die Versuchsanordnung soll der Unterschied zwischen der theoretischen Beschreibung eines idealen Gases und dem tatsächlichen Verhalten eines realen Gases unter Laborbedingungen hervorgehoben werden.

Im Besonderen widmet sich dieses Praktikum dem Verhalten der flüssigen und gasförmigen Phase sowie dem zweiphasigen Bereich dazwischen.

## 2 Arbeitsmittel und Sicherheit

### 2.1 Versuchsgerät und Thermostat

#### 2.1.1 Versuchsgerät

Siehe Abbildung 1. Mittels der Anschlüsse für das Temperiermedium (1) wird das freie Volumen zwischen Temperiermantel (2) und Messzelle (3) mit destilliertem Wasser gefüllt und auf die gewünschte Arbeitstemperatur gebracht. Die eingestellte Temperatur wird mittels eines Temperaturfühlers in der dafür vorgesehenen Bohrung (3) überprüft.

Die mit dem im Zylinder (11) befindlichen Kolben verbundene Gewindestange (7) drückt diesen bei Drehung des Handrades (8) in die Messzelle hinein, wodurch es zu einer Dehnung der Hutmichtung (10) und einer damit verbundenen Reduzierung des Volumens in der Messzelle kommt.

Die aktuelle Kolbenposition wird grob über die feststehende Skala (6) abgelesen, welche in Intervalle zu je 2 mm unterteilt ist. Die genaue Position des Kolbens ist mit Hilfe der mitlaufenden Skala (5) festzustellen, welche in Intervalle zu je 0,05 mm unterteilt.

Über das Manometer (1) wird der Druck in der Messzelle abgelesen, dieser darf 50 bar nicht überschreiten!

Sollte der Betriebsdruck zu hoch sein, springt das Überdruckventil (2, Rückseite) an. Dieses ist mit einem Schlauch versehen, welcher das austretende Hydrauliköl (Rizinusöl) vom Praktikumsplatz ableitet.

#### 2.1.2 Thermostat

Siehe Abbildung 2. Das Gerät wird über den Netzschalter (5) in Betrieb genommen. Mittels der Temperatureinstellung (4) wird eine gewünschte Temperatur für das im Becken befind-

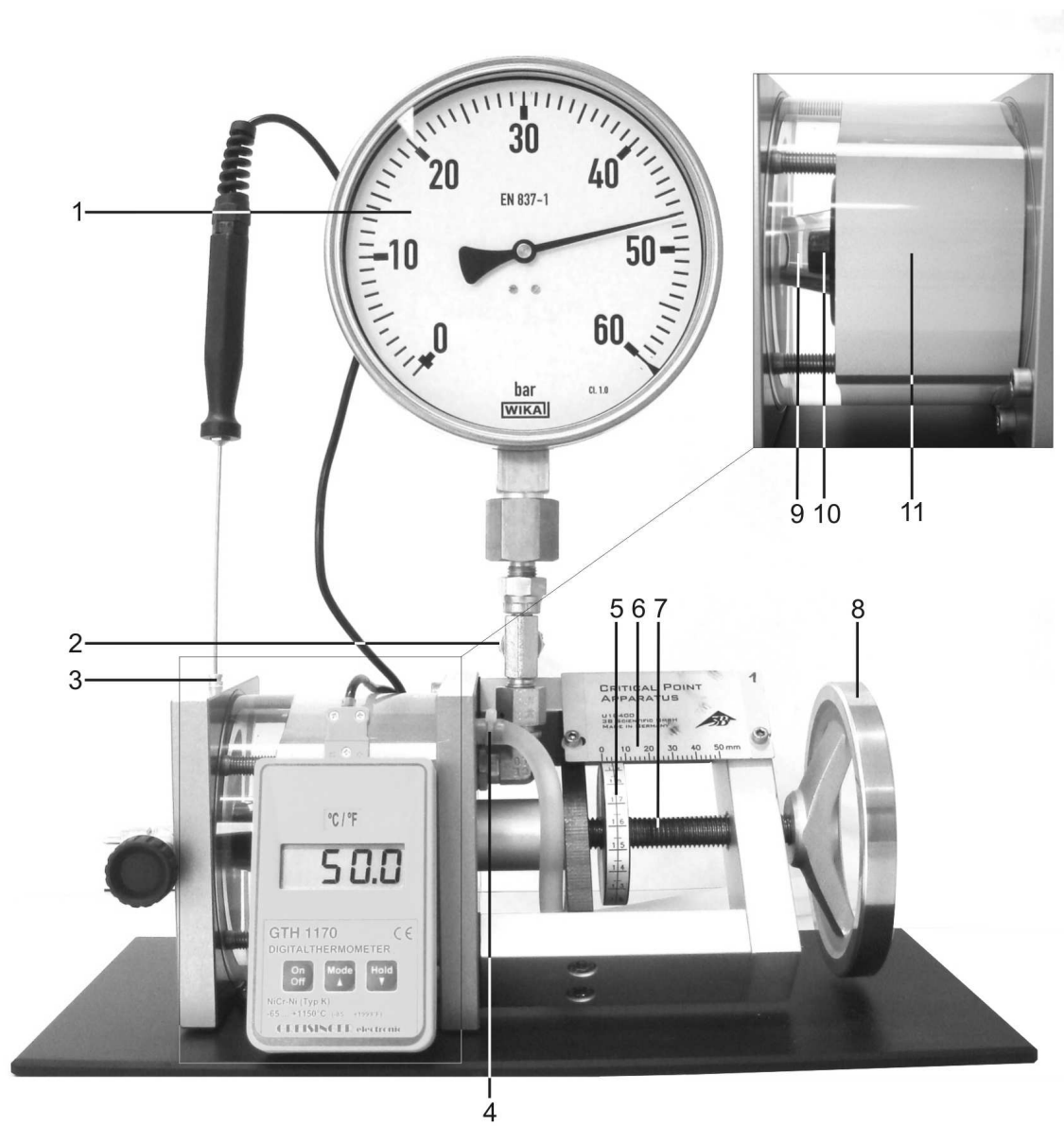


Abbildung 1: Photographie der Messapparatur

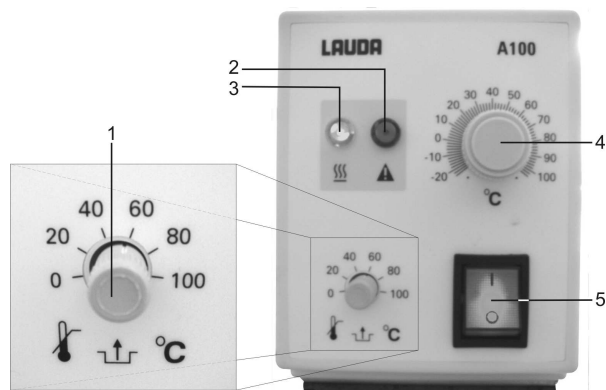


Abbildung 2: Photographie des Thermostaten

liche Medium eingestellt. Aufgrund der Verzögerung beim Erwärmen entspricht die mit (4) gewählte Temperatur nur bedingt der durch das Kontrollthermometer (nicht im Bild) angezeigten. Die Kontrollleuchte „Heizung“ (3) zeigt an, dass das Gerät arbeitet. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur erlischt diese, die Heizung springt nur an, um einem Abkühlen der Flüssigkeit entgegenzuwirken.

Zu Beginn des Praktikums sollte der Übertemperaturschutz überprüft werden. Hierzu ist folgendermaßen vorzugehen:

- Temperaturregler (4) unterhalb Beckentemperatur einstellen
- Gerät einschalten
- Übertemperatureinstellknopf (1) bei laufendem Gerät nach links drehen
- Die Abschaltung sollte ungefähr bei Badtemperatur erfolgen; die rote Kontrollleuchte „Störung“ (2) leuchtet.
- Übertemperatureinstellknopf auf etwas unter 60°C drehen und durch Drücken des Knopfes (1) entsperren.

Vor der Inbetriebnahme des Thermostaten ist der Flüssigkeitspegel im Becken zu überprüfen. Dieser sollte 2 bis 4 cm unter dem Beckenrand liegen!

Der Thermostat verfügt über verschiedene Einrichtungen, um ein Trockengehen und Überhitzen des Motors zu unterbinden. Mit Hilfe des

- **Übertemperaturbegrenzers** kann ein Abschaltpunkt festgelegt werden. Dieser ist etwas unter 60°C anzusetzen, um eine Beschädigung der Versuchsanlage zu vermeiden.

- **Trockengehschutzes** wird verhindert, dass der Motor bei zu niedrigem Flüssigkeitspegel weiterläuft. Die Pumpe sollte nur mit einem Flüssigkeitsstand von bis maximal 7 cm unter dem Beckenrand betrieben werden; ab 9 cm riegelt der Trockengehschutz automatisch ab.
- **Überhitzungsschutz** wird ein Überhitzen des Motors verhindert. Sollte der Motor heißlaufen, schaltet das System automatisch ab, bis der Motor auf die entsprechende Arbeitstemperatur abgekühlt ist.

### 2.1.3 Sicherheit

*Bei bestimmungsgemäßen Gebrauch ist der Umgang mit der Apparatur zum kritischen Punkt ungefährlich, da Experimentator und Apparatur durch ein Sicherheitsventil geschützt werden. Dennoch sind einige Vorsichtsregeln unbedingt zu beachten:*

- *Gesamte Laboranleitung sorgfältig lesen und beachten.*
- *Maximal zulässige Werte für Druck und Temperatur (50 bar, 60°C) nicht überschreiten.*
- *Apparatur nur unter Aufsicht betreiben, im Speziellen ist das Kühlwasser vom Spülbecken nur im Beisein der Studierenden zu verwenden.*

*Eine Temperaturerhöhung darf nur bei geringem Druck und möglichst bei reiner Gasphase in der Messzelle vorgenommen werden.([4])*

Das Handrad darf nie über die Position 46 mm gedreht werden, auch sind keine Manipulationen an den Schlauchanschlüssen und Ventilen erlaubt.

### 2.1.4 Bedienung

Mit dem Handrad kann das Volumen der Messzelle reguliert werden. Am Manometer wird der Druck in bar abgelesen. Es handelt sich hierbei um eine **Überdruckanzeige**, es ist also 1 bar (ungefährer Umgebungsdruck) zu sämtlichem Messwerten zu addieren. Zur Erhöhung der Genauigkeit ist das Manometer auf Augenhöhe abzulesen. Dennoch besteht eine Messungenauigkeit von 1 Prozent des Maximaldrucks.

Das Volumen der Messzelle berechnet sich aus dem Kolbenweg  $s$  mittels  $V = A \cdot s$ , wobei die Querschnittsfläche  $A = 3,14 \text{ cm}^2$  beträgt.

Bei den von der feststehenden Skala abgelesenen Werten handelt es sich um Millimeter, die mitdrehende Skala ist in Intervalle von 0.05 mm unterteilt. Grundsätzlich dient die fixe Skala nur zur Orientierung, die tatsächlichen Werte werden auf der mitdrehenden Skala abgelesen!

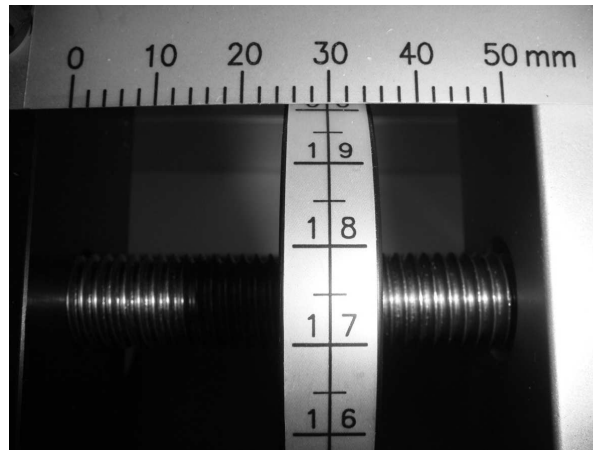


Abbildung 3: Feste und mitdrehende Skala

## 2.2 Digitalthermometer

Das Gerät wird über den ON/OFF-Knopf ein- bzw. ausgeschaltet. Sämtliche weitere Bedienelemente sind für die Versuchsdurchführung von keinerlei Relevanz. Das Thermometer schaltet sich nach einiger Zeit von selbst ab und kann durch Knopfdruck reaktiviert werden.

## 2.3 Versuchsgas

Untersucht wird das Gas Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ).

*$\text{SF}_6$  ist ein farbloses und geruchloses, nicht entzündbares ungiftiges und wasserunlösliches Gas hoher Dichte (5.1 mal dichter als Luft), das auffallenderweise chemisch fast so indifferent wie Stickstoff ist. ...  $\text{SF}_6$  wird auf Grund seines inerten Verhaltens und seiner hervorragenden Isolatoreigenschaften als Dielektrikum in Hochspannungsanlagen, elektrischen Geräten, Transformatoren usw., als Schutzgas über Metallschmelzen, als Löschmittel, zur Wärmedämmung und Geräuschkämmung genutzt ([3], p564f).*



## 3 Durchführung

### 3.1 Isothermen

Messung von Isothermen im p/V-Diagramm:

- Bei maximalem Volumen (Kolbenposition 46 mm) die gewünschte Temperatur am Umwälzthermostaten einstellen. Temperaturgleichgewicht abwarten und Druck ablesen.
- Gemäß Anhang A das Volumen in der Messzelle schrittweise bis zur Kolbenposition 10 mm<sup>1</sup> reduzieren, Einstellung des Gleichgewichts abwarten und Druck ablesen.
- Bei möglichst kleinem Volumen (Werte für jede Messreihe laut Anhang A<sup>2</sup>) beginnend dieses schrittweise bis zur Kolbenposition 10 mm vergrößern, Einstellung des stationären Gleichgewichts abwarten und Druck ablesen.
- Überdrücke in Absolutdrücke umrechnen!

Im Bereich kleiner Volumina wird das stationäre Gleichgewicht schneller beim Übergang von hohen zu niedrigen Drücken - also vom kleineren zum größeren Volumen - erreicht, da ein Teil der Phasengrenzfläche des Phasenüberganges von flüssig nach gasförmig auch durch entstehende Dampfblasen in der Flüssigkeit gebildet wird. Dieses Phänomen lässt sich besonders gut beim Versuch zur kritischen Opaleszenz beobachten.

Es ist für verschiedene Temperaturen (25, 35, 45, 50 °C) eine Anzahl von p/V-Wertepaaren aufzunehmen. Zur Orientierung dienen die vorgegebenen Verstellwege im Anhang 2. Zum Erhalt einer möglichst homogenen Messreihe sei auf die vorgeschlagenen Wartezeiten und Reihenfolge verwiesen.

Vor der Aufnahme einer Messreihe ist unbedingt darauf zu achten, dass sich ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Dies kann bis zu 10 Minuten dauern, wobei ein Schwanken von  $\pm 0.3$  °C im akzeptablen Bereich liegt. Beim Einstellen einer neuen Temperatur sollte das Handrad auf die Position 46 mm gestellt werden.

TIPP: Insbesondere in Bereichen niedrigerer Temperatur (Isothermen mit 25 bzw. 35°C) ist ein Zuschalten des Kühlwasserkreislaufes zu empfehlen, um schneller ein Temperaturgleichgewicht zu erhalten (langsames Annähern, dafür keine Übersteuerung des Reglers)

---

<sup>1</sup>Im erlaubten Temperaturbereich liegt oberhalb dieses Wertes sicher noch keine Flüssigphase vor.

<sup>2</sup>Sollte im Anhang ein Wert für die Kolbenposition gefordert werden, der das erlaubte Druckmaximum von 60 bar übersteigen würde, ist selbst ein Maximalwert zu wählen und im Protokoll festzuhalten!

Es ist darauf zu achten, dass aufgrund unterschiedlicher Temperaturen im Kreislauf des Temperiermediums (Wärmeverluste!) die Temperatur vom direkt an der Messzelle positionierten Digitalthermometer abgelesen wird - die Einstellung des Thermostaten sowie der Tauchfühler im Becken dienen lediglich zur Orientierung.

### 3.2 Isochoren

Es sind drei Isochoren (Geraden gleichen Volumens) bei den Kolbenpositionen 20, 30 und 40 mm aufzunehmen. Dazu sind mindestens vier Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 55 und 20 Grad Celsius durchzuführen.

Messung von Isochoren im p/T-Diagramm:

- Bei maximalem Volumen (Kolbenposition 46 mm) die gewünschte Ausgangstemperatur und anschließend das gewünschte Volumen einstellen. *Weshalb?*
- Temperatur durch Zuschalten des Kühlwassers schrittweise absinken lassen.
- Einstellung des stationären Gleichgewichts abwarten und Druck ablesen.
- *Wichtig: Um den Versuch nicht zu verzögern, müssen die Temperaturen keine „runden“ Werte sein. Wichtiger ist das Einstellen einer stationären Gleichgewichts.*

Im zweiphasigen Bereich bilden die so gemessenen Messpunkte die Dampfdruckkurve.

Die Gleichgewichtseinstellung dauert nach jeder Temperaturänderung bis zu 20 min, da zunächst das Wasserbad und die Messzelle die gewünschte Temperatur erreichen müssen.

### 3.3 Opaleszenz

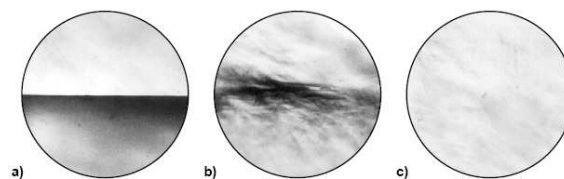


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Opaleszenz. Inhalt der Druckkammer unterhalb der kritischen Temperatur (a), bei der kritischen Temperatur (b) und überhalb der kritischen Temperatur (c).

Aufgrund der engen Geometrie der Messanordnung ist leider keine Beobachtung der statischen Opaleszenzphänomene möglich. Jedoch lässt sich die Dynamik der Phasenübergänge schön veranschaulichen indem bei etwa kritischer Temperatur der Druck schnell von 50 auf 30 bar reduziert wird.

Kritische Opaleszenz:

- Zum leichteren Beobachten des Phänomens die vorgesehenen Kaltlichtlampen auf die Messzelle ausrichten. Direkte Sonneneinstrahlung ist z.B. durch das Aufstellen einer Mappe zu unterbinden.
- Den Umwälzthermostaten einschalten und zunächst auf 45°C einstellen. Durch Wärmeverluste ist sichergestellt, dass die Temperatur in der Messzelle diesen Wert nicht erreicht.
- Handrad auf eine Position stellen, in der sich eine eindeutige Phasengrenze ausbildet. Diese sollte etwas unterhalb der Mitte der Messzelle liegen. *Wieso?*
- Nach Einstellen des Gleichgewichtes den Temperaturregler auf etwa 48°C einstellen. Die Temperatur in der Messzelle steigt langsam über die kritische Temperatur  $T_C$  hinaus. Es kann deutlich das Verschwinden der Phasengrenze beobachtet werden.
- Nach Überschreiten der kritischen Temperatur  $T_C$  laut Thermometer den Temperaturregler des Thermostaten weit unter Versuchstemperatur stellen und das Gas in der Messzelle abkühlen lassen. Den Thermostaten **nicht** abschalten, um den Temperatúraustausch mit der Umgebung nicht zu unterbinden.

Das Auftreten der nachfolgend beschriebenen Erscheinungen ist von der Geschwindigkeit, mit der die kritische Temperatur überschritten wird, abhängig. Auf farbliche Veränderungen des Testgases wird nicht eingegangen, da diese gegen die schwarze Gummichtung der Messzelle nicht erkennbar sind.

Ausgangspunkt für die nachfolgende Beschreibung ist das bereits komprimierte und erwärmte SF<sub>6</sub>, welches sich in flüssigem und gasförmigem Zustand in der Messzelle befindet, wobei zwischen beiden eine klare Grenzschicht zu erkennen ist.

Heizen: Kurz vor Erreichen der kritischen Temperatur wird das bereits beobachtbare Sieden der Flüssigkeit so heftig, dass die durch die entstehenden Gasblasen inhomogene Flüssigkeit das Licht diffus streut - es kommt zu einer deutlichen Verdunklung der flüssigen Phase. In der gasförmigen Phase sind starke Turbulenzen und Schlierenbildung zu beobachten. Bei langsamem Überschreiten der kritischen Temperatur wird die Grenzschicht zwischen flüssiger und

gasförmiger Phase unruhig, breiter und löst sich dann ganz auf. Die zuvor noch trübe Gasphase wird homogen und erscheint heller als zuvor. Turbulenzen und Schlieren sind weiterhin zu beobachten, wobei erstere auf starke Temperaturgradienten zurückzuführen sind.

Abkühlen: Nach Abschalten der Heizung verschwinden die Schlieren zunächst nahezu, entstehen jedoch wieder vermehrt in der Nähe der kritischen Temperatur. Der Inhalt der Messzelle erscheint wiederum stark getrübt (kritische Opaleszenz), die Schlierenbildung nimmt weiter zu. Mit dem Kondensieren des Gases wird das Gas schlagartig dunkler (Flüssigkeitströpfchen), nach kurzer Zeit ist ein Anstieg des Flüssigkeitspiegels zu beobachten. Die nebelige gasförmige Phase kondensiert nach und nach, wodurch die Phase klarer wird. Die flüssige Phase siedet noch, beruhigt sich aber mit sinkender Temperatur zusehends.

## 4 Auswertung

### 4.1 Isothermen

Stellen Sie die 4 Van-der-Waals-Isothermen in einem  $p/V$ -Diagramm gegenüber.

### 4.2 Isochoren

Die aufgenommenen Isochoren sind in  $p/T$ -Diagrammen einzuzeichnen.

## 5 Theorie

### 5.1 Phasendiagramme

Die drei im Alltag häufigsten Aggregatzustände (Phasen) welche ein Stoff einnehmen kann sind fest, flüssig und gasförmig. In einem Phasendiagramm ist der Aggregatzustand abhängig von Temperatur und Druck eingezeichnet. Es gibt drei Grenzen, zwischen fest-flüssig, fest-gasförmig und flüssig-gasförmig die sich im Tripelpunkt vereinigen. Die Grenzlinie zwischen flüssig und gasförmig endet im kritischen Punkt. Beispielhafte Phasendiagramme in Abb. 5.

### 5.2 Hauptsätze der Thermodynamik

#### 5.2.1 Nullter Hauptsatz

Ist ein System A im thermischen Gleichgewicht mit einem System B und B im thermischen Gleichgewicht mit einem weiteren System C, so ist C auch mit A im thermischen Gleichge-

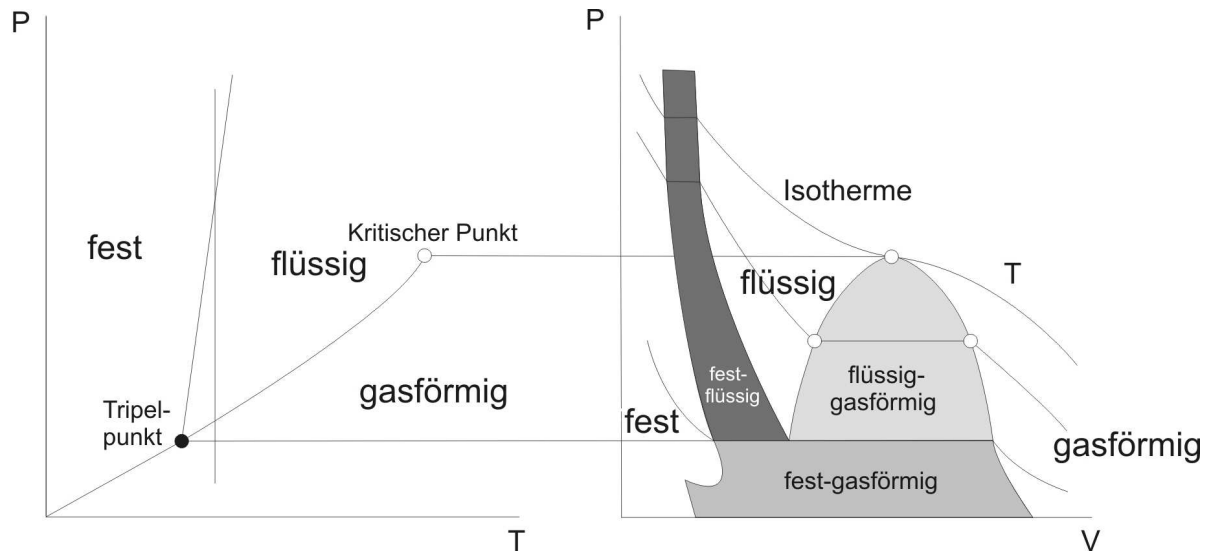


Abbildung 5: Phasen im p-T und p-V Diagramm

wicht.

### 5.2.2 Erster Hauptsatz

*Die Summe der einem System von außen zugeführten Wärme und der zugeführten Arbeit ist gleich der Zunahme seiner inneren Energie ([6]).*

Es gilt

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

mit der inneren Energie  $U$ , der zugeführten Wärmemenge  $\Delta Q$  und der verrichteten Arbeit  $W$ .

### 5.2.3 Zweiter Hauptsatz

*Wärme fließt von selbst immer nur vom wärmeren zum kälteren Körper; nie umgekehrt ([6]).*

### 5.2.4 Entropie

Die Entropie ist ein Maß für die *Unordnung* eines thermodynamischen Zustandes. Die Änderung der Entropie in umkehrbaren Kreisprozessen ist durch

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (2)$$

gegeben, für ein System mit  $W$  Realisierungsmöglichkeiten gilt die von Ludwig Boltzmann gefundene Beziehung

$$S = k \cdot \ln W \quad (3)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ .

### 5.2.5 Dritter Hauptsatz (Nernstsches Theorem)

*Der thermodynamische Gleichgewichtszustand am absoluten Nullpunkt ist ein Zustand maximaler Ordnung, der nur eine Realisierungsmöglichkeit mit  $W = 1$  hat ([6]).*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (4)$$

## 5.3 Allgemeine Gasgleichung

Das Verhalten eines Gases lässt sich grob durch ein Modell beschreiben, in dem die Gaspartikel als starre Kugeln angenommen werden, die sich mit statistisch verteilten Geschwindigkeiten bewegen und bei Stößen dem Energie- und Impulssatz gehorchen ([6],[2]). Bei einem idealen Gas ist der Kugelradius klein gegen den mittleren Abstand zwischen ihnen. Man betrachtet die Atome und Moleküle also als Massenpunkte.

Ein Gas lässt sich durch die folgenden Größen beschreiben:

- $p$  - Druck
- $V$  - Volumen
- $T$  - Temperatur
- $n$  ( $N$ ) - Molzahl (Teilchenzahl)

Anfang des 19. Jahrhunderts ([1],p11-16) waren experimentell drei Gesetze bekannt welche das Verhalten von Gasen beschreiben:

- Boyle-Mariott-Gesetz -  $p \propto \frac{1}{V}$
- Gay-Lussac-Gesetz -  $V \propto T$
- Avogadro-Prinzip -  $V \propto n$

(bei jeweils konstanten übrigen Größen)

Aus ihrer Kombination (und auch durch statistische Überlegungen - [6], p203f) lässt sich das ideale Gasgesetz gewinnen:

$$pV = nRT \quad (5)$$

$$pV = Nk_B T \quad (6)$$

$R$  ... Gaskonstante -  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$k$  ... Boltzmann-Konstante -  $k = 1,38045 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

## 5.4 Enthalpie und freie Enthalpie

Die Enthalpie  $H$  ist als die Größe bestimmt, die sich bei einem thermodynamischen Vorgang konstanten Druckes genau um die zugeführte Wärmemenge ändert. Formal definieren lässt sie sich als:

$$H = U + p \cdot V \quad (7)$$

Die freie Enthalpie  $G$  definiert man als

$$G = H - TS \quad (8)$$

$G$  ist ein thermodynamischen Potential, es können also Zustandsgrößen aus seinen Ableitungen gewonnen werden, insbesondere:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (9)$$

und

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (10)$$

## 5.5 Kritischer Punkt

Bei der kritischen Temperatur ( $T_C$ ) besitzen die gasförmige und flüssige Phase die selbe Dichte, es bildet sich keine erkennbare Phasengrenze mehr aus. Der Dampfdruck bei der kritischen Temperatur heißt kritischer Druck ( $p_C$ ). Die Kombination von kritischer Temperatur und Druck nennt man den kritischen Punkt einer Substanz. Bei höheren Temperaturen kann

auch durch Komprimieren das Gas nicht mehr verflüssigt werden. Die Grenzlinie im Phasendiagramm zwischen flüssig und fest endet im kritischen Punkt. ([1], p130-132). Einige Beispiele in Tab. 1.

Tabelle 1: Aus [1], [4] und [6] entnommener kritischer Druck, kritische Temperatur und Van-der-Waals-Konstanten für einige Gase.

	$p_C$ [bar]	$T_C$ [K]	$a$ [Nm <sup>4</sup> mol <sup>2</sup> ]	$b$ [10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /mol]
Wasser ( $H_2O$ )	220.8	647	-	-
Sauerstoff ( $O_2$ )	50.8	155	0,137	31,6
Kohlendioxid ( $CO_2$ )	73.8	304	0,365	42,5
Schwefelhexfluorid ( $SF_6$ )	37.6	318.6	4.265	65.8

## 5.6 Phasenübergänge

Übergänge zwischen Phasen sind etwa das Verdampfen - Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase oder das Gefrieren - Übergang von der flüssigen in die feste Phase. Weiters existieren im Alltag weniger geläufige Phasenübergänge wie etwa:

- Übergänge zwischen ferro- und paramagnetischem Verhalten bei der kritischen oder Curie-Temperatur
- Übergänge zwischen ferro- und dielektrischem Verhalten
- Änderungen in der Kristallstruktur
- Übergänge zur Superleitfähigkeit oder Superfluidität

Phasenübergänge lassen sich nach thermodynamischen Gesichtspunkten unterteilen - *Klassifikation nach Ehrenfest*. Bei Phasenübergängen erster Ordnung springt die erste Ableitung eines thermodynamischen Potentials, bei Übergängen zweiter Ordnung die zweite. Siehe dazu auch Abbildung 6.

Für einen Phasenübergang erster Ordnung (wie das Verdampfen von  $SF_6$ ) bedeutet dies mit (9) und (10) eine Entropie und Volumensdifferenz zwischen den Phasen. Die Entropiedifferenz manifestiert sich in der nach (2) gegebenen latenten Wärme,  $\Delta Q = T\Delta S$ .



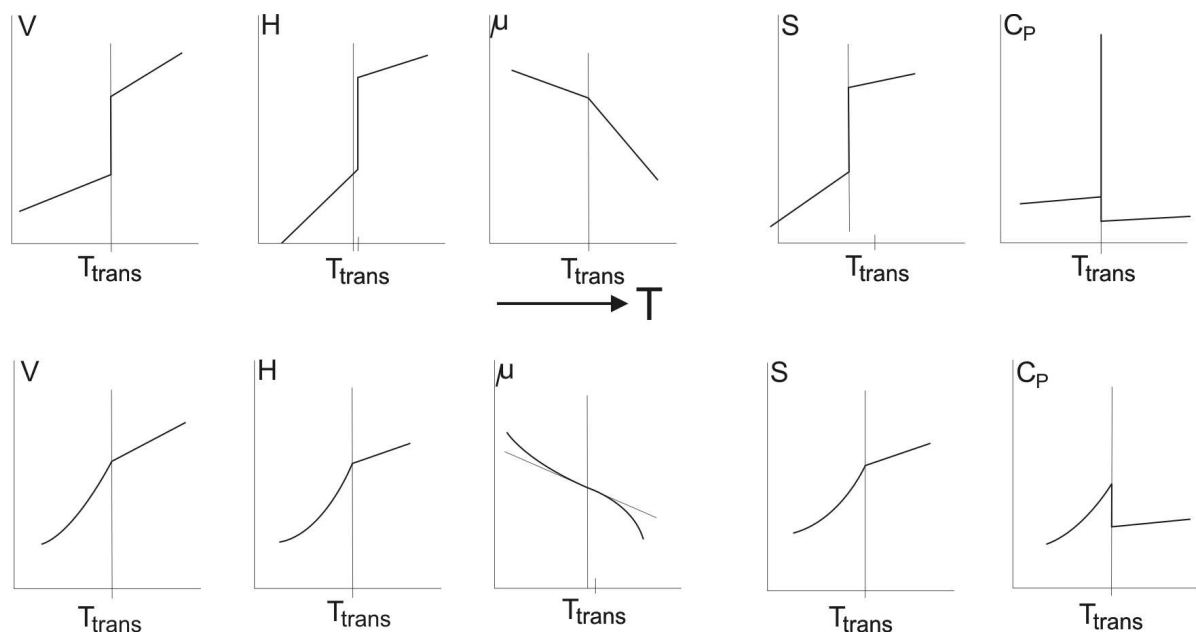


Abbildung 6: Verhalten von thermodynamischen Größen bei Phasenübergängen erster (erste Zeile) und zweiter (zweite Zeile) laut Ehrenfest. Dargestellt sind Volumen, Enthalpie, thermodynamisches Potential  $\mu$ , Entropie und spezifische Wärme bei konstantem Druck jeweils beim der Übergangstemperatur  $T_{\text{trans}}$ .

## 5.7 Clausius-Clapeyron Gleichung

Aus den chemischen Potentialen lässt sich weiters eine Zustandsfunktion für den Phasenübergang erhalten. Im betrachteten Fall der Phasengrenze zwischen Dampf- und Flüssigkeit ist dies die Clausius-Clapeyron Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T \cdot (V_D - V_{FI})} \quad (11)$$

## 5.8 Reduzierte Größen

Die durch Division der Meßgrößen durch ihre kritischen Werte - also  $\frac{T}{T_C}$ ,  $\frac{V}{V_C}$  und  $\frac{p}{p_C}$  - erhaltenen Koordinaten nennt man kritische Größen.

## 5.9 Van der Waals

Bei hohen Drücken weicht das Verhalten des Gases von der durch das Boyle-Mariott-Gesetz gegebenen Beschreibung ab. Bei unendlichem Druck müsste  $V = 0$  sein. Dies ist jedoch aufgrund des Eigenvolumens der Gasteilchen nicht möglich. Man führt also einen Korrekturterm zur Berücksichtigung der Reduktion des zur Verfügung stehenden Volumens durch die Eigenvolumina ein. Es gilt ([6], p332f)  $b = 4NV_a$  ( $V_a$  ist hier das Teilchenvolumen).

Im Inneren des Gasvolumens ist der Druck konstant, es wirkt keine Kraft. Nicht so an den Rändern, hier wirkt aufgrund der asymmetrischen Dichteverteilung eine Kraft nach Innen. Dieser Binnendruck  $p_b = \frac{a}{V^2}$  muss ebenfalls berücksichtigt werden.

Eine Gleichung zur Beschreibung des Verhaltens realer Gase stellte erstmals Van der Waals auf (für 1 mol):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (12)$$

umgeformt

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (13)$$

In Tab. 1 sind die Van-der-Waals-Konstanten für einige Stoffe aufgeführt.

Abbildung 7 ist ein Clapeyron-Diagramm, in ihm sind Van-der-Waals-Isothermen für unterschiedliche Temperaturen im Bereich der kritischen Temperatur eingezeichnet. Die Kurven mit  $T < T_C$  haben drei Schnittpunkte mit einer Gerade konstanten Druckes. Man nennt diese Wellen Van-der-Waals-Schleifen, sie sind unphysikalisch (gleichzeitiger Anstieg von Druck und Volumen) und können nicht beobachtet werden. Vielmehr wird die Isotherme hier durch eine horizontale Linie ersetzt, wobei die linke und rechte eingeschlossene Fläche gleich groß

sein müssen (siehe Abb. 8). In diesem Bereich findet Verflüssigung statt. Die geforderte Flächengleichheit lässt sich durch energetische Überlegungen bei Kreisprozessen begründen.

Bei der kritischen Temperatur fallen Beginn und Ende der Verflüssigung zusammen, für größere Temperaturen gelten die Beziehungen eines idealen Gases.

In Abb. 8 ist klar ersichtlich dass im kritischen Punkt die Ableitungen  $\frac{\partial p}{\partial V}$  und  $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$  verschwinden müssen. Eingesetzt in (13) ergibt dies:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (14)$$

und

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (15)$$

Gemeinsam mit der Van der Waals Gleichung (12) sind das 3 Gleichungen, welche nach  $p_C$ ,  $V_C$  und  $T_C$  aufgelöst werden können (für 1 mol):

$$p_C = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (16)$$

$$V_C = 3b \quad (17)$$

$$T_C = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}, \quad (18)$$

oder umgeformt auf die Van-der-Waals-Konstanten

$$a = 3 p_C V_C^2 \quad (19)$$

$$b = \frac{1}{3} V_C. \quad (20)$$

*Es lassen sich also die Van-der-Waals-Konstanten aus einer genauen Bestimmung des kritischen Punktes berechnen.*

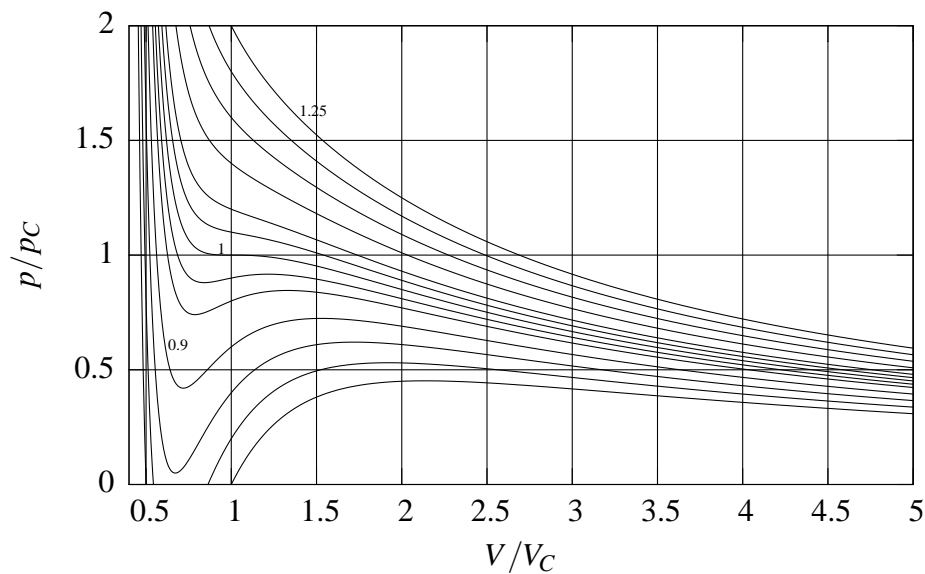


Abbildung 7: Nach (12) berechnete Van-der-Waals-Isothermen für Kohlendioxid. Es wurden jeweils die reduzierten Größen  $p/p_C$ ,  $V/V_C$  und  $T/T_C$  verwendet. Es sind  $p_C = 73.8$  bar,  $T_C = 304$  K,  $V_C = 127,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Durch kleine Zahlen ist im Diagramm  $T/T_C$  dargestellt.

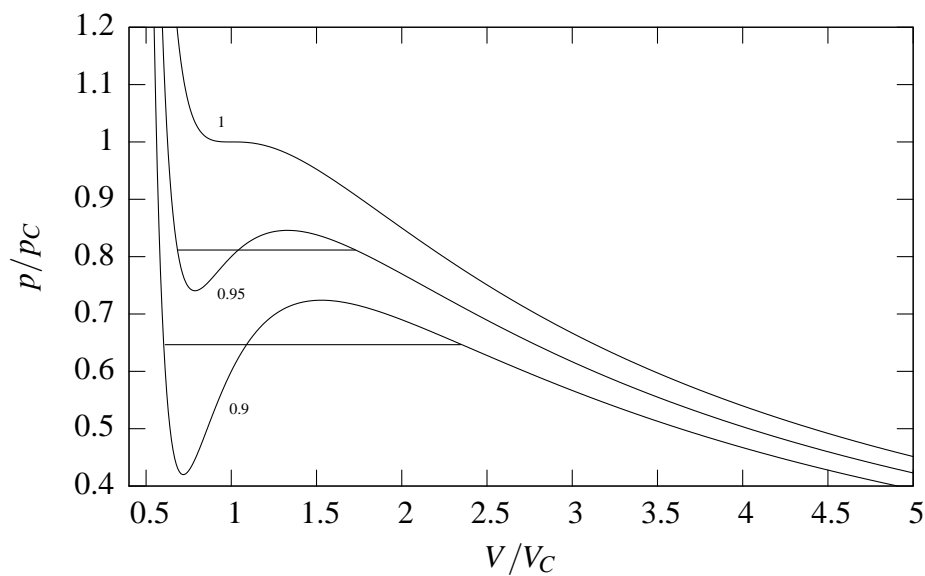


Abbildung 8: Zur Flächengleichheit bei Van-der-Waals-Isothermen

### **5.10 Opaleszenz**

Die Farbe des Gases ändert sich am kritischen Punkt. Das farblose Gas wird bei Annäherung an den kritischen Punkt zuerst fahlgelb, später bildet sich sogar eine rauchig-braune Farbe aus. Grund dafür sind kleine Änderungen in der Dichte des Gases, welche die blauen Lichtanteile stärker streuen als die roten .([5]).

## **A Beispieltabelle**

Tabelle 2: Beispieltabelle zum Eintragen der Messwerte beim Aufnahmen der Van-der-Waals Isothermen mit vorgeschlagenen Temperaturen  $T$  in Celsius, Kolbenpositionen und zugehörigen Volumina. Zusätzlich Spalten für Druck und Überdruck und vorgeschlagene Wartezeiten zur Einstellung des Gleichgewichts.

$T$	$s$ [mm]	$V$ [mm <sup>3</sup> ]	$p_u$	$p$	$t$ [min]	$T$	$s$ [mm]	$V$ [mm <sup>3</sup> ]	$p_u$	$p$	$t$ [min]
<b>25</b>	46	14444			1	<b>45</b>	46	14444			1
	42	13188			1		42	13188			1
	38	11932			1		38	11932			1
	34	10676			1		34	10676			1
	30	9420			1		30	9420			1
	26	8164			1		26	8164			1
	22	6908			1		22	6908			1
	18	5652			1		18	5652			1
	14	4396			1		14	4396			1
	10	3140			3		12	3768			3
	8	2512			3		10	3140			3
	6	1884			3		8	2512			3
	4	1256			3		6	1884			3
	3	942			5		5	1570			5
	2	628			5		4	1256			5
							3,5	1099			5
<b>35</b>	46	14444			1	<b>50</b>	46	14444			1
	42	13188			1		42	13188			1
	38	11932			1		38	11932			1
	34	10676			1		34	10676			1
	30	9420			1		30	9420			1
	26	8164			1		26	8164			1
	22	6908			1		22	6908			1
	18	5652			1		18	5652			1
	14	4396			1		14	4396			1
	10	3140			3		12	3768			3
	8	2512			3		10	3140			3
	6	1884			3		8	2512			3
	4	1256			3		7	2198			3
	3	942			5		6	1884			3
	2,5	785			5		5	1570			5
							4	1256			5

## Literatur

- [1] P.W. Atkins. *Kurzlehrbuch: Physikalische Chemie*. Spektrum, 1st edition, 1993.
- [2] Schaefer C. Bergmann L. *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band I*. deGruyter, 10th edition.
- [3] Hollemann-Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. deGruyter, 101st edition, 1995.
- [4] Henschke M. *Gebrauchsanweisung - Versuchsgerät kritischer Punkt (liegt am Laborplatz auf)*.
- [5] Wentorf R.H. Isotherms in the critical regions of carbon dioxide and sulfur hexafluoride. *J. Chem. Phys.*, 24(3), 1956.
- [6] Demtröder W. *Experimentalphysik I*. Springer, 4th edition.