

## Reales Gas und kritischer Punkt

### QUANTITATIVE UNTERSUCHUNG EINES REALEN GASES UND DARSTELLUNG DES KRITISCHEN PUNKTES

- Beobachtung des flüssigen und gasförmigen Zustands von Schwefelhexafluorid.
- Aufnahme der Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm.
- Beobachtung der Abweichungen der realen Gase vom Zustand des idealen Gases.
- Darstellung des kritischen Punktes.
- Aufnahme der Druckkurve des gesättigten Dampfes.

UE2040300

01/18 JS/GH/UD

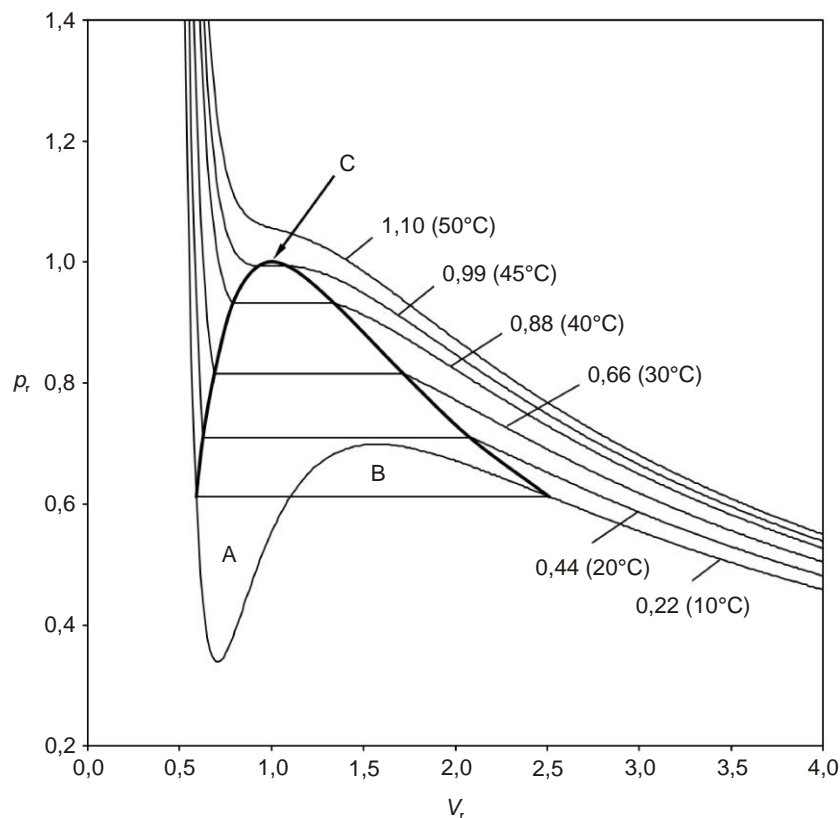


Fig. 1: Phasendiagramm nach Clapeyron, Isothermen berechnet aus der reduzierten Form der van der Waals-Gleichung (Werte in Klammern: stoffspezifische Temperaturen für Schwefelhexafluorid).

### ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

Der kritische Punkt eines realen Gases ist durch die kritische Temperatur  $T_C$ , den kritischen Druck  $p_C$  und die kritische Dichte  $\rho_C$  gekennzeichnet. Unterhalb der kritischen Temperatur ist die Substanz bei großem Volumen gasförmig und bei kleinem Volumen flüssig. Dazwischen liegt ein

Flüssigkeits-Gas-Gemisch vor, dessen Gasanteil bei der isothermen Zustandsänderung mit zunehmendem Volumen zunimmt, wobei der Druck des Gemisches konstant bleibt. Da Flüssigkeit und Dampf unterschiedliche Dichte haben, sind sie im Schwerfeld voneinander getrennt. Mit

**steigender Temperatur nimmt die Dichte der Flüssigkeit ab und die des Gases zu, bis beide Dichten den Wert der kritischen Dichte annehmen. Oberhalb der kritischen Temperatur findet keine Verflüssigung mehr statt. Jedoch folgt das Gas bei der isothermen Zustandsänderung dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz erst deutlich oberhalb der kritischen Temperatur.**

Für ein ideales Gas gilt die ideale Gasgleichung:

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T .$$

- $p$ : Druck
- $V$ : Volumen
- $n$ : Stoffmenge
- $R = 8,314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ : universelle Gaskonstante
- $T$ : absolute Temperatur

Das Verhalten realer Gase wird in guter Näherung durch die van-der-Waals-Gleichung beschrieben:

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

- $a$ : Kohäsionsdruck (Binnendruck)
- $b$ : Kovolumen

Der Kohäsionsdruck berücksichtigt explizit die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Gasmolekülen, das Kovolumen die endliche Ausdehnung der Gasmoleküle.

Die Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm genügen also folgender Gleichung:

$$(3) \quad p(V) = \frac{R \cdot T}{(V/n) - b} - \frac{a}{(V/n)^2} .$$

Da die kritische Isotherme einen Sattelpunkt ausbildet (Fig. 1), gilt:

$$(4) \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{crit}} = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{d^2 p}{dV^2} \right|_{\text{crit}} = 0 .$$

Daraus ergeben sich Kohäsionsdruck und Kovolumen zu:

$$(5) \quad a = \frac{3 \cdot V_{\text{crit}} \cdot p_{\text{crit}}}{n^2} \quad \text{und} \quad b = \frac{V_{\text{crit}}}{3 \cdot n} .$$

Einsetzen in Gl. (3) und Einführung der reduzierten Größen

$$(6) \quad p_r = \frac{p}{p_{\text{crit}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{crit}}} \quad \text{und} \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

ergibt die reduzierte Form der van-der-Waals-Gleichung

$$(7) \quad \left( p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3 \cdot V_r - 1) = 8 \cdot T_r ,$$

die stoffunabhängig ist. Die Isothermen genügen in der reduzierten Darstellung der Gleichung

$$(8) \quad p_r(V_r) = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} .$$

Sie weisen in der graphischen Darstellung als Clapeyron-Diagramm (Fig. 1) unterhalb der kritischen Temperatur ein Minimum und ein Maximum auf. Tatsächlich bleibt bei einer isothermen Kompression der Druck ab einem bestimmten Wert aber konstant, selbst wenn das Volumen weiter verkleinert wird, und die Isothermen verlaufen gleichermaßen isobar (horizontale Geraden in Fig. 1). Entlang der horizontalen Geraden findet die

Kondensation des Gases zur Flüssigkeit statt. Als Randbedingung für die Lage der horizontalen Geraden wird die Gleichheit der beiden Flächen A und B gefordert. Die Einhüllende der horizontalen Geraden wird Binodale genannt und markiert das zweiphasige Gebiet, in dem Gas und Flüssigkeit koexistieren.

Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) eignet sich besonders gut für Untersuchungen der Eigenschaften realer Gase, da seine kritische Temperatur ( $T_c = 318,6 \text{ K}$ ) und sein kritischer Druck ( $p_c = 37,6 \text{ bar}$ ) vergleichsweise niedrig sind. Es ist zudem ungiftig und kann bedenkenlos im Unterricht und im Praktikum verwendet werden.

Die Apparatur zur Untersuchung des kritischen Punktes besteht aus einer durchsichtigen Messzelle in besonders dichter und druckfester Ausführung. Das Volumen in der Messzelle wird durch Drehung eines fein dosierbaren Handrades verändert, wobei die Volumenänderung mit einer Genauigkeit von 1/1000 des Maximalvolumens abgelesen werden kann. Der Druckaufbau erfolgt durch ein Hydrauliksystem mit Rizinusöl in einer für medizinische Anwendungen zugelassenen Qualität. Messzelle und Hydrauliksystem sind durch eine konische Gummidichtung getrennt, die sich bei einer Volumenänderung einrollt. Durch diese Konstruktion ist die Druckdifferenz zwischen Messzelle und Ölraum praktisch vernachlässigbar. Ein Manometer misst daher anstelle des Gasdruckes den Öldruck, ohne ein Totvolumen im Gasraum zu beanspruchen. Die Messzelle ist von einer transparenten Wasserkammer umhüllt. Über eine Thermostateinrichtung (Wasserbad) kann während des Versuchs eine konstante Temperatur mit hoher Genauigkeit eingestellt werden, wobei die Temperatur über ein Digitalthermometer abgelesen und kontrolliert werden kann.

Bei der Beobachtung der Übergänge von der gasförmigen in die flüssige Phase und umgekehrt kann Dank dem minimalen Totvolumen sowohl die Entstehung des ersten Flüssigkeitstropfens wie auch das Verschwinden der letzten Gasblase beobachtet werden.

## GERÄTELISTE

1	Kritischer-Punkt-Apparatur	1002670 (U104001)
1	Bad-/Umwälzthermostat @230V	1008654 (U144002-230)
oder		
1	Bad-/Umwälzthermostat @115V	1008653 (U144002-115)
1	Digital-Sekunden--Taschenthermometer	1002803 (U11853)
1	Tauchfühler NiCr-Ni Typ K -65–550°C	1002804 (U11854)
2	Silikonschlauch, 6 mm	1002622 (U10146)

*Zusätzlich erforderlich:*

Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ )

Kühlerschutzmittel (z.B. Glysantin® G 30 der Fa. BASF) zur Herstellung des Temperiermediums

Kompressor oder Fahrradluftpumpe und Fahrradventil für die Volumenkalibrierung

## SICHERHEITSHINWEIS

Vor Inbetriebnahme und Bedienung der Kritische-Punkt-Apparatur unbedingt die Sicherheitshinweise in Abschnitt 2 der Bedienungsanleitung der Apparatur genau durchlesen und befolgen.

## ALLGEMEINE HINWEISE

Die Kritische-Punkt-Apparatur ist bei Auslieferung mit Hydrauliköl, jedoch nicht mit Testgas gefüllt.

Vor der Befüllung mit Testgas sollte eine Volumenkalibrierung mit Luft als idealem Gas durchgeführt werden. Volumenkalibrierung und Befüllung mit Testgas werden in dieser Experimentieranleitung unter „Durchführung“ beschrieben.

Hinweise zur Einlagerung bei längeren Pausen gibt Abschnitt 9 der Bedienungsanleitung der Kritische-Punkt-Apparatur.

Wegen der unvermeidlichen Diffusion des Testgases durch die Hutmichtung ist nach längeren Standzeiten und vor einer geplanten testgasfreien Einlagerung der Apparatur das Hydrauliköl entsprechend Abschnitt 10 der Bedienungsanleitung zu entgasen.

Die Gewindebuchse im Bügel muss regelmäßig gefettet und in größeren Abständen überprüft werden. Dies ist in Abschnitt 11 der Bedienungsanleitung beschrieben.

Die in Abschnitt 12 der Bedienungsanleitung beschriebenen Wartungsarbeiten sind erst dann erforderlich, wenn die Gummiteile durch Alterung in ihrer Funktion beeinträchtigt sind.

## AUFBAU

- Apparatur in zur Beobachtung der Messzelle gut geeigneter Höhe aufstellen und so ausrichten, dass das Sicherheitsventil nicht auf Personen oder zu schützende Gegenstände gerichtet ist.
- Silikonschläuche vom Ausfluss des Umwälzthermostaten zum Zufluss des Temperiermantels und vom Ausfluss des Temperiermantels zum Zufluss des Umwälzthermostaten anschließen.
- Temperiermedium aus 2 Volumenteilen Wasser und 1 Volumenteil Kühlerschutzmittel herstellen.
- Umwälzthermostat füllen.

## DURCHFÜHRUNG

### Nullpunktkalibrierung

Der Nullpunkt der Volumenskala muss durch eine Kalibrierung ermittelt werden.

Hierzu bedient man sich der Tatsache, dass sich Luft im Druckbereich von 1–50 bar und im Temperaturbereich von 270–340 K wie ein ideales Gas verhält (der Realgasfaktor weicht um weniger als 1% von 1 ab). Daher gilt bei konstanter Temperatur (z.B. bei Raumtemperatur) für zwei Kolbenwege  $s_0$  und  $s_1$  sowie die zugehörigen Drücke  $p_0$  und  $p_1$  der eingeschlossenen Luft

$$(9) \quad p_0 \cdot s_0 = p_1 \cdot s_1$$

Mit  $s_0 = s_1 + \Delta s$  ergibt sich nach Umstellung:

$$(10) \quad s_1 = \frac{p_0}{p_1 - p_0} \cdot \Delta s$$

Grobjustierung der Skalen:

- Regulierventil weit öffnen.
- Madenschraube der mitdrehenden Skala um eine halbe Umdrehung lösen (die Skala lässt sich jetzt auf der Gewindestange leicht verdrehen, ohne das Handrad zu bewegen; dem selbstständigen Verdrehen wirkt aber noch ein federndes Druckstück entgegen).
- Handrad bis zum merklichen Widerstand herausdrehen.
- Ohne das Handrad zu bewegen, mitdrehende Skala auf der Gewindestange verdrehen, bis die 0,0-Markierung oben ist und auf der feststehenden Skala ca. 48 mm angezeigt werden.
- Rändelschrauben der feststehenden Skala lösen und die Skala seitlich verschieben, bis der Strich bei 48 mm exakt über der Mittellinie der mitdrehenden Skala liegt (siehe Fig. 2).
- Rändelschrauben wieder anziehen; dabei darauf achten, dass die feste Skala nicht auf die mitdrehende Skala drückt.

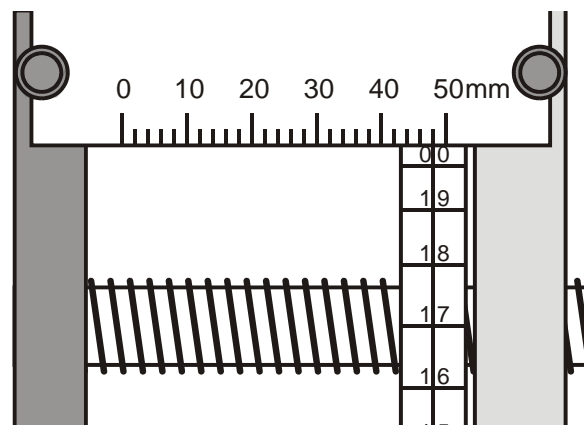


Fig. 2: Anzeige der Kolbenposition 48,0 mm

Nullpunktkorrektur:

- Regulierventil schließen (der Druck in der Messzelle entspricht jetzt dem Umgebungsdruck  $p_0 = 1$  bar; das Manometer zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit den Überdruck 0 bar an).

- Handrad hineindrehen, bis 15 bar Überdruck angezeigt werden (Absolutdruck  $p_1 = 16$  bar).
- Kolbenposition  $s_1$  ablesen und daraus den Verstellweg  $\Delta s = s_0 - s_1$  berechnen.
- Nullpunktkorrigierte Kolbenposition  $s_{1,korr}$  nach Gl. 10 berechnen.
- Mitdrehende Skala auf den korrigierten Wert einstellen.
- Handrad ggf. etwas herausdrehen und die mitdrehende Skala mit der Madenschraube fixieren.

Messbeispiel:

$p_0 = 1$  bar,  $p_1 = 16$  bar,  $p_1 - p_0 = 15$  bar  
 $s_0 = 48,0$  mm,  $s_1 = 3,5$  mm,  $\Delta s = 44,5$  mm  
 das ergibt  $s_{1,korr} = 2,97$  mm.

Die mitdrehende Skala ist daher so zu verstellen, dass anstelle von 3,50 mm nun 2,97 mm angezeigt wird.

**Hinweis:**

Nach dieser Nullpunktkalibrierung erhält man bereits qualitativ richtige Messwerte. Bezüglich  $T$  und  $p$  werden die Isothermen im zweiphasigen Bereich bis zum kritischen Punkt auch quantitativ richtig erfasst. Allerdings sind besonders im flüssigen Bereich die gemessenen Isothermen etwas zu weit gespreizt.

**Volumenkalibrierung mit Luft als idealem Gas**

Der genaue Zusammenhang zwischen dem Volumen in der Messzelle und der Skalenanzeige ist von der eingefüllten Ölmenge im Ölraum abhängig. Außerdem dehnt sich der Ölraum proportional zum Druck geringfügig aus, was auf die Rohrfeder im Manometer zurückzuführen ist. Zusätzlich dehnt sich Rizinusöl bei einer Temperaturerhöhung stärker aus als der Rest der Apparatur, wodurch der Druck mit zunehmender Temperatur leicht übermäßig ansteigt. All diese Effekte können nach einer entsprechenden Kalibrierung mit Luft als idealem Gas herausgerechnet werden.

Aus der idealen Gasgleichung (1) folgt:

$$(1) \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R.$$

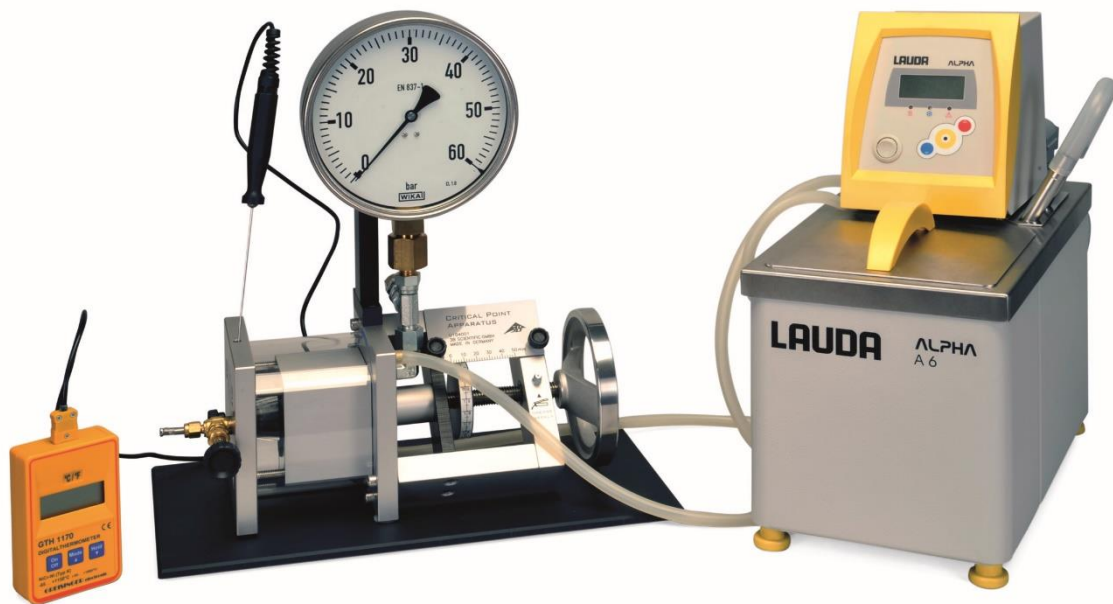


Fig. 3: Messanordnung.

Dabei lässt sich der Absolutdruck gemäß

$$(12) p = p_e + 1 \text{ bar}$$

aus dem abgelesenen Überdruck  $p_e$  berechnen. Für die absolute Temperatur gilt:

$$(13) T = \vartheta + \vartheta_0 \text{ mit } \vartheta_0 = 273,15^\circ\text{C}$$

Das Volumen berechnet sich gemäß

$$(14) V = A \cdot s$$

mit  $A = 3,14 \text{ cm}^2$  und der effektiven Kolbenposition

$$(15) s = s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta$$

$s_e$ : abgelesene Kolbenposition

$p$ : Absolutdruck

$\vartheta$ : Temperatur in  $^\circ\text{C}$

$s_0, \beta_p, \beta_\vartheta$ : freie Parameter

Einsetzen von Gl. (13), (14) und (15) in Gl. (11) ergibt:

$$(16) \frac{p \cdot (s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta) \cdot A}{\vartheta + \vartheta_0} - n \cdot R = 0.$$

Nimmt man eine Anzahl von  $N$  Messpunkten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken auf, so ist der Term

$$(17) Q = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\rho_i \cdot (s_{ei} + s_0 + \beta_p \cdot \rho_i - \beta_s \cdot \vartheta_i) \cdot A}{\vartheta_i + \vartheta_0} - n \cdot R \right)^2$$

zu berechnen, und die freien Parameter  $s_0$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_s$  und  $n$  sind so zu bestimmen, dass  $Q$  minimal wird.

- Kunststoffschlauch mit Innendurchmesser 3 mm auf den Gasanschlusssutzen 1/8" stecken.
- Regulierventil öffnen.
- Kolben mit dem Handrad z.B. bis zur Position 46,0 mm herausdrehen.
- Mit einem Kompressor oder einer Fahrrad-Luftpumpe einen Luft-Überdruck von ca. 3 – 8 bar in der Messzelle erzeugen.
- Regulierventil schließen.
- Zur Aufnahme einiger Messwerte das Volumen in der Messzelle oder die Temperatur am Thermostaten variieren, Einstellung des stationären Gleichgewichts abwarten und Druck ablesen.
- Mit einer geeigneten Anpassungssoftware die Parameter  $s_0$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_s$  und  $n$  so bestimmen, dass die Fehlerquadratsumme  $Q$  minimal wird (vgl. Gl. (17)).
- Falls gewünscht die mitdrehende Skala um den Wert  $s_0$  verdrehen, wodurch diese Korrektur herausfällt.

Mit den so bestimmten Parametern wird gemäß Gl. (15) aus der abgelesenen Kolbenposition  $s_e$  die effektive Kolbenposition  $s$  berechnet und daraus gemäß Gl. (14) das kalibrierte Messzellenvolumen.

**Befüllung mit Testgas**

Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ) ist ungiftig und für den Menschen vollkommen ungefährlich. Der MAK-Wert, bei dem Erstickungsgefahr durch Sauerstoffverdrängung droht, beträgt 1000 ppm. Das entspricht ca. 6 Messzellen-Füllungen pro 1 m<sup>3</sup> Luft.

Allerdings ist  $SF_6$  sehr umweltschädlich und weist einen 24.000-mal stärkeren Treibhauseffekt auf als  $CO_2$ . Daher sollten nicht größere Mengen in die Umwelt freigesetzt werden.

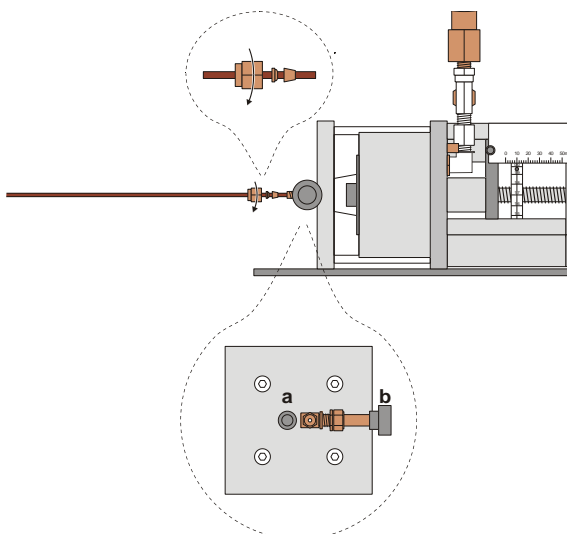


Fig. 4: Anschluss der festen Rohrleitung, (a) Spülventil, (b) Regulierventil.

Gemäß den Grundsätzen einer „guten Laborpraxis“ ist insbesondere bei regelmäßiger Nutzung der Kritische-Punkt-Apparatur der Gasanschluss (z.B. Gasflasche SH ILB und Regulierventil Y11 L215DLB180 der Fa. Airgas ([www.airgas.com](http://www.airgas.com))) über eine feste Rohrleitung (Außendurchmesser 1/8", ggf. Reduzierstücke verwenden z.B. von der Fa. Swagelok ([www.swagelok.com](http://www.swagelok.com))) zu empfehlen.

Eine Befüllung beginnt mit mehreren Spülvorgängen zum Herausspülen der Luft aus der Rohrleitung. Die Zahl der Spülvorgänge hängt ab von der Rohrleitungslänge (genauer vom Verhältnis Leitungsvolumen/ Messzellenvolumen). Vom Treibhausgas  $SF_6$  sollte dabei möglichst wenig in die Umwelt freigesetzt werden.

- Ggf. Schutz für Gasanschluss abziehen und Gasanschlusssutzen 1/8" durch Lösen der Überwurfmutter entfernen.
- Rohrleitung (ggf. mit Reduzierstücken) an die Gasarmatur anschließen.
- Mitgelieferte Rohrverschraubung beginnend mit der Überwurfmutter auf die Rohrleitung schieben (siehe Fig. 4, Reihenfolge und Ausrichtung wie mit dem Kabelbinder vorgegeben!).
- Rohrleitung in das Regulierventil stecken und die Überwurfmutter soweit festziehen, bis sich die Rohrleitung gerade nicht mehr mit den Fingern verschieben lässt.
- Regulierventil mit einem Maulschlüssel kontern und Überwurfmutter um weitere 270° festdrehen.

Nun ist die Verbindung gasdicht. Beim späteren Lösen der Überwurfmutter ist das Regulierventil ebenfalls mit einem Maulschlüssel zu kontern.

- Kolben mit Handrad auf Position 10 mm stellen.
- Regulierventil langsam öffnen und  $SF_6$  einströmen lassen, bis ca. 10 bar angezeigt werden.
- Regulierventil schließen.
- Spülventil wenig öffnen, bis die Druckanzeige auf fast 0 bar abgesunken ist.
- Spülventil schließen.
- Nach mindestens vier Spülvorgängen das Regulierventil öffnen, bis wiederum 10 bar angezeigt werden.
- Regulierventil schließen.
- Kolben mit Handrad auf z.B. 46 mm zurückdrehen.
- Regulierventil langsam öffnen und bei Erreichen von 10 bar wieder schließen.

Bei gelegentlicher Nutzung der Apparatur ist es günstiger, das Testgas aus einem MINICAN®-Gaskanister zu entnehmen (z.B. von der Fa. Westfalen ([www.westfalen-ag.de](http://www.westfalen-ag.de))). Der Gasanschluss einer MINICAN® ist ähnlich aufgebaut wie ein Ventil an einer handelsüblichen Sprühdose, d.h. es öffnet, wenn die MINICAN® direkt auf den Gasanschlusssutzen gedrückt wird.

Auch hier beginnt eine Befüllung mit mehreren Spülvorgängen zum Herausspülen der Luft.

- Ggf. Schutz für Gasanschluss abziehen
- Kolben mit Handrad auf Position 10 mm stellen.
- MINICAN® mit  $SF_6$  nach Entfernen der Schutzkappe an den Gasanschlusssutzen ansetzen (Fig. 5).
- MINICAN® anpressen, Regulierventil (b) langsam öffnen und  $SF_6$  einströmen lassen, bis ca. 10 bar angezeigt werden.
- Regulierventil schließen.

- Spülventil wenig öffnen, bis die Druckanzeige auf fast 0 bar abgesunken ist.
- Spülventil schließen.
- Nach mindestens vier Spülvorgängen MINICAN® anpressen, Regulierventil langsam öffnen und SF<sub>6</sub> einströmen lassen, bis ca. 10 bar angezeigt werden.
- Regulierventil schließen.
- Kolben mit Handrad auf z.B. 46 mm zurückdrehen.
- MINICAN® anpressen, Regulierventil langsam öffnen und bei Erreichen von 10 bar wieder schließen.

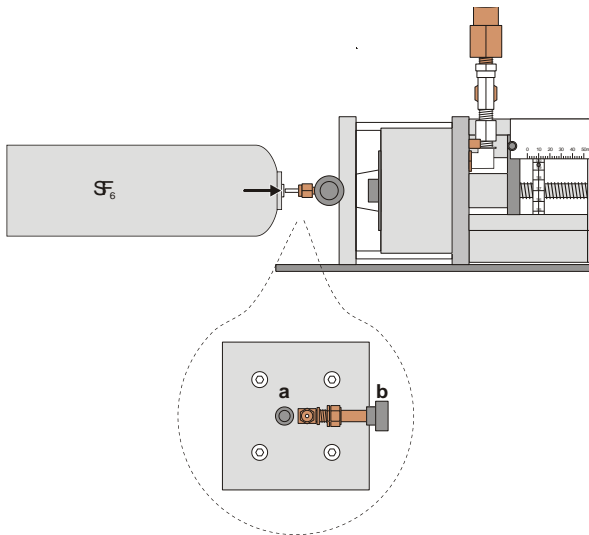


Fig. 5: Einfüllen des Testgases aus einem MINICAN®-Gaskanister, (a) Spülventil, (b) Regulierventil.

Die Gasfüllung kann einige Tage in der Messzelle verbleiben. Wenn keine Experimente durchgeführt werden, sollte der Kolben mit dem Handrad in eine möglichst druckarme Position - also z.B. auf 46 mm - zurückgedreht werden. Nach Möglichkeit sollte die Apparatur immer mit dem Temperiermedium gefüllt bleiben.

**Aufnahme der Isothermen**

Beim Phasenübergang von flüssig nach gasförmig ist die Phasengrenzfläche durch Dampfblasen, die überall in der Flüssigkeit entstehen, deutlich größer als im Fall des Phasenübergangs von gasförmig nach flüssig, bei dem die Phasengrenzfläche auf die Flüssigkeitsoberfläche begrenzt ist. Damit sich das Gleichgewicht bei jeder Aufnahme eines Messwerts so schnell wie möglich einstellt, empfiehlt sich deshalb folgendes Vorgehen (Fig. 6):

Wenn der Druck des SF<sub>6</sub> bei maximalem Volumen, d.h. bei vollständig herausgedrehtem Handrad bei 8 – 10 bar liegt, wird die Kolbenposition bis 10 mm von niedrigen zu hohen Drücken hin eingestellt, d.h. das Handrad wird hineingedreht.

Für kleine Volumen mit  $s_e < 10$  mm wird die Kolbenposition bis 10 mm von hohen zu niedrigen Drücken hin eingestellt, d.h. das Handrad wird herausgedreht.

Die Einstellung des Gleichgewichts dauert auf diese Weise ca. 1 - 5 min, wobei die Aufnahme der Messpunkte am Rand des zweiphasigen Gebietes die längste Zeit benötigt.

- Bei maximalem Volumen nacheinander die Temperaturen  $\vartheta = 10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  am Umwälzthermostat einstellen.

- Bei jeder Temperatur schrittweise das Volumen in der Messzelle bis zur Kolbenposition 10 mm verkleinern. Bei jeder Kolbenposition abwarten, bis ein stationäres Gleichgewicht erreicht ist und die Kolbenposition  $s_e$  sowie den Überdruck  $p_e$  ablesen und notieren.
- Anschließend bei möglichst kleinem Volumen beginnend das Volumen in der Messzelle schrittweise bis zur Kolbenposition 10 mm vergrößern. Bei jeder Kolbenposition abwarten, bis ein stationäres Gleichgewicht erreicht ist und Kolbenposition  $s_e$  sowie den Überdruck  $p_e$  ablesen und notieren.

Während der Messung den flüssigen und gasförmigen Zustand, den dynamischen Zustand beim Phasenübergang und die Ausbildung der Übergangspunkte bei verschiedenen Temperaturen beobachten.

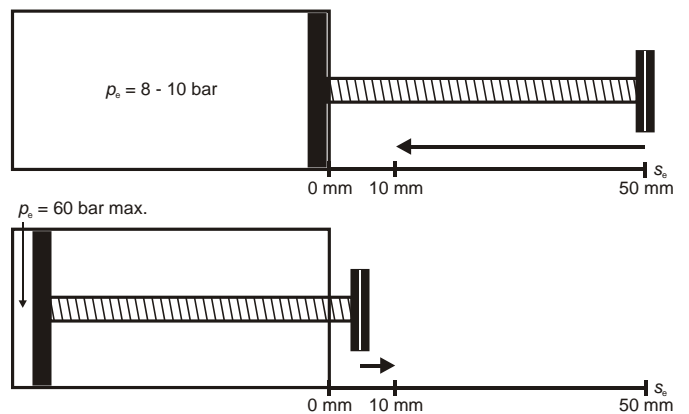


Fig. 6: Einstellen des Volumens in Abhängigkeit des Drucks.

**Bestimmung der Gasmasse**

- Ggf. die Rohrleitung entfernen und den Gasanschlusstutzen montieren.
- Das Handrad weit herausdrehen, z.B. auf 46 mm.
- Das Regulierventil wenig öffnen und das Gas über den Gasanschlusstutzen in eine Plastiktüte entlassen.
- Das Regulierventil schließen.
- Masse des ausgeblasenen Gases durch Wägung bestimmen, dabei das Leergewicht und den Luftauftrieb der Tüte beachten.
- Das Volumen der Messzelle verkleinern, bis der Druck in der Messzelle wieder den ursprünglichen Wert erreicht hat.
- Aus der Volumendifferenz vor und nach der Entleerung und dem noch vorhandenen Volumen in der Messzelle die ursprünglich vorhandene Gasmasse berechnen.

Alternativ kann die Gasmasse auch aus einem Abgleich mit Literaturwerten bestimmt werden (z.B. Clegg et al. in: Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 1. Teil, Springer-Verlag, Berlin, 1971).

## MESSBEISPIEL UND AUSWERTUNG

### Volumenkalibrierung mit Luft als idealem Gas

Die Minimierung der Größe  $Q$  in Gl. (17) ergibt mit den Messwerten aus Tab. 1 folgende Parameterwerte:

$$(18) \begin{aligned} s_0 &= 0,19 \text{ mm} \\ \beta_p &= 0,023 \text{ mm/bar} \\ \beta_\vartheta &= 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \\ n &= 0,00288 \text{ mol} \end{aligned}$$

#### Hinweis:

Die Parameter gelten für die hier verwendete Apparatur. Die Volumenkalibrierung ist für jede Apparatur gesondert durchzuführen und ggf. zu überprüfen.

### Bestimmung der Gasmasse

Gasmasse  $m$ : 1,05 g

Tab. 1: Messwerte zur Volumenkalibrierung.

$i$	$s_e$ / mm	$\vartheta$	$p$ / bar
1	40,0	20,0°C	6,6
2	20,0	20,0°C	12,4
3	10,0	20,0°C	23,3
4	5,0	20,0°C	41,8
5	3,5	20,0°C	53,9
6	5,0	20,0°C	41,8
7	5,0	10,0°C	38,9
8	5,0	30,0°C	45,3
9	5,0	40,0°C	49,0
10	5,0	50,0°C	53,5

### Aufnahme der Isothermen

- Die Absolutdrücke  $p$  aus den abgelesenen Überdrücken  $p_e$  und dem Umgebungsdruck  $p_0 = 1 \text{ bar}$  nach Gleichung (12) berechnen und in der Einheit MPa ( $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$ ) für jede eingestellte Temperatur in die Tab. 2 eintragen.
- Die Volumen  $V$  nach Gl. (14) mit den Parametern (18) berechnen, daraus die spezifischen Volumen  $v = V / m$  berechnen und in der Einheit ml / g ( $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml}$ ) für jede eingestellte Temperatur in die Tab. 2 eintragen.

### Darstellung der Isothermen im $p$ - $v$ -Diagramm (Diagramm nach Clapeyron)

- Die Absolutdrücke  $p$  gegen die spezifischen Volumen  $v$  für jede Temperatur  $\vartheta$  graphisch auftragen (Tab. 2, Fig. 7).
- Aus dem  $p$ - $v$ -Diagramm in Fig. 7 die Parameter des kritischen Punktes ablesen:

$$\vartheta_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$$

$$p_{\text{crit}} = 3,74 \text{ MPa}$$

$$\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$$

Die Werte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten  $\vartheta_{\text{crit}} = 45,5^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{crit}} = 3,76 \text{ MPa}$  und  $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$  für Schwefelhexafluorid überein.

Die Isothermen in Fig. 7 weichen bis zur kritischen Temperatur deutlich vom Hyperbelverlauf des idealen Gases ab und nähern sich oberhalb dem Hyperbelverlauf an. Das Schwefelhexafluorid verhält sich wie ein reales Gas, das selbst oberhalb der kritischen Temperatur den idealen Zustand noch nicht vollständig erreicht hat.

Die Abweichung vom Zustand des idealen Gases ist auch in einem Diagramm nach Amegat, d.h. der Darstellung der Isothermen im  $pV$ - $p$ -Diagramm, augenfällig.

Tab. 2: Aufnahme der Isothermen: Aus der effektiven Kolbenposition und der bestimmten Gasmasse berechnete spezifische Volumen sowie aus den abgelesenen Überdrücken berechnete Absolutdrücke.

$\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 40^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$	
$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa	$v$ ml / g	$p$ MPa
0,651	5,24	0,678	5,37	0,724	5,28	0,792	5,14	0,841	5,23	0,913	5,28
0,652	4,75	0,680	4,91	0,729	4,40	0,811	4,48	0,853	4,93	0,947	4,90
0,657	3,88	0,683	4,00	0,741	3,60	0,839	3,92	0,883	4,44	1,017	4,53
0,659	2,96	0,690	3,15	0,757	2,92	0,874	3,54	0,922	4,09	1,069	4,38
0,666	2,07	0,716	2,13	0,801	2,68	0,923	3,37	0,969	3,89	1,203	4,24
0,668	1,65	0,775	2,12	0,860	2,67	0,983	3,35	1,022	3,77	1,350	4,16
0,696	1,64	0,925	2,13	1,009	2,66	1,101	3,35	1,078	3,74	1,498	4,09
0,995	1,63	1,221	2,11	1,158	2,65	1,396	3,33	1,139	3,72	1,642	4,06
1,293	1,62	1,816	2,10	1,754	2,63	1,696	3,31	1,196	3,71	1,789	4,01
1,889	1,61	2,411	2,09	2,349	2,63	1,993	3,30	1,254	3,71	1,937	3,97
2,485	1,60	3,007	2,09	2,348	2,63	2,290	3,32	1,315	3,70	2,079	3,93
3,079	1,60	3,603	2,09	2,944	2,63	2,290	3,30	1,373	3,71	2,229	3,87
3,674	1,61	4,199	2,09	3,541	2,62	2,587	3,27	1,434	3,70	2,371	3,80
4,271	1,61	4,795	2,09	3,838	2,60	2,880	3,20	1,492	3,70	2,517	3,73
4,867	1,60	5,092	2,06	4,130	2,52	3,463	2,98	1,553	3,70	2,662	3,66
5,461	1,59	5,388	2,03	4,716	2,36	4,045	2,77	1,611	3,70	2,804	3,60
5,463	1,60	5,976	1,91	5,889	2,06	4,627	2,57	1,670	3,68	3,095	3,44
6,057	1,60	7,155	1,70	7,066	1,82	5,797	2,23	1,671	3,69	3,386	3,30
6,059	1,61	8,336	1,52	8,247	1,62	6,972	1,95	1,730	3,67	3,386	3,30
6,654	1,59	9,519	1,38	9,429	1,46	6,974	1,95	1,789	3,67	4,544	2,80
7,248	1,56	10,703	1,26	10,613	1,33	8,152	1,73	1,849	3,67	5,710	2,41
7,250	1,58	11,890	1,15	11,797	1,21	9,332	1,55	1,909	3,66	6,884	2,09
8,431	1,42	-	-	-	-	10,515	1,41	1,966	3,66	8,063	1,85
8,432	1,42	-	-	-	-	11,697	1,28	2,114	3,64	9,239	1,65
9,615	1,30	-	-	-	-	-	-	2,262	3,60	10,420	1,49
10,803	1,18	-	-	-	-	-	-	2,555	3,50	11,604	1,35
11,985	1,09	-	-	-	-	-	-	2,844	3,38	11,609	1,35
11,988	1,09	-	-	-	-	-	-	3,425	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,008	2,90	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,588	2,68	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	5,756	2,31	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	6,930	2,02	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	8,107	1,79	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	9,287	1,60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,467	1,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,651	1,32	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,660	1,32	-	-



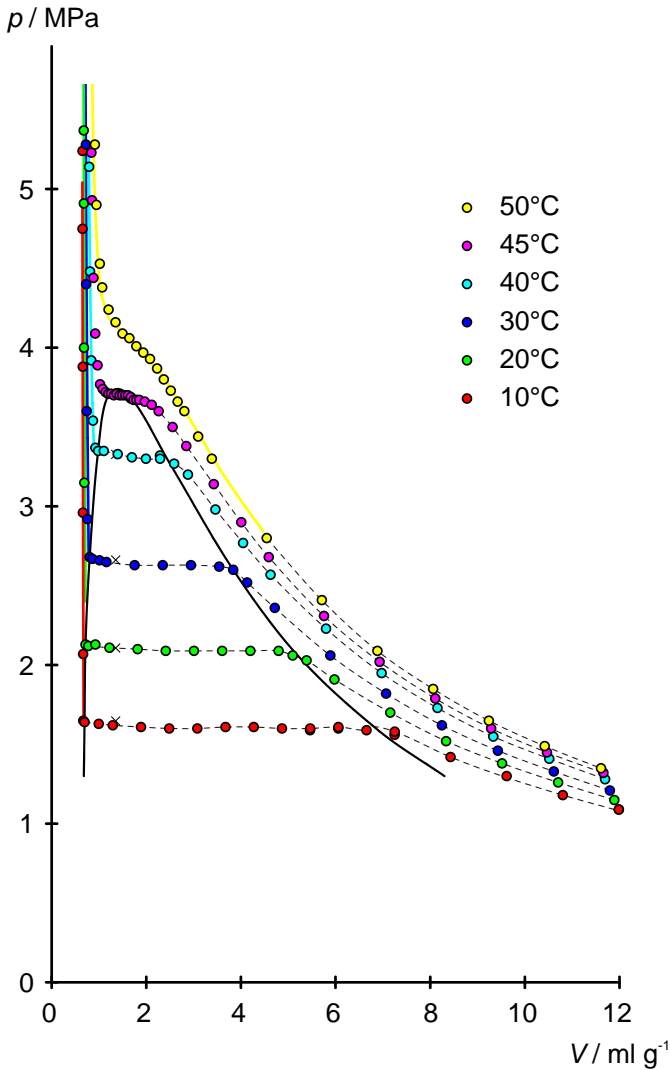


Fig. 7: *p*-*V*-Diagramm von Schwefelhexafluorid.

**Druckkurve des gesättigten Dampfes**

- Die absoluten Temperaturen *T* in Kelvin nach Gl. (3) aus den Temperaturen  $\vartheta$  in Grad Celsius berechnen. Die konstanten Absolutdrücke *p* innerhalb der in Fig. 7 eingezeichneten Binodalen ablesen und gegen die absolute Temperatur *T* graphisch auftragen (Fig. 8).

Die Messpunkte lassen sich durch die integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung sehr gut beschreiben (durchgezogene Linie in Fig. 8):

$$(19) \quad p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = p_0 \cdot e^{a \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

$\Delta H$ : molare Verdampfungswärme  
 $T_0$ : Temperatur beim Druck  $p_0$

Die molare Verdampfungswärme kann bestimmt werden durch Auftragen von  $\ln(p/p_0)$  gegen  $1/T_0 - 1/T$  und Anpassen einer Geraden (Fig. 9). In der Regel wird als Fixpunkt ( $T_0, p_0$ ) der Normalsiedepunkt angegeben, also die Siedetemperatur bei Normaldruck  $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$ . Da für  $\text{SF}_6$  der Normaldruck kleiner ist als der Druck am Tripelpunkt, gibt es keinen Normalsiedepunkt, sondern einen Normalsublimationspunkt.

Die Normalsublimationstemperatur von  $\text{SF}_6$  beträgt  $T_0 = 209,25 \text{ K}$  ( $\vartheta_0 = -63,9^\circ\text{C}$ ). Die molare Verdampfungswärme am Normalsublimationspunkt folgt aus der Geradensteigung *a*:

$$(20) \quad \Delta H = a \cdot R = 2136 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Der Wert weicht um ca. 20% vom Literaturwert  $\Delta H = 22 \text{ kJ/mol}$  ab (gemäß Datenblatt der Messer AG:  $153,20 \text{ kJ/kg} \cdot 146,05 \text{ g/mol} = 22,37 \text{ kJ/mol}$  bei  $-63,9^\circ\text{C}$ ), weil der gewählte Fixpunkt auf der Sublimationskurve liegt, zudem ist die molare Verdampfungswärme temperaturabhängig und nicht konstant wie bei der Anpassung vorausgesetzt.

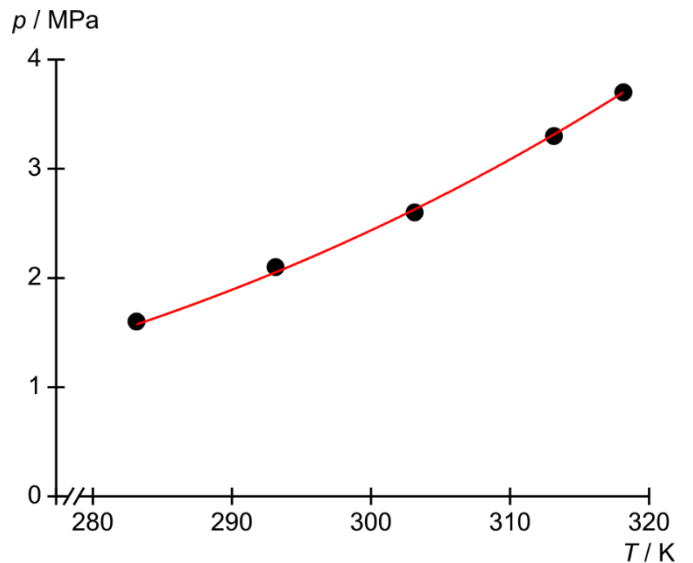


Fig. 8: Druckkurve des gesättigten Dampfes von Schwefelhexafluorid.

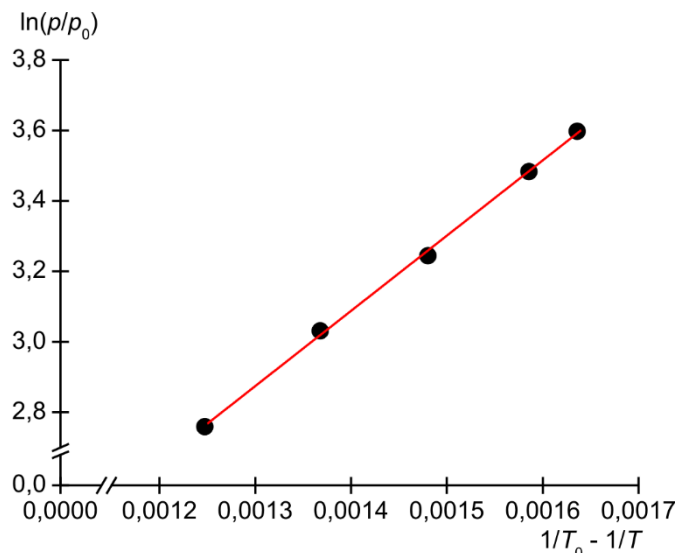


Fig. 9: Einfach logarithmische Auftragung der Messwerte zur Bestimmung der molaren Verdampfungswärme aus einer Geradenanpassung.