

Beobachtung des Überganges zwischen flüssiger und gasförmiger Phase am kritischen Punkt

Versuchsziele

- Beobachtung der Auflösung der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas beim Heizen über die kritische Temperatur hinaus
- Beobachtung der Entstehung der Phasengrenze beim Abkühlen unter die kritische Temperatur
- Beobachtung der kritischen Opaleszenz

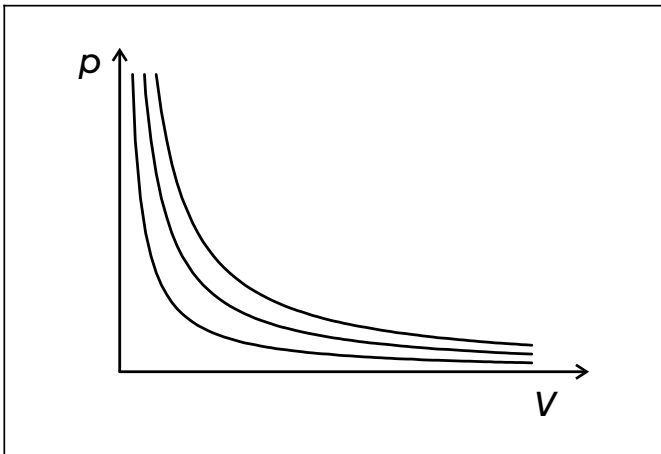
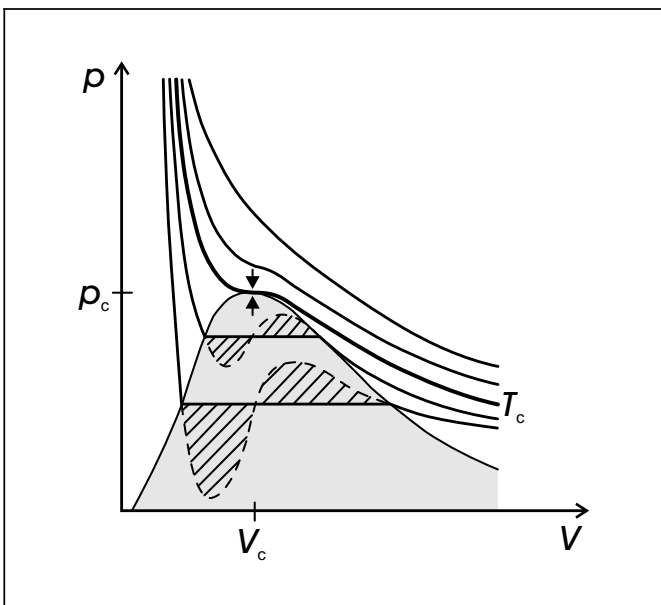


Fig. 1: pV -Diagramm mit den Isothermen eines idealen Gases

Fig. 2: pV -Diagramm mit den Isothermen einer realen Substanz. Im Bereich der grau unterlegten Fläche liegt ein Flüssigkeits-Dampf-Gemisch vor. Die Pfeilspitzen markieren den kritischen Punkt.



Grundlagen

Ein ideales Gas zeichnet sich 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 Wechselwirkung aufeinander ausüben. Wird ein ideales Gas bei konstanter Temperatur komprimiert, so steigt der Druck umgekehrt proportional zum Volumen (siehe Fig. 1). Den Zusammenhang von Druck p , Temperatur T und Molvolumen V eines idealen Gases beschreibt die Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$pV = RT \quad (I)$$

($R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$: Gaskonstante)

Die meisten realen Gase kommen den Eigenschaften des idealen Gases nahe, wenn sie weit genug von ihrem Kondensations- bzw. Verflüssigungspunkt entfernt sind, z.B. bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. In der Nähe des Kondensationspunktes, also bei hohem Druck p oder 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 näherungsweise durch die *van-der-Waals*-Zustandsgleichung

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

beschrieben. Die substanzabhängigen *van-der-Waals*-Konstanten a , b berücksichtigen hier die gegenseitige Anziehung der Gasteilchen und deren Eigenvolumen.

Fig. 2 zeigt Isothermen eines realen Gases in einem pV -Diagramm. Die Isotherme, in deren Wendepunkt eine waagerechte Tangente gelegt werden kann, hat eine besondere Bedeutung. Der Wendepunkt wird als kritischer Punkt bezeichnet, die zu diesem Punkt gehörenden Größen heißen kritischer Druck p_c , kritisches Molvolumen V_c und kritische Temperatur T_c . Oberhalb der kritischen Temperatur ist die Substanz bei allen Drücken gasförmig, und die Isothermen folgen der *van-der-Waals*-Gleichung, die sich dort der Zustandsgleichung für ideale Gase nähert. Die Substanz wird als Gas bezeichnet.

Geräte

1 Druckkammer zur kritischen Temperatur	371 401
1 Lampe, 6 V/30 W	450 51
1 Lampengehäuse	450 60
1 Asphärischer Kondensator	460 20
1 Transformator, 6 V~, 12 V~, 30 VA	562 73
1 Kleine Optische Bank	460 43
1 Linse in Fassung, f = +100 mm	460 03
1 Umkehrprisma mit Halterung	461 11
4 Leybold-Muffen	301 01
1 Großer Stativfuß	300 01

als Heizung:

1 Umwälzthermostat 30 °C ... 100 °C	666768
2 Silikonschläuche, i. Ø 7 x 1,5 mm, 1m	667 194

oder

1 Dampferwickler 550 W/230 V	303 28
1 Silikonschlauch, i. Ø 7 x 1,5 mm, 1m	667 194
1 Becherglas 400 ml	664 104

zur Temperaturmessung:

1 Digitales Temperaturmeßgerät mit einem Anschluß	666 190
1 Temperaturfühler NiCr-Ni	666 193

oder

1 Thermometer, -10 bis 150 °C z.B.	382 33
--	--------

Unterhalb der kritischen Temperatur sind die Verhältnisse komplizierter. Bei genügend großem Volumen (in Fig. 2 rechts von der grau unterlegten Fläche) ist die Substanz gasförmig, sie wird als Dampf bezeichnet. Bei sehr kleinem Volumen (links von der grau unterlegten Fläche) ist die Substanz flüssig und nahezu inkompressibel. Im Bereich der grau unterlegten Fläche liegt ein

Sicherheitshinweise

Die Druckkammer zur kritischen Temperatur steht unter hohem Druck (mindestens 20 bar).

- Sicherheitshinweise der Gebrauchsanweisung beachten.
- Verschlußschrauben auf keinen Fall lösen.

Die zur Abdichtung der Scheiben verwendeten Dichtungen wirken im Fall extremer Überhitzung als Sicherheitsventil. Sie haben eine maximale Verwendungstemperatur von 100 °C.

- Zur Gewährleistung einer langer Lebensdauer der Dichtungen die Druckkammer möglichst nicht über 90 °C erhitzen.

Insbesondere bei Beheizung mit dem Dampferzeuger besteht an Druckkammer, Dampferzeuger, Schläuchen und Auffanggefäß Verbrennungs- bzw. Verbrühungsgefahr.

- Ggf. Sicherheitshinweise der Gebrauchsanweisung zum Dampferwickler (303 28) beachten.
- Heißes Versuchsgerät nicht berühren.

Flüssigkeits-Dampf-Gemisch vor, dessen Dampfanteil von links nach rechts zunimmt. Hier weicht die *van-der-Waals*-Gleichung von der Realität ab, denn durch Volumenänderung bei konstanter Temperatur wird nur der Dampfanteil des Gemisches, aber nicht dessen Druck verändert. Die gestrichelt eingezeichneten Kurventeile, die der *van-der-Waals*-Gleichung entsprechen, müssen durch horizontal verlaufende Geraden ersetzt werden. Diese geben den Dampfdruck an, bei dem Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht miteinander stehen. Da Flüssigkeit und Dampf unterschiedliche Dichten haben, sind sie in einem Schwerfeld voneinander getrennt. Die Dichte des Dampfes nimmt mit wachsender Temperatur zu, die der Flüssigkeit nimmt ab. Bei der kritischen Temperatur stimmen beide Dichten überein. Flüssigkeit und Dampf sind hier nicht mehr unterscheidbar, sondern vollständig miteinander vermischt.

In der Nähe des kritischen Punktes wird die Lichtstreuung im Inneren der Druckkammer besonders groß. Es handelt sich dabei um die sog. kritische Opaleszenz. Sie 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. Licht kürzerer Wellenlängen wird gestreut, während langwelliges Licht im Strahlengang verbleibt.

Mit der Druckkammer zur kritischen Temperatur lassen sich diese Verhaltensweisen demonstrieren. Zum Erwärmen wird der Mantel der Druckkammer mit warmem Wasser oder mit Wasserdampf durchströmt. Durch die beiden druckfesten Planglasscheiben ist es möglich, das Verhalten der eingefüllten Substanz im Kammerinneren beim Überschreiten der kritischen Temperatur T_c durch die Erwärmung und anschließend beim Abkühlen zu beobachten. Die Vorgänge können direkt in der Kammer oder in der Projektion auf einer Wand betrachtet werden.

In der Druckkammer befindet sich Schwefelhexafluorid SF_6 . Seine kritische Dichte – das ist der Kehrwert des kritischen Volumens – 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.

Für SF_6 sind die Werte der thermodynamischen Variablen im kritischen Punkt:

kritische Temperatur: $T_c = 318,7 \text{ K}$

kritischer Druck: $p_c = 37,6 \text{ bar}$

kritisches Molvolumen: $V_c = 200 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

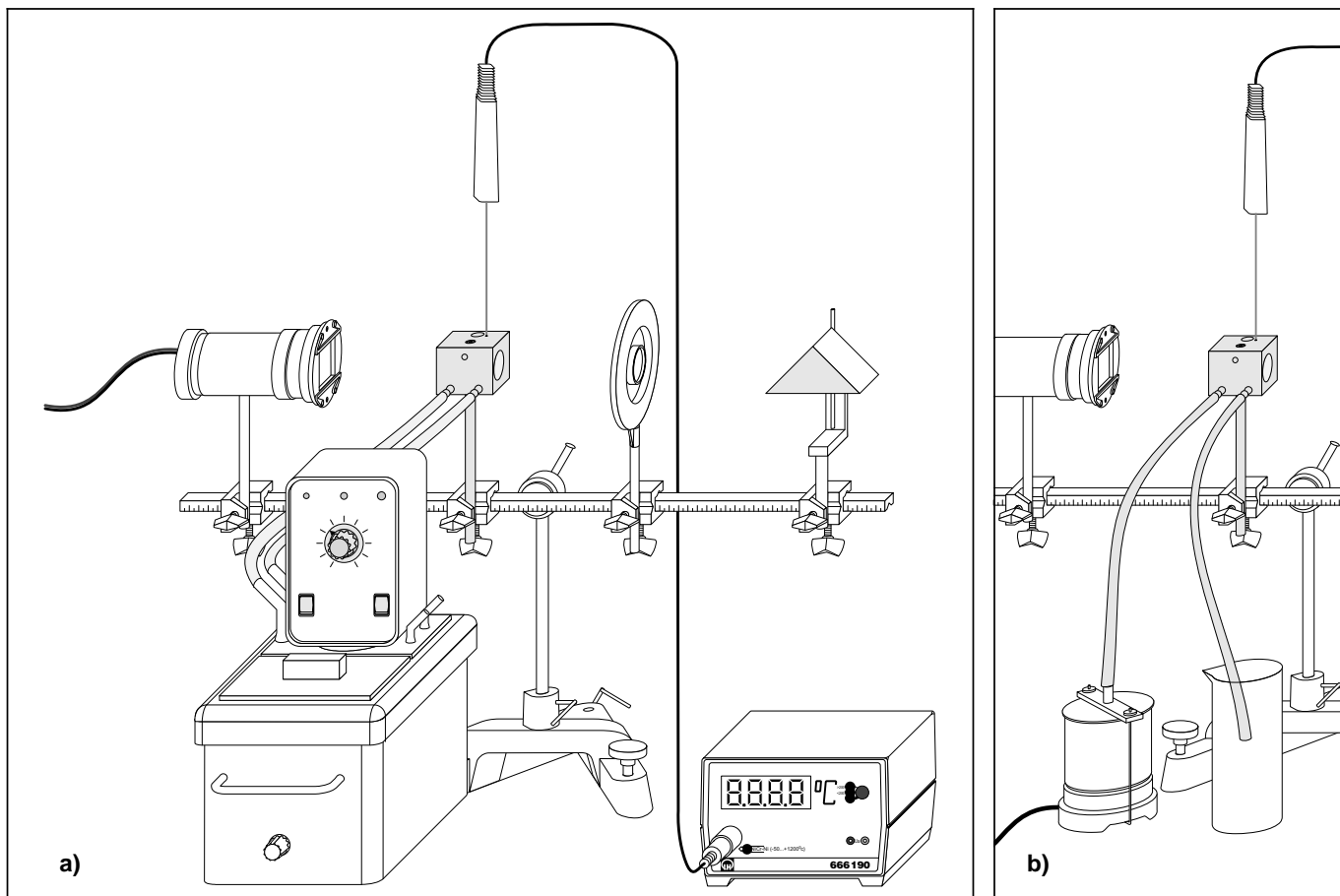
Aufbau

Der Versuchsaufbau ist in Fig. 3 dargestellt.

Hinweis zur Verwendung des Dampferwicklers:

Silikonschlauch in zwei 0,5 m lange Teile zerschneiden, um die Entstehung von Kondensat im Schlauch zu vermindern.

- Vor Anschluß der Silikonschläuche den Heizkanal der Druckkammer auf freien Durchlaß kontrollieren (durchblasen).
- Zur Verbesserung des Wärmekontaktes vor dem Einsetzen des Temperaturfühlers in die entsprechende Bohrung z.B. etwas Wasser geben.



- Asphärischen Kondensator am Lampengehäuse montieren.
- Aufbau gemäß Fig. 3 so vornehmen, daß Lampe, Planglas-scheiben der Druckkammer, Linse und Umkehrprisma in einer Achse sind.
- Anschluß der Schläuche vor jeder Inbetriebnahme auf festen Sitz überprüfen, damit heißer Wasserdampf oder Wasser nicht unkontrolliert entweichen und Schaden anrichten kann.
- Lampe am Transformator anschließen und Druckkammerinhalt gegen eine helle Fläche (z.B. ein an die Wand geheftetes weißes Blatt Papier) projizieren. Evtl. Aufbau nachjustieren.
- Durch Verschieben der Linse auf der Kleinen Optischen Bank den Flüssigkeitsmeniskus scharf abbilden.

Durchführung

Hinweise zur Verwendung des Dampfentwicklers:

Bei Erhitzung mit Wasserdampf steigt die Temperatur in der Druckkammer zur kritischen Temperatur sehr schnell und ist nur schwer zu kontrollieren. Das Wasser darf im Topf nicht so heftig sieden, daß Wasser und Dampf gemeinsam in den Heißkanal gedrückt werden.

Den Topf des Dampfentwicklers maximal 2 cm hoch mit Wasser füllen.

Den Dampfentwickler bei Siedebeginn des Wassers sofort ausschalten.

Das Schlauchende am Becherglas nicht in das Kondenswasser eintauchen lassen, um beim Abkühlen ein Ansaugen des kalten Kondenswassers und somit Beschädigung der Druckkammer durch Thermoschock zu vermeiden.

Fig. 3: Versuchsaufbau zur Beobachtung des kritischen Punktes:

- a) kompletter Aufbau mit dem Umwälzthermostaten zur Beheizung der Druckkammer. Die exakte Position der einzelnen Komponenten auf der Optischen Bank ist von der Entfernung der Projektionsfläche abhängig und läßt sich am einfachsten durch Verschieben der Linse finden.
- b) Ausschnitt aus dem Aufbau mit dem Dampfentwickler zur Beheizung der Druckkammer.

Die folgende Beschreibung bezieht sich auf die Verwendung des Umwälzthermostaten.

- Zur Beobachtung des Projektionsbildes den Raum abdunkeln.
- Umwälzthermostat einschalten und zunächst auf 40 °C einstellen.
- Ab etwa 40 °C die Solltemperatur am Umwälzthermostaten langsam erhöhen, um eine gleichmäßigere Erwärmung der Substanz zu gewährleisten und das Verschwinden der Phasengrenze deutlich beobachten zu können.
- Nach Überschreitung der kritischen Temperatur die Solltemperatur des Umwälzthermostaten unter die kritische Temperatur einstellen.
- Um die Einflüsse störender Temperaturgradienten über das Kammervolumen zu verringern, evtl. nach Unterschreitung der kritischen Temperatur die Solltemperatur erneut langsam erhöhen und Versuch wiederholen.

Meßbeispiel und Auswertung

Das Auftreten der nachfolgend beschriebenen Erscheinungen ist von der Geschwindigkeit, mit der die kritische Temperatur überschritten wird, abhängig. Die Effekte beim Heizen der Druckkammer treten bei Verwendung des Umwälzthermostaten auf, bei Verwendung des Dampfentwicklers ist die Reaktion heftiger und schneller vorüber.

Heizen:

Kurz nach Beginn der Erwärmung entstehen in der flüssigen Phase Schlieren. Danach beginnt die Flüssigkeit zu sieden, und Kondensat tropft von der oberen Wandung der Druckkammer. Schließlich ist auch in der gasförmigen Phase, insbesondere an der Grenzschicht, Schlierenbildung zu erkennen.

schen der flüssigen und der gasförmigen Phase beobachten. Danach wird das Bild wieder heller, da sich nun eine homogene Phase in der Kammer befindet. In der Druckkammer herrschen starke Turbulenzen mit Schlierenbildung, die bei weiterer Temperaturerhöhung etwas nachlassen. Sie sind auf einen Temperaturgradienten in der Druckkammer zurückzuführen.

Abkühlen:

Nach Abschalten der Heizung verschwinden die Schlieren zunächst nahezu, ihre Entstehung nimmt aber in der Nähe der kritischen Temperatur wieder zu. Am Gefäßboden läßt sich eine leichte Verdunklung durch Nebelbildung beobachten. Der gesamte Druckkammerinhalt erscheint zunehmend rot-braun (kritische Opaleszenz) und die Schlierenbildung nimmt weiter zu. Dann wird es im Inneren der Druckkammer schlagartig dunkel, das Gas kondensiert und ein Anstieg des Flüssigkeitsstandes läßt sich beobachten. In der gasförmigen Phase befindet sich Nebel, der nach und nach kondensiert. Schließlich wird die gasförmige Phase klarer, die flüssige Phase siedet noch.

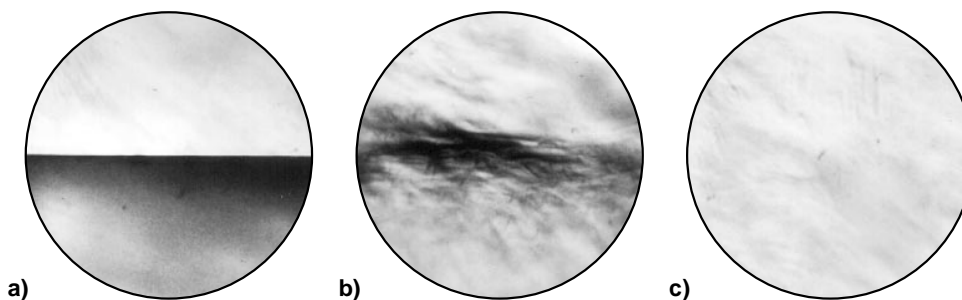


Fig. 4: Darstellungen des Druckkammerinhaltes:
a) unterhalb der kritischen Temperatur
b) bei der kritischen Temperatur (Auflösung der Phasengrenze)
c) oberhalb der kritischen Temperatur

Kurz vor Erreichen der kritischen Temperatur wird das Sieden so heftig, daß die durch die Gasblasen inhomogene Flüssigkeit das Licht diffus streut. Damit wird das projizierte Bild der flüssigen Phase dunkler. Die Schlierenbildung wird stärker, und zwar zunächst in der gasförmigen Phase dicht über der Grenzschicht, dann in der gesamten gasförmigen Phase und schließlich auch in der noch flüssigen Phase.

Bei langsamer Überschreitung der kritischen Temperatur wird die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas unruhig, breiter und löst sich dann ganz auf. Die flüssige Phase erscheint kurz vor Auflösung der Grenzschicht etwas braun. Im Projektionsbild läßt sich das Verschwinden der Phasengrenze zwi-

tische Opaleszenz) und die Schlierenbildung nimmt weiter zu. Dann wird es im Inneren der Druckkammer schlagartig dunkel, das Gas kondensiert und ein Anstieg des Flüssigkeitsstandes läßt sich beobachten. In der gasförmigen Phase befindet sich Nebel, der nach und nach kondensiert. Schließlich wird die gasförmige Phase klarer, die flüssige Phase siedet noch.

Erneutes Heizen:

Die Flüssigkeit siedet wieder stärker, dann erscheint die gasförmige Phase etwas gelb und die flüssige Phase rot-braun (kritische Opaleszenz). Die Phasengrenze wird breiter und löst sich dann ganz auf. Dicht über der kritischen Temperatur wird der gesamte Druckkammerinhalt einheitlich gelb-braun, einhergehend mit starker Schlierenbildung und heftigen Turbulenzen. Anschließend ist der Temperaturbereich, in dem die kritische Opaleszenz auftritt, überschritten und in der Druckkammer sind nur noch die durch die Turbulenzen verursachten Schlieren zu beobachten.