

# Kritisch

## Kritischer Punkt

Im ersten Teil dieses Versuchs werden Sie beobachten, wie ein Gas bei hohen Drücken zu einer Flüssigkeit umgewandelt wird. Verringert man den Druck schlagartig, so fängt diese Flüssigkeit an zu siedeln – es bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit. Oberhalb einer bestimmten Temperatur aber wird das Gas nicht mehr flüssig, auch wenn man den Druck erhöht. Diesen kritischen Punkt sollen Sie hier im Experiment bestimmen.

Im zweiten Versuchsteil werden Sie eine adiabatische Zustandsänderung untersuchen und den Adiabatenkoeffizienten von Luft bestimmen.

### Schriftliche VORbereitung:

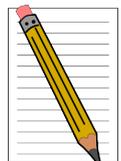
1. Informieren Sie sich ausführlich über Gasgesetze, Zustandsgrößen, Isothermen, Dampfdruckkurven und den kritischen Punkt.
2. Schreiben Sie sich Notizen über ihre Recherchen in ihr Praktikumsheft.
3. Wie kommt man auf Gleichung (5)? Leiten sie diese Gleichung her.

**Lit.:** z. B. [1]

4. In welchen Einheiten werden die in der idealen Gasgleichung  $pV = nRT$  auftretenden Größen gemessen? Welches Volumen beansprucht ein Mol eines idealen Gases bei Normaldruck und 293 K nach dieser Beziehung? Welche Masse hat so ungefähr ein Mol trockene Luft und welche Masse 1 Liter?
5. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik wird für ideale Gase oft in der Form

$$U = dQ - pdV \quad (1)$$

angegeben. Welche physikalische Aussage steckt hinter diesem Hauptsatz? Welche Bedeutungen haben der Term  $pdV$  und das negative Vorzeichen?



6. Wie definiert man die spez. Wärmekapazität, wie die molare? Für letztere liest man Werte  $\frac{3}{2}R$ ,  $\frac{5}{2}R$  oder  $\frac{7}{2}R$  bei zweiatomigen Molekülen wie  $O_2$ ,  $N_2$ . Wovon hängt dieser Wert ab? Ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  oder bei konstantem Volumen  $c_v$  größer und warum?
7. Kennen Sie Beispiele für adiabatische Zustandsänderungen? Was unterscheidet sie von den isothermen Zustandsänderungen? Wie unterscheiden sich die Adiabaten und die Isothermen in einem p-V Diagramm? Welche der Größen in Gl. (1) ändern sich bei diesen Prozessen jeweils nicht? Die adiabatische Zustandsänderung wird beschrieben durch:

$$pV^\kappa = \text{const.} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}. \quad (2)$$

8. Wenn Sie diese Fragen alle verstanden und beantwortet haben, können Sie sich vielleicht über den einfachen und schnellen Versuchsablauf freuen. Er wurde zuerst beschrieben von Rüchardt, Phys. Zeitschrift XXX, S.58, 1929.

Bilder zu diesem Versuch finden Sie hier: <http://www.iqo.uni-hannover.de/1291.html>

# 1 Grundlagen

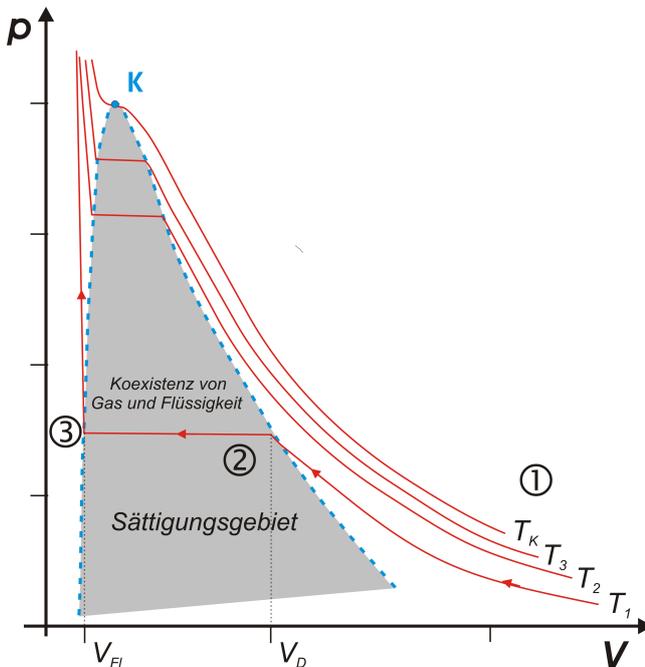
## 1.1 p-V-Diagramm (Isotherme)

Der Gleichgewichtszustand eines Gases lässt sich durch die 3 Zustandsgrößen Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Volumen  $V$  eindeutig beschreiben. Verkleinert man das Volumen bei konstanter Temperatur (Isothermen), so steigt der Druck für ein *ideales* Gas mit:

$$pV = nRt \quad (\text{ideale Gasgleichung}) \quad (3)$$

$n$ : Stoffmenge [mol]

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



Dies gilt näherungsweise auch für das reale Gas, das Sie hier untersuchen, allerdings nur im Bereich (1) (Abb. 1). Bei großem Volumen und geringem Druck ist der Abstand der Moleküle hier so groß, dass sie keine Wechselwirkungskräfte aufeinander ausüben. Das ändert sich drastisch im Bereich (2): Der Abstand wird bei dem kleineren Volumen für einen Teil der Moleküle hier so gering, dass die Wechselwirkungskräfte wirksam werden. Die Kraft reicht aus, die Moleküle trotz ihrer thermischen Bewegung aneinander zu binden: Das Gas fängt an, flüssig zu werden. Verringert man das Volumen weiter, so wird der Flüssigkeitsanteil immer größer, der Druck bleibt dabei konstant. Bei (3) (Abb. 1) ist schließlich alles Gas flüssig geworden. Die p-V-Kurve steigt steil an, die Flüssigkeit lässt sich nur wenig komprimieren.

**Abbildung 1:** Isothermen eines realen Gases  $T_1 < T_2 < T_3 < T_K$  (kritische Temperatur).

Solche *realen* Gase werden durch die

$$\left(p + \frac{a^*}{V^2}\right)(V - b^*) = nRT \quad (\text{van-der-Waals-Gleichung}) \quad (4)$$

$a^*, b^*$ : von der Stoffmenge abhängig

beschrieben. Sie berücksichtigt die anziehenden Molekularkräfte mit einer Druckkorrektur und das Eigenvolumen der Moleküle mit einer Volumenkorrektur. Aus der Abb. 1 ersieht man, dass die Koexistenz von Gas und Flüssigkeit nur unterhalb der kritischen Temperatur  $T_K$  in dem markierten Sättigungsgebiet möglich ist. Oberhalb der kritischen Temperatur kann man ein Gas nicht mehr verflüssigen.

Für diese Erkenntnis hat van der Waals 1910 den Nobelpreis erhalten. Man hatte jahrelang vorher vergeblich versucht, Wasserstoff und Helium durch hohe Drücke zu verflüssigen, ohne sie zuvor hinreichend abzukühlen. Erst durch seine Untersuchungen hat man entdeckt, dass die kritische Temperatur von Helium  $T_K = -268 \text{ °C}$  extrem niedrig ist. Nur unterhalb dieser Temperatur wird auch Helium flüssig.

### 1.2 p-T-Diagramm (Phasendiagramm)

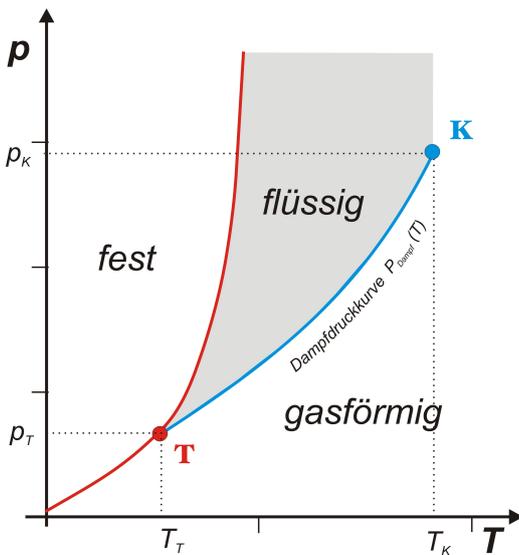


Abbildung 2: p-T-Diagramm

In diesem Diagramm erkennt man leicht die Aggregatzustände in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Typisch ist die Aufteilung in 3 Bereiche: feste, flüssige und gasförmige Phase, die durch die jeweiligen Gleichgewichtskurven getrennt sind. Nur im Tripelpunkt  $T$  können alle drei Phasen gleichzeitig existieren. Man benutzt diesen eindeutigen Punkt um die Einheit für die Temperatur festzulegen:

1 Kelvin ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.

Auf der Dampfdruckkurve existieren die flüssige und die gasförmige Phase gleichzeitig (in Abb. 1 Sättigungsgebiet). Diese Kurve endet abrupt im kritischen Punkt  $K$ .

### 1.3 Verdampfungswärme

Der Übergang gasförmig-flüssig oder umgekehrt ist nur mit Energiezufuhr oder Energieabgabe möglich. Um eine Flüssigkeit zu verdampfen, muss man ihr die Verdampfungswärme  $Q$  zuführen. Sie berechnet sich aus:

$$Q = \frac{dP}{dT} (V_D - V_{Fl}) T \quad [J] \quad (5)$$

$\frac{dP}{dT}$ : Anstieg der Dampfdruckkurve  
 $V_D$ : Volumen es Dampfes [m<sup>3</sup>] (s. Abb. 1 für  $T_1$ )  
 $V_{Fl}$ : Volumen der Flüssigkeit [m<sup>3</sup>]  
 $T$ : Temperatur [K]

## 2 Versuchsaufbau kritischer Punkt

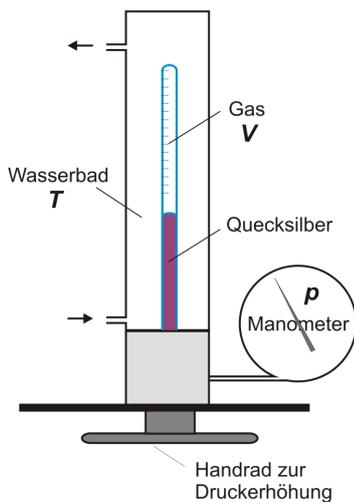


Abbildung 3: Versuchsaufbau: Kritischer Punkt

Das zu untersuchende Gas wird in einem geschlossenen Glasrohr, das sich in einem Wasserbad befindet, isotherm komprimiert. Die Temperatur des Wasserbades wird über einen externen Kreislauf geregelt. Druck bzw. Volumen des Gases werden mit einem Handrad, das Quecksilber in das Glasrohr hineindrückt, eingestellt. Die 3 Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$ ,  $T$  lassen sich direkt ablesen. Der Wasserkreislauf muss eingeschaltet werden, bevor man das Gas unter Druck setzt.

Niemals den Druck über 50 bar erhöhen. Explosionsgefahr!

### 3 Durchführung

- (M1) Warten Sie bitte mit der Versuchsdurchführung, bis Ihnen Ihr Assistent den Wasserkreislauf und die Temperaturregelung erklärt hat.
- (M2) Messen Sie mit den am Arbeitsplatz angegebenen Werten für die Temperatur jeweils  $p$ ,  $V$  und  $T$ . Der Versuch ist etwas langwierig: Es dauert einige Zeit, bis die eingestellte Temperatur im Wasserbad erreicht wird. Messen Sie erst, wenn die Temperatur über mindestens 3 Minuten konstant bleibt.
- (M3) Nach Beendigung der Messreihe das Quecksilber *nur* bis zur Einteilung  $4 \text{ cm}^3$  absenken, auf keinen Fall tiefer!

### 4 Auswertung

- (A1) Stellen Sie Ihre Messwerte in einem  $p$ - $V$ -Diagramm dar, mit der Temperatur als Parameter (Isothermen). Die Auswertung gelingt Ihnen besser, wenn Sie Ihre Messwerte nahe dem kritischen Punkt graphisch vergrößert darstellen – wie in Abb. 5.
- (A2) Zeichnen Sie das Sättigungsgebiet ein und bestimmen Sie den kritischen Punkt  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ .
- (A3) Zeichnen Sie für das Sättigungsgebiet das  $p$ - $T$ -Diagramm (Dampfdruckkurve).
- (A4) Aus den beiden Diagrammen lässt sich die Verdampfungswärme bestimmen:
- Ermitteln Sie  $dp/dT$  aus Ihrem  $p$ - $T$ -Diagramm für die am Arbeitsplatz angegebene Temperatur  $T$ .
  - Ermitteln Sie  $V_D - V_{Fl}$  aus den Knickstellen der entsprechenden Isotherme im  $p$ - $V$ -Diagramm.
  - Berechnen Sie daraus die Verdampfungswärme  $Q$  nach Gl. (5) für das eingeschlossene Gas.
- (A5) Der Wert  $Q$  hängt leider noch von der Stoffmenge ab. Errechnen Sie die Stoffmenge  $n$  näherungsweise mit Gl. (3) aus Ihrem ersten Messwert ( $V$  groß,  $p$  klein).
- (A6) Berechnen Sie die molare Verdampfungswärme  $Q_{\text{mol}}$  [J/mol].
- (A7) Bestimmen sie die van-der-Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  aus Ihren Werten für den kritischen Punkt.
- (A8) Zeichnen Sie die Isotherme nach Gl. (4) für die Temperatur  $T$  aus 6.4 (Arbeitsplatz) in Ihr Diagramm mit ein. Grenzen Sie die graphische Darstellung auf den interessierenden Bereich wie in Abb. 5 ein.

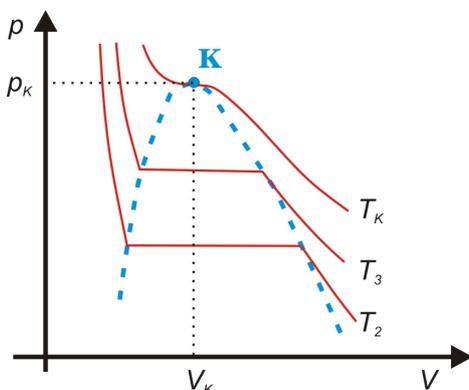


Abbildung 4:  $p$ - $V$ -Diagramm und kritischer Punkt

Zu (A7) und (A8):

Die van-der-Waals-Konstanten ergeben sich aus  $p_K$  und  $T_K$  aus (Lit: Begmann/Schäfer, Bd. 1; Demtröder, Bd. 1):

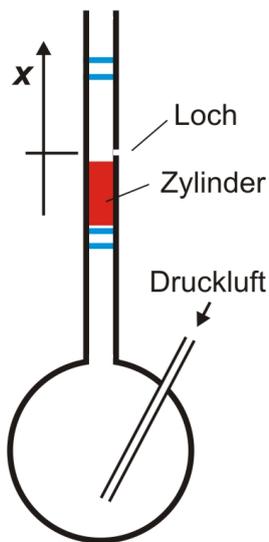
$$a = \frac{27R^2T_K^2}{64p_K} \quad b = \frac{RT_K}{8p_K}$$

Geben Sie  $a$  in [ $\text{Pa cm}^6/\text{mol}^2$ ] und  $b$  in [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] an und zeichnen Sie  $(p + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$ .

Für die Gase im Praktikum betragen die Literaturwerte der van-der-Waals-Konstanten:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2: \quad a &= 3,66 \cdot 10^{11} \text{ Pa cm}^6/\text{mol}^2 & b &= 43 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ \text{SF}_6: \quad a &= 7,86 \cdot 10^{11} \text{ Pa cm}^6/\text{mol}^2 & b &= 88 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ \text{C}_2\text{H}_6: \quad a &= 5,58 \cdot 10^{11} \text{ Pa cm}^6/\text{mol}^2 & b &= 65 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

## 5 Versuchsaufbau Adiabatenkoeffizient $\kappa$



**Abbildung 5:** Versuchsaufbau:  
Adiaba-  
tenkoeff-  
fizient  
 $\kappa$

Die Messanordnung besteht aus einem Glaskolben mit einem senkrecht stehenden Glasrohr. Eine kleine Aquariumpumpe erzeugt einen geringen Überdruck im Kolben. Auf halber Länge des Rohres ist ein kleines Loch gesägt. In der Halbperiode, in der sich der Zylinder unterhalb des Loches befindet, wird er vom Überdruck nach oben getrieben. In der nächsten Halbperiode, wenn sich der Zylinder oberhalb des Loches befindet, kommt es zu einem Druckausgleich und der Zylinder sackt nach unten durch. Dem Zylinder wird durch diese Selbststeuerung im Takt der Schwingung Energie zugeführt, und es wird eine ungedämpfte Schwingung erzeugt. Die Luft im Kolben wird dabei ständig adiabatisch expandiert und komprimiert.

- $A$ : Querschnitt des Rohres
- $V$ : Volumen des Glaskolbens
- $p$ : Druck in dem Glaskolben (näherungsweise Luftdruck)
- $m$ : Masse des Zylinders
- $x$ : Verschiebung des Zylinders

Für solche adiabatischen Prozesse gilt Gl. (2) und ihre Herleitung:

$$\frac{\Delta p}{p} = -\kappa \frac{\Delta V}{V} \quad (6)$$

Diese Gleichung gilt die zur Volumenänderung  $\Delta V = xA$  gehörige Druckänderung  $\Delta p$  an. Um die Bewegungsgleichung  $\vec{F} = m\vec{\ddot{x}}$  für dieses System aufzuschreiben, benötigen wir noch den Zusammenhang Kraft - Druck, also:

$$F = \Delta p A = -\kappa \frac{p}{VA} = -\kappa \frac{p}{V} A^2 x \quad (7)$$

und damit

$$m\ddot{x} + \kappa \frac{pA^2}{V} x = 0 \quad (8)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung ist eine Schwingung:

$$x = x_0 \cos\left(\frac{2\pi}{T} t\right) \quad T : \text{Schwingungsdauer} \quad (9)$$

unter der Adiabatenkoeffizient  $\kappa$  lässt sich aus

$$\kappa = \frac{4\pi^2 m V}{T^2 A^2 p} \quad (10)$$

bestimmen.

## 6 Messungen

Der Luftstrom muss so eingestellt werden, dass der Zylinder *symmetrisch* um das Ausströmloch schwingt. Mit etwas Geduld gelingt Ihnen das sicherlich.

- (M4) Messen Sie danach bitte beide 5mal 10 Schwingungsdauern  $T$ .
- (M5) Messen Sie Ihre eigene Reaktionszeit und bestimmen Sie daraus  $\Delta T$ : Lassen Sie eine Stoppuhr laufen und versuchen Sie zu einer fest vorgegebenen Zeit zu stoppen.
- (M6) Jede 10 Messungen,  $\Delta T =$  Mittelwert der Abweichungen.
- (M7) Notieren Sie den Luftdruck  $p$ .

## 7 Auswertung

- (A9) Berechnen Sie  $\kappa$  nach Gl. (10) mit  $V$ ,  $A$ ,  $m$  (am Arbeitsplatz) und der mittleren Schwingungsdauer  $T$ .
- (A10) Geben Sie den relativen Fehler für  $\kappa$  als Funktion von  $T$  und  $p$  an und den absoluten Größtfehler  $\Delta\kappa$ .
- (A11) Vergleichen Sie Ihren gemessenen Wert  $\kappa$  mit dem in der Literatur angegebenen Wert.
- (A12) Wie groß ist der folgende Fehler? Der Zylinder befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Druck  $p$  in dem Rezipienten

$$p = p_L + \frac{mg}{A}$$

## Literatur

- [1] Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme* <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-79295-6>

