

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS**1. Einführung**

Dieses Gerät ist für die Analyse der Verdichtungsfähigkeit und Verflüssigung eines Gases bestimmt. Es ermöglicht die Erreichung des Drucks und der kritischen Temperatur.

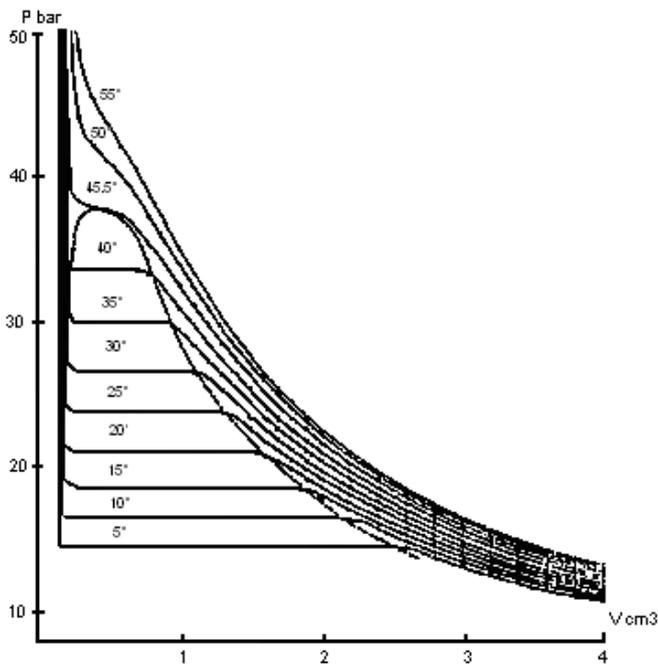
Im Rahmen praktischer Arbeiten wird es für den Aufbau des Netzes der Isotherme im Clapeyron-Netz genutzt.

Im Verlauf dieser Arbeiten wird die Verflüssigung des Gases gezeigt und die Entwicklung der jeweiligen Volumen Flüssigkeit-Gas oberhalb des kritischen Punkts überwacht, indem das klassische Experiment der Umgehung des kritischen Punkts durchgeführt wird.

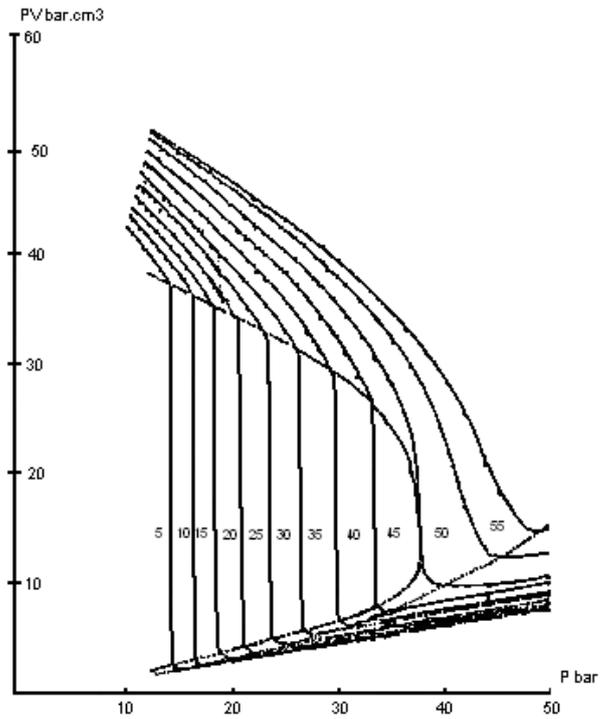
Experimentelle Ergebnisse:

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS - Bestell-Nr. 100.6035

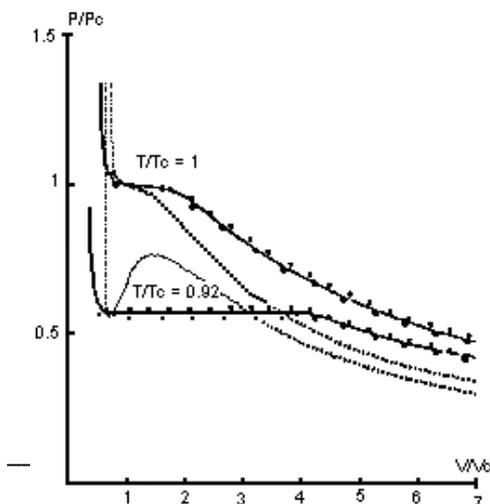
CLAPEYRON-Diagramm:



AMAGAT-Diagramm:



Gesetz der entsprechenden Zustände



2. Beschreibung des Geräts (vgl. Abb. 1)

Es umfasst einen widerstandsfähigen Probekörper aus dickem Glas, in dem die zu analysierende Flüssigkeit komprimiert wird.

Er wird auf einer Druckkammer aus Edelstahl befestigt.

Die Kammer beinhaltet Quecksilber und ihr Boden wird mit einer verformbaren Membran geschlossen, die eine einwandfreie Dichtigkeit gewährleistet.

Ein Druckmesser mit einer großen Skala ermöglicht die Erfassung des Drucks in der Kammer.

Mit der Verformung der Membran verschiebt sich das Quecksilber, das in den Probekörper gedrückt wird und die Flüssigkeit verdichtet.

Zu dieser Verformung kommt es mit Hilfe des Kolbens, der mit einem mit einer Gewindeachse versehenen Rad betätigt wird, Der Kolbenkörper umfasst eine Kehle, die eine Dichtung aufnimmt, und ein Bohrloch im Zylinder ermöglicht die Herstellung eines Vakuums unter der verformbaren Membran.

Die Druckkammer nimmt einen Schiebersatz auf, der zur Herstellung des Vakuums im Gerät und zur Einführung der zu analysierenden Flüssigkeit verwendet wird, bei der es sich im Allgemeinen um Schwefelhexafluorid handelt.

Eine durchsichtige prismenförmige Wanne, mit der ein thermostatischer Mantel ausgebildet wird, wird um den Probekörper angeordnet. Sie nimmt Wasser auf, das die Beibehaltung einer bekannten Temperatur der Flüssigkeit ermöglicht.

Im Zusammenhang mit den qualitativen Anmerkungen ist es ausreichend, die Temperatur auszugleichen, indem warmes und kaltes Wasser in den Mantel gegeben wird.

Zur genauen Erfassung der Isotherme ist es erforderlich, einen Wasserumlauf zu verwenden, der aus einem thermostatischen Bad stammt.

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS - Bestell-Nr. 100.6035

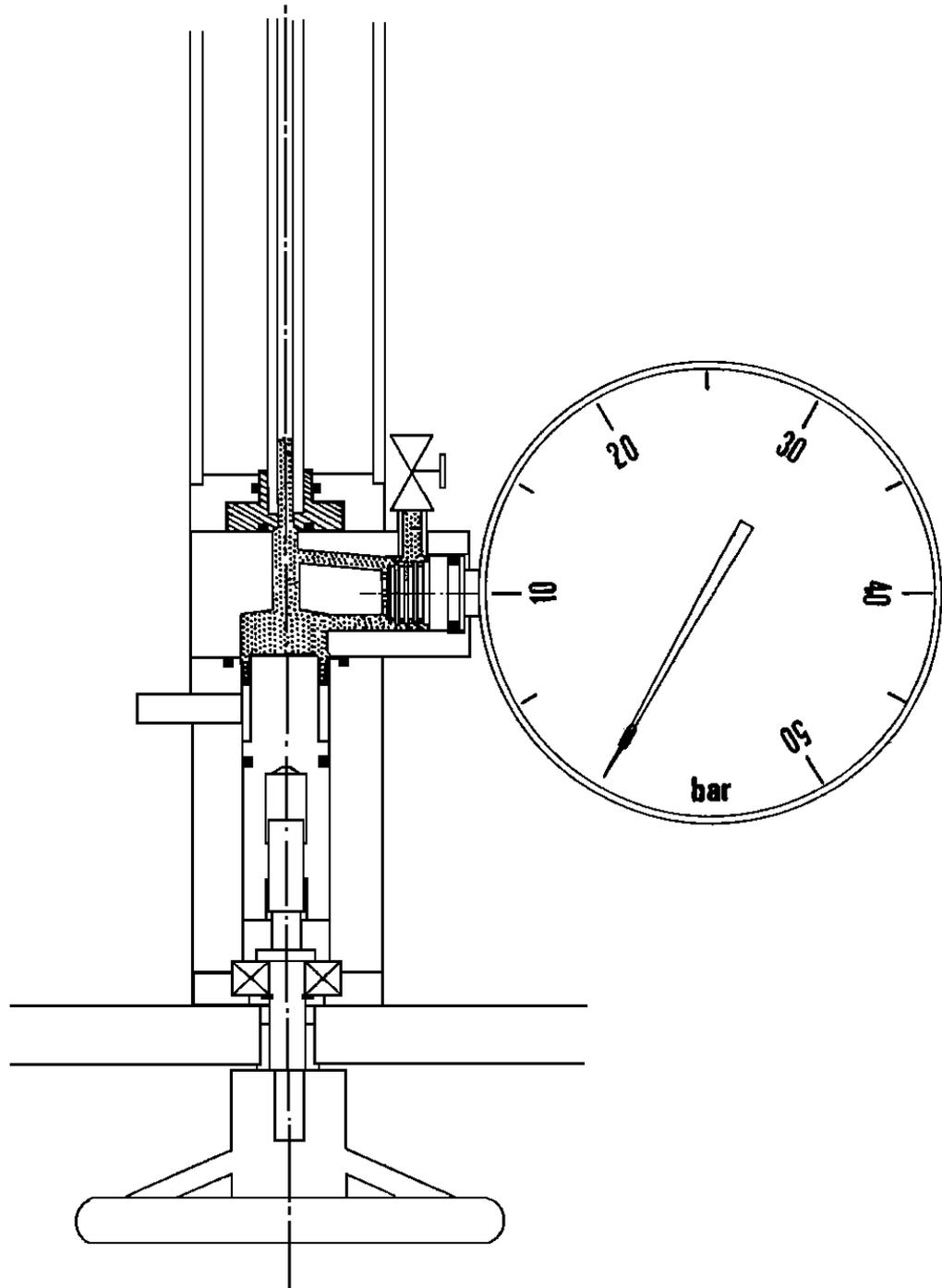


Abb. 1

3. Funktionssicherheit

Eine Vorprüfreihe hat deutlich gemacht, dass der Probekörper aus einem Spezialglas mit einem Berstdruck größer als 110 Bar besteht.

Alle gelieferten Probekörper werden bei einem Druck von 75 Bar und einer Temperatur von 60 °C getestet.

Da die Tests bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt werden, wird davon abgeraten, Wasser von einer Temperatur von mehr als 60 °C im Mantel umzuwälzen.

Andererseits beugen das geringe Volumen des Probekörpers und der mit Wasser gefüllte Mantel, der ihn umgibt, etwaigen Unfällen infolge einer Explosion vor.

Zur Gewährleistung der absoluten Sicherheit ist es unbedingt erforderlich, den Mantel vor dem Druckaufbau auf Ebene der Flüssigkeit mit Wasser zu füllen.

3a. Beförderung und Integration des Geräts in die Workstation

Zur Vermeidung von Bruchgefahren während des Transports wird das Gerät mit dem graduieren Probekörper und dem demontierten durchsichtigen Mantel versandt.

Auf Anfrage kann das Gerät montiert und gefüllt geliefert werden. Zu diesem Zweck wird der Kunde zur Übernahme einer Beteiligung aufgefordert (Nachfrage bei uns erforderlich). **Dieses Angebot ist jedoch einzig im Pariser Raum möglich.**

Es enthält 270 g Quecksilber. Ein Gummistopfen, der durch eine metallische Unterlegscheibe gehalten wird, verschließt die obere Bohrung für den Transport.

Montage des Probekörpers mit den drei Sechskantschrauben, die die Metallunterlegscheibe gehalten haben. Ihre Ausrichtung, damit die Graduierung auf derselben Seite wie die des Druckmessers sichtbar wird.

Befestigung des Plexiglasmantels auf dem Probekörper. Seine Dichtigkeit wird mit einem O-Ring gewährleistet, der den Boden des Probekörpers festzieht.

Erweist sich die Anordnung des Mantels als schwierig, die Dichtung vor der Montage leicht fetten.

Der Mantel wird mit zwei Befestigungsschrauben befestigt, wobei seine raue Seite hinter dem Gerät angeordnet wird. Verstopfung des Gummirohrs beispielsweise mit einer Mohrklemme und Abfüllen von Wasser im Mantel.

4. Druckaufbau im Gerät

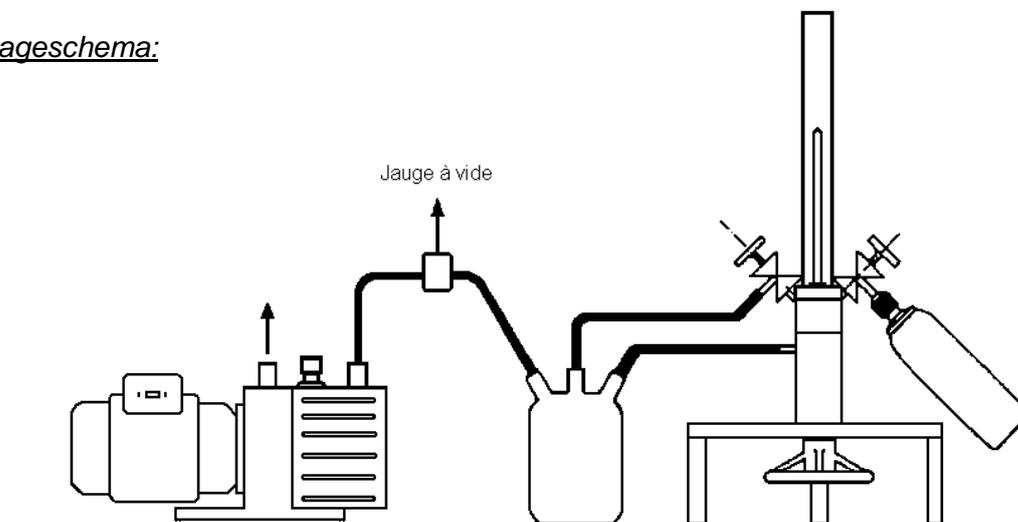
WICHTIGER HINWEIS: Der Druckaufbau im Gerät ist eine schwierige Etappe, die eine strenge Einhaltung der in dieser Unterlage enthaltenen Anweisungen erforderlich macht. Unsere technische Abteilung steht gern zu Ihrer Verfügung, um Ihnen im Bedarfsfall Unterstützung und zusätzliche Informationen zukommen zu lassen.

Wir machen Sie ferner darauf aufmerksam, dass unsere Garantie sämtliche Fertigungsfehler abdeckt aber unter keinen Umständen einen Schaden in Verbindung mit der Nichteinhaltung der Benutzerhinweise berücksichtigt.

4a. Erforderliche Ausstattung

- Gerät 100.6035, Trasse der Isotherme von SF₆, mit Quecksilber gefüllt und ohne SF₆-Druck.
- Vakuumpumpe 5.10⁻³ mBar (z.B. 200.5286 oder vergleichbar)
- Vakuumfalle, die mit geeigneten Rohren ausgestattet ist.
- SF₆-Patrone (Best.-Nr. 136.3032)

Montageschema:

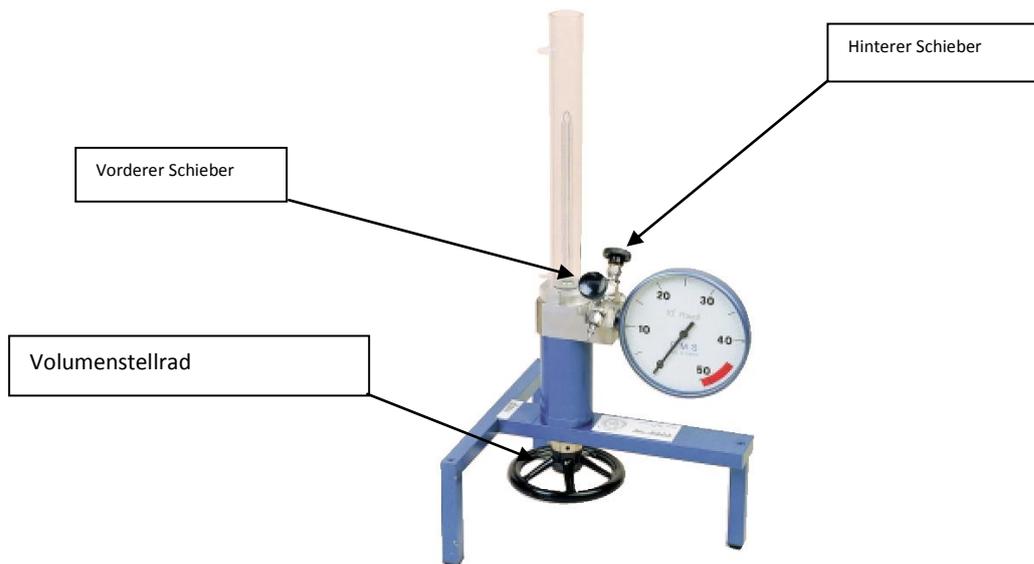


4b. Vorgesehene Verfahrensweise

Dieses Verfahren entspricht einem Arbeitsgang in drei gesonderten Etappen A, B und C.

A: Erstes Teilvakuum der Umgebungsluft, die sich im Probekörper befindet

B: Zweites Teilvakuum von SF₆, das sich im Probekörper befindet

C: Endgültiges Füllen und Druckaufbau SF6**Etappe A:**

1. Abschrauben des Volumeneinstellrads des Gases im Probekörpers (bis zur Erreichung eines
2. Anschlags). Prüfung, ob beide Kunststoffräder geschlossen sind.
3. Anschluss von 2 Vakuumfallenrohren an den beiden Muffen der Rückseite des Geräts. Anschluss des dritten Rohrs an die Vakuumpumpe (Pumpe ausgeschaltet).
4. Montage der Patrone von SF6 am Eingang der Vorderseite des Geräts.
5. Inbetriebnahme der Vakuumpumpe und 5 min. abwarten (Leeren des Rohrs und der Vakuumfalle)
6. Hinteren Schieber des Geräts vorsichtig öffnen und 1.30 h abwarten (Leerung des Geräts). Es ist möglich, das Quecksilbertropfen in der Vakuumfalle sichtbar werden (überschüssiges Quecksilber).
7. Schließung des hinteren Schiebers.

Etappe B:

8. Vorderen Schieber vorsichtig öffnen und den Druck in SF6 bis 2 oder 3 Bar anheben, bevor der Schieber geschlossen wird.
9. Hinteren Schieber vorsichtig öffnen und 1.30 h abwarten (Vakuum des SF6)
10. Hinteren Schieber schließen.

PUMPE NICHT AUSSCHALTEN UND DIE VAKUUMROHRE DES GERÄTS NICHT ENTFERNEN.

Etappe C:

11. Öffnen des vorderen Schiebers und Druckaufbau bis etwa 5 Bar, Schieber behutsam schließen.
12. Pumpe ausschalten und die Vakuumrohre des Geräts behutsam abbauen.
13. Entfernung der Kunststoffschieber des Geräts.

Ihr Gerät ist nunmehr operativ. Mit einer Drehung des Rads wird das Quecksilber in den Probekörper gedrückt; er wird auf 4 ml in 0,05 ml graduiert. Der Druck wird auf dem Druckmesser abgelesen.

Die Temperatur wird auf einem Thermometer abgelesen, das im Mantel angeordnet wird, in dem eine Wasserumwälzung bei konstanter Temperatur gewährleistet wird.

So ist jederzeit der Wert der drei Variablen bekannt: Druck, Volumen, Temperatur, Nach jeder Volumenschwankung (oder Druckschwankung) ist es erforderlich, eine bestimmte Zeit abzuwarten, damit sich die Temperatur innerhalb des Mediums stabilisiert, bevor ein Ablesen erfolgt.

Das Gerät ist völlig dicht und die Beschickung kann für unterschiedliche sukzessive Arbeitsgänge genutzt werden.

Ist die SF6-Partrone nicht leer, kann sie ggf. für ein späteres Füllen aufbewahrt werden.

Wichtiger Hinweis:

Es ist erforderlich, die leeren Patronen zu recyceln, die nicht in den Abfall gehören.

Als Vorsichtsmaßnahme und zur Vermeidung einer etwaigen Gasleckage für die Lagerung des Geräts zwischen jeder Benutzung wird das Quecksilber in den unteren Bereich des Probekörpers gedrückt.

4c. Zubehör und Optionen

- *Standardersatzteile für dieses Gerät:*

Für sämtliche Informationen im Hinblick auf den Wechsel dieser Teile wenden Sie sich bitte an unsere Kundendienstabteilung

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| - Gummimembran für Gerät 100.6035 | Artikelnummer: 108.6541 |
| - Neue SF6-Patrone | Artikelnummer: 136.3032 |
| - Probekörper für Gerät PHD 009950 | Artikelnummer: auf Anfrage |

5. Experimentelle Ergebnisse

Der nachstehende Text ist ein Auszug aus einer Veröffentlichung über die Möglichkeiten des Geräts, die von den DEGUIN & GAUTIER von der Universität Claude Bernard in Lyon stammt.

So ist es interessant, folgendes nachzuweisen:

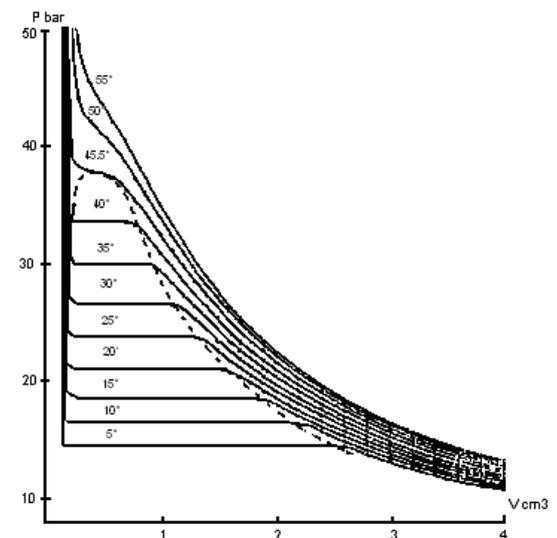
5a. Clapeyron-Diagramm (SF_6 et C_2H_6):

Abb. 4: Clapeyron-Diagramm, Isothermenetze:

● SF_6

----- Sättigungskurve

(T: + 0.2°C : P + 0.5 bar : V + 0.05 cm³)



Der Umfang der Möglichkeiten des Geräts wird mit dem Isothermenetz des Schwefelhexafluorids nachgewiesen (Abb. 4). Insbesondere können die horizontalen Stufen beobachtet werden, die auf die Reinheit des Gases und die Gültigkeit der Füllbedingungen hinweisen.

Die kritische Isotherme mit horizontaler Tangente wird für 45,5 °C ordnungsgemäß hergestellt; die Entwicklung der Isotherme kann über dem kritischen Punkt beobachtet werden. Sie weist zuerst zwei eindeutige Inflexionen auf, die im Anschluss weniger deutlich werden und im Endeffekt zum Hyperbol neigen, das ein vom flüssigen Zustand weit entferntes Gas kennzeichnet

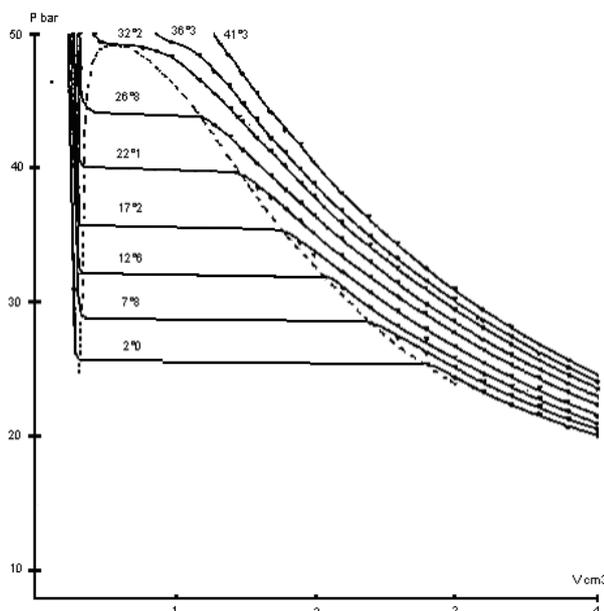


Abb. 5: Clapeyron-Diagramm. Isothermenetze:

▼ C_2H_6

----- Sättigungskurve

(T: ± 0.2°C ; P ± 0.5 bar ; V ± 0.05 cm³)

Das Isothermenetz des Äthans (Abb. 5) wurde zum Vergleich mit dem vorhergehenden Netz übereinander gelagert.

Festzustellen ist, dass die Isothermetemperaturen unterschiedlich sind: Sie wurden nicht rein zufällig ausgewählt, sondern sollen das Gesetz der entsprechenden Zustände illustrieren (vgl. folgenden Abschnitt)-

5b. Gesetz der entsprechenden Zustände (SF₆ und C₂H₆):

Gehen wir davon aus, dass die Zustandsgleichung der analysierten Gase wie folgt lautet $F(P, V, T, A, B) = 0$ und insbesondere nur drei Konstanten umfasst, wobei die Funktion F für alle Gase gleich ist.

Unabhängig von der Form dieser Gleichung können diese drei Konstanten aufgrund von kritischen Werten des Drucks, des Volumens und der Temperatur P_c, V_c, T_c ermittelt werden, so dass die Zustandsgleichung nunmehr wie folgt lautet:

$$F(\omega, \psi, \theta) = 0$$

Zum Zwecke der Vereinheitlichung wird sie im Übrigen einzig in Abhängigkeit von den nachstehenden Verhältnissen ausgedrückt:

$$\omega = \frac{P}{P_c} \qquad \psi = \frac{V}{V_c} \qquad \theta = \frac{T}{T_c}$$

Das heißt „verringerte“ Koordinaten, damit sie letztendlich wie folgt lautet:

$$F(\omega, \psi, \theta) = 0$$

Es handelt sich hierbei um die verringerte Zustandsgleichung.

5c. Druckkurve des sättigenden Dampfes (SF₆ und C₂H₆):

Jeder Temperatur entspricht im Clapeyron-Diagramm eine Verflüssigungsstufe. Sämtliche Stufen bilden im Druck-Temperatur-Diagramm die Druckkurve des sättigenden Dampfes, die nach oben durch den kritischen Punkt beschränkt wird. Abb. 7 gibt Auskunft über die Druckkurven des sättigenden Dampfes für SF₆ und C₂H₆.

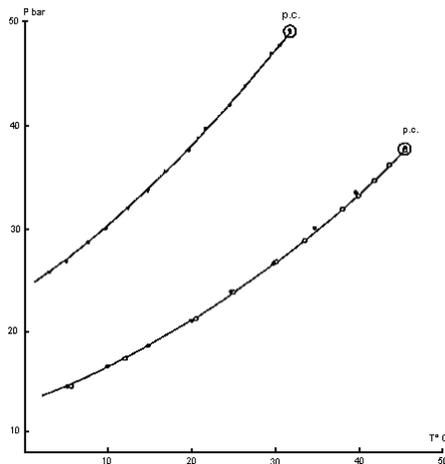


Abb. 7: Sättigende Druckkurve

Wert nach der Literatur	○ SF ₆	▽ C ₂ H ₆
Experimentelle Punkte	● SF ₆	▼ C ₂ H ₆

Wir haben in dieses Diagramm auch die sättigenden Werte der Fachliteratur für SF₆ und C₂H₆ aufgenommen.

Zusätzliche Daten werden durch die Neigung der Tangente zur Kurve bei einer Temperatur T geliefert: Der Verdampfungswert $\lambda(T)$ wird mit der Clapeyron-Formel angegeben.

$$\lambda(T) = T \cdot \frac{dp}{dT}$$

5d. Perfekte Zustandsdifferenz SF₆:

Mehrere Diagrammarten werden häufig genutzt, um die Differenz zu einem einwandfreien Zustand herauszuarbeiten. Wir berücksichtigen zwei:

- Amagat-Diagramm

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS - Bestell-Nr. 100.6035

Es handelt sich um ein Diagramm, das Auskunft über das PV-Produkt in Abhängigkeit vom Druck gibt. Für den einwandfreien Zustand $PV = nRT$ wären die Isotherme horizontale Geraden.

Abb. 8 zeigt, dass die Realität anders aussieht. Im betreffenden Bereich ist das Gas nicht mehr verdichtungsfähig als ein perfektes Gas: Der Verdichtbarkeitsfaktor $Z = PV/nRT$ ist kleiner als 1. Eine Entspannung Joule-Thomson würde eine Abkühlung verursachen.

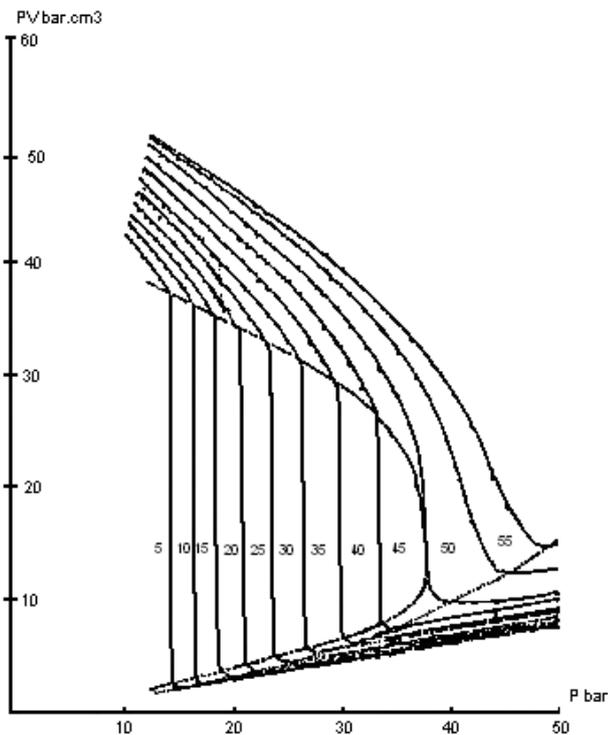


Abb. 8: Amagat-Diagramm
 ----- Sättigungskurve
 Minimum des PV-Produkts

Unter diesen Bedingungen wird davon ausgegangen, dass sich zwei Gase mit demselben verringerten Druck und derselben verringerten Temperatur in den „entsprechenden Zuständen“ befinden. Ein Zustandsgleichungsbeispiel wird mit dem Gesetz von Van Der Waals vermittelt:

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

Folglich lautet die reduzierte Gleichung:

SF6		T/Tc	C2H6	
°C	°K		°K	°C
55	328	1.030	314.4	41.3
50	232	1.014	308.7	36.5
45.5	318.5	1.000	305.2	32.2
40	313	0.983	299.9	26.9
35	308	0.967	294.6	21.6



Es geht folglich darum, das Clapeyron-Diagramm von zwei Gasen in reduzierten Koordinaten ω und Ψ zu reduzieren und nachzuweisen, dass für zwei „entsprechende“ Temperaturen bzw. ein und dieselbe reduzierte Temperatur $\theta = 1$ (kritische Isotherme) und $\theta = 0.092$ im Fall von SF_6 und C_2H_6 .

Die nebenstehende Tabelle gibt Auskunft über die numerischen Werte der entsprechenden Temperaturen, die hier im Clapeyron-Diagramm von SF_6 und C_2H_6 verwendet werden.

Die „entsprechenden“ Kurven der beiden Gase lagern relativ gut übereinander. Anzumerken ist jedoch, dass sich diese Kurven spürbar von den Isothermen einer Flüssigkeit unterscheiden, die nach der Zustandsgleichung von Van Der Waals geregelt wird.

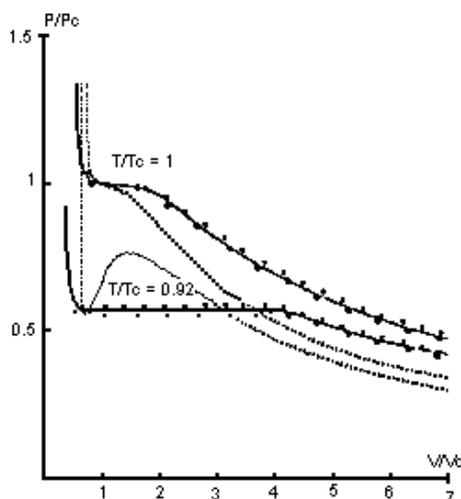


Abb. 6: Gesetz der entsprechenden Zustände

● SF_6
▼ C_2H_6

----- Sättigungskurven

DIAGRAMM $PV = F(1/v)$ Virialkoeffizienten (SF_6) (vgl. Abb. 9)

Die Zustandsgleichung der realen Flüssigkeit ermöglicht es, sich in der Form der Reihenentwicklung einer Variablen auszudrücken, wie beispielsweise:

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS - Bestell-Nr. 100.6035

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right)$$

Zur vollständigen Erfassung des Zustands einer Flüssigkeit unter den Bedingungen P, V, T ist es erforderlich, B, C, D, ... , auch Virialkoeffizienten genannt, zu bestimmen.

Anzumerken ist:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{P}{V} = \frac{RT}{V}$$

(Man tendiert zum perfekten Zustand)

und:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{d(PV)}{dV} = B + \frac{2C}{V}$$

Dies bedeutet, dass im Fall eines kleinen Werts von $1/V$ die Begriffe $1/V$ im höheren Bereich zu vernachlässigen sind und das Produkt $PV = f(1/V)$ und zum Ursprung über die Neigungsgerade neigt.

$$S = B + \frac{2C}{V} + \frac{3D}{V^2} + \dots$$

B, zweiter Virialkoeffizient entsprechend einem Volumen V. Er wird mit einem Mol ausgedrückt:

GERÄT ZUR ANALYSE DES KRITISCHEN PUNKTS - Bestell-Nr. 100.6035

$$B_0 = \frac{B}{n} = \frac{\Delta P V R}{\left(\frac{1}{V}\right)^2}$$

Die Kurven von Abb. 9 zeigen, dass die Annäherung für $1/V$ als kleinen Wert gültig ist. Sie ermöglichen die Berechnung von B_0 , das von der Temperatur abhängt.

Abb. 9: Diagramm $PV = f(1/V)$

----- Sättigungskurve

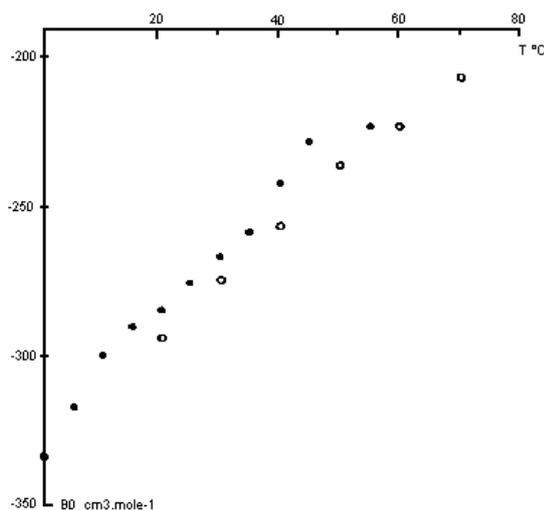
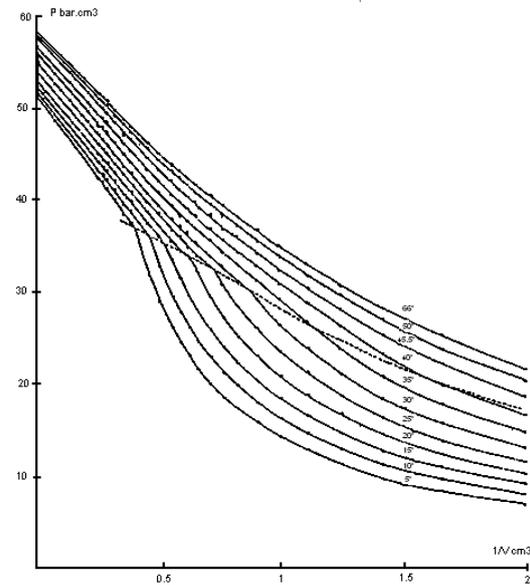


Abb. 10 gibt Auskunft über die Entwicklung von B_0 in Abhängigkeit von T für das Schwefelhexafluorid mit den experimentellen Werten und den der Fachliteratur zu entnehmenden Werten.

Abb. 10: Zweiter Virialkoeffizient

● Experimentelle Punkte
○ Werte der Fachliteratur

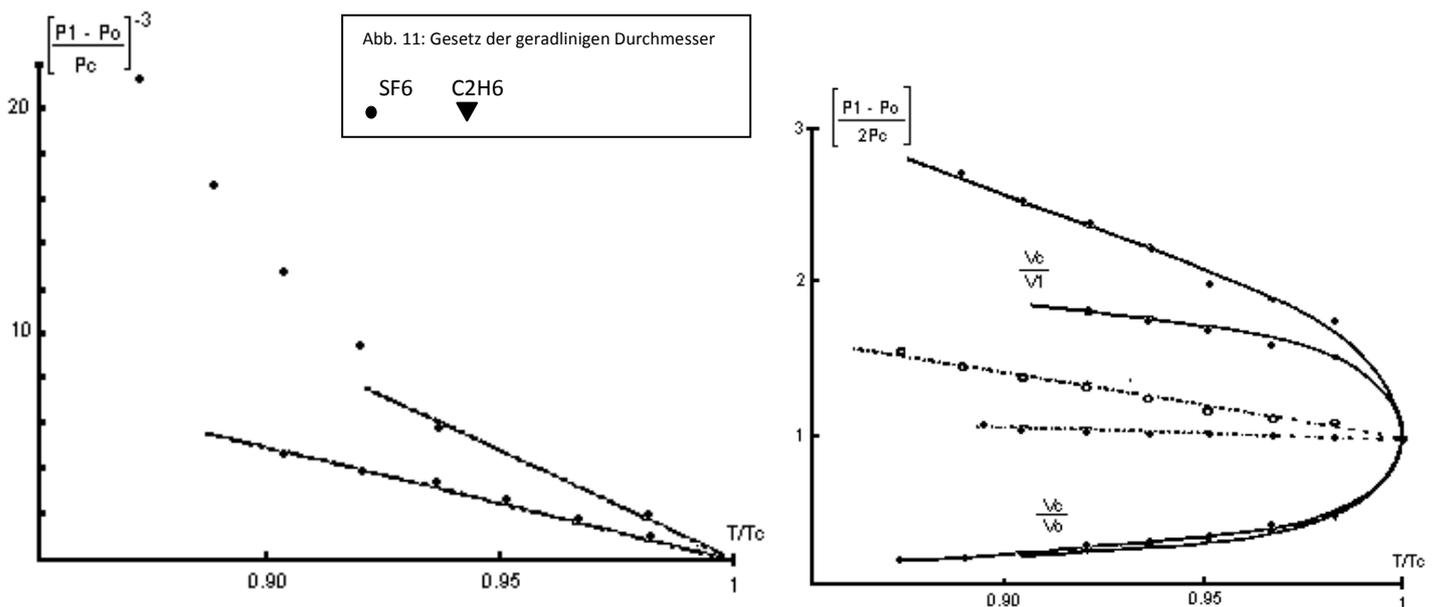
Die Koeffizienten höherer Größenordnung lassen sich nicht so leicht bewerten. Angemerkt werden soll jedoch, dass der dritte Virialkoeffizient ein positives Zeichen ist, wie der Krümmung der Trasse zu entnehmen ist.

- Gesetz der geradlinigen Durchmesser

Bzw. V_1 und V_g , die jeweiligen Volumen der Flüssigkeit und des sättigenden Dampfes auf der Sättigungskurve, Funktionen der Temperatur und V_c , das kritische Volumen. Die Kurven zur Darstellung von $V_c/V_1(T)$ und $V_c/V_g(T)$ in Abhängigkeit von T lassen sich unterbrechungslos mit dem kritischen Punkt verbinden. Sämtliche Mittelpunkte der vertikalen Stränge der damit geformten Kurve sind eine negative Neigungsgerade (Gesetz der geradlinigen Durchmesser). Dieses Gesetz wird im Allgemeinen in der nachstehenden Form dargestellt:

$$\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_g}$$

$$\frac{2P_1 P_g}{V_1 V_g} = \frac{3P_1}{4V_1} + \frac{P_1}{4V_g}$$



Oder P_1 , P_g und P_c sind Volumenmassen der Flüssigkeit, des Dampfes und des Mediums am kritischen Punkt. Die Erfahrung zeigt auch folgendes:

$$\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_g}$$

$$\frac{1}{V_c} = \frac{P_1 P_g}{P_c} \frac{T}{T_c}$$

Dieses zweite Verhältnis wird einzig in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punkts richtig geprüft.

Diese Formeln spiegeln grundsätzlich das Gesetz der entsprechenden Zustände wider. Wir merken an, dass die Kurven V_c/V_g von SF6 und C2H6 praktisch übereinander lagern. Eine bedeutende Differenz zeigt sich hingegen zwischen den beiden Kurven V_c/V_1 in Verbindung mit den beiden Medien. Diese Differenz geht auf die Fehler bei der Bestimmung der geringen Volumen V_1 in den Isothermenetzen nach Abb. 4 und 5 zurück.

5e. Qualitative Beobachtungen

Diverse statistische oder dynamische Erscheinungen können unterhalb oder in der Nachbarschaft des kritischen Punkts beobachtet werden. Dank des Glasrohrs und der durchsichtigen Wanne können sie vom Bediener beobachtet oder aber mit einem fotografischen bzw. kinematografischen Gerät aufgezeichnet werden.

5f. Beschaffenheit des Meniskus bei unterschiedlichen Temperaturen (SF₆):

Ergänzend zu den Dichtigkeitskurven der Flüssigkeit und des Dampfes gibt der Beobachter der Trennfläche einen qualitativen Hinweis über die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen ab. Die Krümmung des Meniskus verringert sich, sobald die Temperatur steigt. In der Nachbarschaft der kritischen Temperatur (45,5 °C) ist der Meniskus absolut flach, während dessen sich der Index der Reaktion für beide Phasen leicht unterscheidet. Unter

einem schrägen Einfall erscheint dieser Meniskus wie eine Klinge. Im Verlauf der kritischen Bedingungen verschwindet er langsam und hinterlässt einen undeutlichen Bereich, der nur sehr langsam verschwindet.

5g. Kritische Undurchsichtigkeit (SF₆):

Das Vorhandensein einer unregelmäßigen Dichte in einem Milieu führt zur Streuung des Lichts. In der Nachbarschaft der kritischen Bedingungen werden auf Ebene der Medien starke Dichteschwankungen deutlich. Die gestreute Lichtstärke ist eine stark abnehmende Funktion der Wellenlänge ($1/\lambda^4$).

So zieht ein einfallendes weißes Lichtbündel ein deutlich blaues Lichtbündel nach sich. Dabei handelt es sich um die kritische Undurchsichtigkeit.

Experimentell wird diese Erscheinung anlässlich eines langsamen Abkühlens des Mediums beobachtet, das eingangs auf eine Temperatur größer als die kritische Temperatur gebracht wurde (z.B. 1 bis 2 Grad). In Abhängigkeit von der Verfahrensweise geht die Entwicklung auf zwei Aspekte zurück.

- Wird das Medium im Vorfeld durch eine relativ lange Haltezeit bei einer hohen Temperatur homogenisiert (50 °C während einer Stunde beispielsweise für den SF₆). Die Undurchsichtigkeit wird mit einem weißlichen Nebel deutlich. In der Folge kommt es zur Trennung der Phasen und zum Auftreten eines flachen Meniskus.
- Bei sofortiger Wiederholung des Experiments, ohne die Vereinheitlichung abzuwarten, bleiben die Undurchsichtigkeit und der Nebel in der Nachbarschaft der Rohrmitte am ehemaligen Lageplatz des Meniskus angeordnet.

5h. Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Zustands (SF₆):

Die Sättigungskurve und die kritische Isotherme beschränken im Clapeyron-Diagramm 4 unterschiedliche Bereiche: Flüssigkeit, Flüssigkeit und Dampf, Dampf, Gas. Diese Unterscheidung ist jedoch theoretisch, wie das Experiment zur „**Umgehung des kritischen Punkts**“ zeigt, mit dem die **Kontinuität** des Flüssig- und des Gaszustands unterstrichen wird.

Abb. 14 beschreibt dieses Experiment, das mit Schwefelhexafluorid durchgeführt wurde. Der ausgeführte Zyklus umfasst die nachstehenden sukzessiven Phasen:

- Strecke **abc**: Entspannung entlang der Isotherme 42°C ab einem Punkt im Innern der Sättigungskurve in Richtung zu einem Punkt c im Außenbereich.

Am Punkt **b** verschwindet der Meniskus nach unten im Probekörper und weist damit auf das Verschwinden der dichten Phase hin.

- Strecke **cd**: Anhebung der Temperatur bei konstantem Volumen (2,3 cm³) über den kritischen Punkt (48 °C).
- Strecke **de**: Isothermeverdichtung bei 48 °C.
- Strecke **ef**: Verringerung der Temperatur bei konstantem Volumen (0,7 cm³) unter den kritischen Punkt (42°C).
- Strecke **fga**: Zurück zum Ausgangspunkt entlang der Isotherme 42°C. Am Punkt **g** wird der Meniskus im oberen Bereich erneut sichtbar und verweist auf das Vorhandensein einer flüssigen Phase im Rohr.
- Auf der Strecke **bcdefg** befindet sich das Medium sukzessiv im Dampfzustand, in einem hyperkritischen Zustand und im flüssigen Zustand, ohne dass ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen beobachtet werden kann. Es soll darauf verwiesen werden, dass dieses Experiment binnen weniger als 10 min. durchgeführt werden kann.

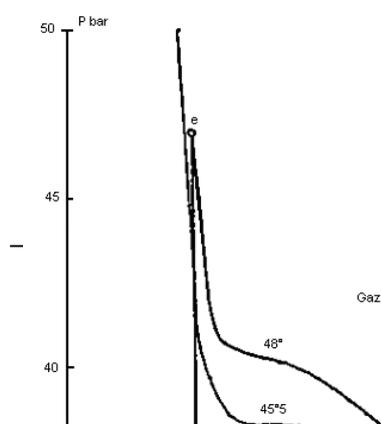


Abb. 14: Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Zustands.

5i. Dynamische Erscheinungen

- Entspannungen

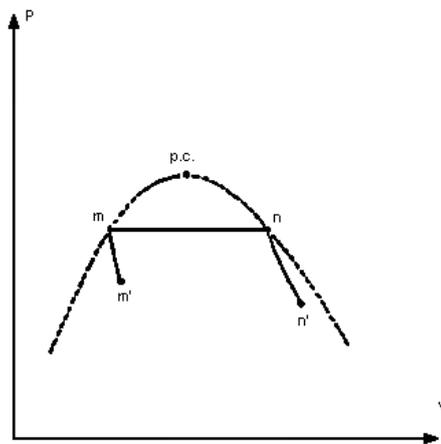
Das Medium wurde auf eine Temperatur gebracht, die sich der kritischen Temperatur nähert (0,2°C darunter beispielsweise), und wir haben darauf verwiesen, dass der Meniskus wie eine schmale Klinge wirkt. In diesem Fall wird eine kurze und schwache Entspannung durchgeführt. Es kann beobachtet werden, dass von Meniskus aus beidseitig Nebel entwickelt. Um diese Erscheinung zu erklären, ist es erforderlich, den Prozess anhand des Clapeyron-Diagramms zu analysieren.

An einem bestimmten Punkt des Mediums findet sich eine homogene Phase (Flüssigkeit oder Dampf in Abhängigkeit von der Position zum Meniskus). Es handelt sich folglich um zwei Punkte M und N beidseitig vom Meniskus. Die thermodynamischen Zustände in Verbindung mit diesen Punkten auf dem Clapeyron-Diagramm befinden sich auf der Sättigungskurve an den Enden der Verflüssigungsstufe bzw. auf Ebene von **m** und **n**. Bei einer adiabatischen Entspannung ist die Entwicklung eingangs rein lokal und erfolgt folglich für jeden dieser Zustände nach den Adiabaten mm' und nn' (Abb. 15).

Lokal wird der Dampf übersättigend und unterschwellig flüssig. Diese metastabilen Zustände enden mit dem Auftreten von Kondensationstropfen oder Verdampfungsblasen.

Die Bildung und Entwicklung dieses Nebels wird insbesondere durch das Vorhandensein von Keimbildungen im Bereich des Meniskus unterstützt.

Bedeutendere Entspannungen machen komplexere Erscheinungen deutlich: Trübungen, Wechsel von Blasen und Tropfen in der einen oder anderen Phase etc.



- Verdichtung

Eine kurze und schwache Verdichtung führt nicht zu einem metastabilen Zustand. Die langsame Rückkehr zur ursprünglichen Temperatur macht jedoch eine leichte Undurchsichtigkeit und einen Nebel deutlich.

Eine schnelle und relativ starke Verdichtung führt zum Verschwinden des Meniskus. Sie zieht auf Ebene des Mediums eine ungleiche Dichtigkeit vor allem in der höheren Phase nach sich.

Am Ort des Meniskus bleibt eine linsenförmige dunkle Zone bestehen. Diese starken Indexschwankungen sind für kurze aber schnelle Verdichtungen bei geringeren Temperaturen (z.B. 10 °C) als die kritische Temperatur nicht sichtbar. Sie sind folglich der qualitative Hinweis auf einen bedeutenden Verdichtungskoeffizienten in der Nachbarschaft des kritischen Punkts.

- Sonstige Beobachtungen

In der Nachbarschaft des kritischen Punkts können weitere Erscheinungen beobachtet werden, wenn die beiden Phasen nebeneinander bestehen. Wird ein „Wärmeschock“ mit einer geringen Weite (etwa 2 Grad) erzeugt, indem das Wasser in der Wanne schnell ersetzt

wird, kommt es im Wechsel zur Bildung gewaltiger Blasen- und Tropfenströmungen in der flüssigen und in der gasförmigen Phase. Im Verlauf dieser Behandlungen und in Abhängigkeit von der Weite und der Daue des „Wärmeschocks“ wird ferner ein sehr feiner Kondensations- und Verdampfungsnebel sicher, der sich nach einer Wellenfront im Rohr ausbreitet und in der entsprechenden Phase verschwindet.

Die Analyse dieser dynamischen Erscheinungen ist delikat, und ihr Auftreten lässt sich nur schwerlich genau nachvollziehen. Sie werden ganz sicher durch lokale Dichte-, Temperatur-, Oberflächenenergieunterschiede geregelt, die anlässlich des Auftretens oder Verschwindens der Bläschen und Tropfen auftreten etc.

Anzumerken ist auch, dass eine fotografische Aufzeichnung dieser entwicklungsfähigen Erscheinungen durchgeführt wurde: bläuliche Undurchlässigkeit, Kondensationsnebel, Verdichtungen und adiabatische Entspannungen werden hier deutlich.

6. Schlussfolgerung

Das Gerät ermöglicht den qualitativen und quantitativen Nachweis der thermoplastischen Eigenschaften der Medien in der Nähe des kritischen Punkts und macht damit zahlreiche Experimente für die praktische Ausbildung zugänglich, die in den thermodynamischen Unterrichtseinheiten angegeben werden.

7. Bibliographie

1. DEGUIN A., GAUTHIER J.P., MESNARD G., MICHEL P ;
Bull. Un. Phys., 1973, 559, 157-175.
2. WENTORF R.H.,
J.Chem. Phys., 1956, 24 607-615
3. REAMER H.H., SAGE B.H.,
Am. J. Phys., 1957, 27, 58-63
4. SORINA G.A., EFREMOVA G.D.,

- Russ. J. Phys. Chem. 1966, 40, 143-145
5. H. YAMADA,
Rev. SC. Instr., 1974, 45, 640-642
 6. „Handbook of Chemistry and Physics“
5st édition (1970-1971), Chemical Rubber Company Ed., Cleveland (Ohio).
 7. INSTITUT NATIONAL DE SECURITE (Frankreich),
C.D.U., 613-63, Note 538-47-67
 8. MEARS 1 W.H., ROENTHAL E., SINKA J.V.,
J. Phys; Chem., 1969, 73, 2254-2261
 9. RAZNEJEVIC K.,
“Thermodynamische Tabellen und Diagramme”, Eyrolles, Paris, 1970.
 10. GUGGENHEIM E.A.
J. Chem. Phys., 1945, 12, 253-261