

## A 2 Kritischer Punkt: Diethylether bzw. n-Pentan

### Aufgaben:

1. Es sind der kritische Druck und die kritische Temperatur von Diethylether (Apparatur A2a) bzw. von n-Pentan (Apparatur A2b) zu bestimmen.
2. Es ist die Dampfdruckkurve von Diethylether bzw. n-Pentan zu bestimmen

### Grundlagen:

Zum Verständnis des Versuchs sind folgende Kenntnisse notwendig:

1. Definition des kritischen Punkts
2. Verlauf der Isothermen eines realen Gases in der Nähe des kritischen Punkts in einem p-V-Diagramm.
3. Verlauf der Dampfdruckkurve in einem p-T-Diagramm.
4. Beschreibung des Realgasverhaltens durch eine Zustandsgleichung (z. B. Van der Waals-Gleichung).

Zur Bestimmung der kritischen Daten ist es am einfachsten, zunächst den kritischen Druck  $p_k$  und dann die kritische Temperatur  $T_k$  zu bestimmen. Das kritische Volumen kann mit der Apparatur nicht direkt bestimmt werden. Zu diesem Zweck bringt man die in einer senkrecht stehenden Kapillare befindliche Versuchssubstanz in ein Temperaturgefälle  $T_{\text{oben}} > T_{\text{unten}}$ .

Ist  $T_{\text{oben}} < T_k$  und erniedrigt man den Druck  $p$  von  $p < p_k$  auf einen Wert, der dem Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur  $T_{\text{oben}}$  entspricht, so bildet sich vom oberen Ende der Kapillare her ein Meniskus aus, d. h. es erfolgt eine Phasentrennung in eine flüssige und eine gasförmige Gleichgewichtsphase.<sup>1</sup> Erhöht man den Druck wieder, so verschwindet der Meniskus am oberen Ende der Kapillare.

Ist  $T_{\text{unten}} < T_k < T_{\text{oben}}$ , d. h. herrscht an irgendeiner Stelle der Kapillare (etwa in der Mitte) die kritische Temperatur  $T_k$ , und erniedrigt man den Druck  $p > p_k$  langsam, so erhält man an dieser Stelle bei  $p = p_k$  zunächst eine Trübung („kritische Trübung“, „kritische Opaleszenz“) und bei weiterer Druckerniedrigung einen Meniskus. Erhöht man den Druck nun wieder, so verschwinden an derselben Stelle zunächst der Meniskus und schließlich die kritische Trübung. Der bei der kritischen Trübung gemessene Druck ist der kritische Druck  $p_k$ .

Zur Bestimmung von  $T_k$  sorgt man für eine homogene Temperaturverteilung auf der ganzen Länge der Kapillare. Man ermittelt durch Erniedrigung des Drucks, beginnend bei  $p > p_k$ , möglichst viele Punkte der Dampfdruckkurve, indem man die Temperatur schrittweise erhöht und den Druck jeweils dann abliest, wenn sich ein Meniskus ausbildet. Sobald sich bei Erhöhung der Temperatur kein Meniskus mehr ausbildet, ist die kritische Temperatur erreicht beziehungsweise überschritten. Man ermittelt  $T_k$  am zweckmäßigsten, indem man aus den gemessenen Werten die Dampfdruckkurve zeichnet, die man dann gegebenenfalls extrapoliert. Der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve mit der Geraden  $p = p_k = \text{konst}$  liefert die kritische Temperatur  $T_k$ .

---

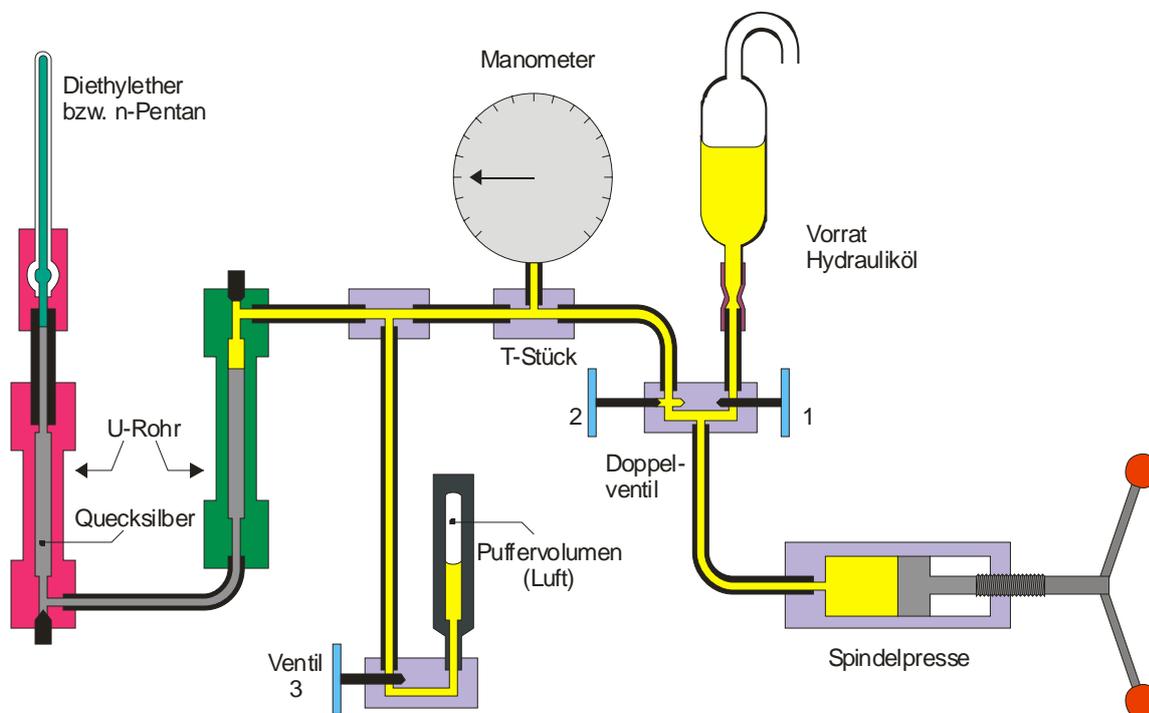
<sup>1</sup> Bei vorsichtiger und langsamer Druckreduzierung gelingt es bisweilen die Flüssigkeit metastabil zu entspannen. Der Druck sinkt dann unter den Gleichgewichtsdampfdruck, ohne dass eine Phasentrennung auftritt. Irgendwann ist aber die Stabilitätsgrenze erreicht, die Gasphase bildet sich und der Druck steigt wieder sprunghaft auf den Gleichgewichtswert.

## Funktionsweise der Apparatur

Die Substanz, deren kritische Daten bestimmt werden sollen, befindet sich in der mit einer Hintergrundbeleuchtung ausgestatteten Glaskapillare. Diese ist an eine Hochdruckapparatur so angeschraubt, dass der eingefüllte Ether bzw. der Kohlenwasserstoff auch bei ca. 60 bar Überdruck nicht nach außen austreten kann. Die aus Hochdruckbauteilen verschraubte Apparatur ist U-förmig aufgebaut und mit flüssigem Quecksilber als Trennflüssigkeit gefüllt. Zur Druckerzeugung dient eine Spindelpresse mit einem großen Handrad. Der Teil der Apparatur, an dem die Spindelpresse, das Hochdruckmanometer und die Einfüllvorrichtung angeschraubt sind, ist mit Hydrauliköl gefüllt. Durch Drehen des Handrads im Uhrzeigersinn kann der Druck in der Apparatur erhöht werden. Er wird vom Öl auf das Quecksilber und vom Quecksilber auf die zu untersuchende Substanz übertragen. Die Apparatur ist einmalig befüllt worden und kann viele Messzyklen ohne Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten betrieben werden. Das Doppelventil (Ventile 1 und 2) darf nicht betätigt werden.

Wenn die Apparatur nicht betrieben wird, muss ein Puffervolumen zugeschaltet werden. Der Grund dafür ist der relativ große isochore Spannungskoeffizient  $\alpha = (\partial p / \partial T)_V$  der beteiligten Flüssigkeiten (Öl, Hg und Ether bzw. Pentan) bei Raumtemperatur. Leichte Temperaturschwankungen führen zu relativ starken Druckänderungen in der nicht betriebenen Apparatur. Der Druck sollte im „Stand-by“-Zustand nicht über 60 bar steigen und keinesfalls unter 10 bar absinken. Zu Beginn des Experiments muss das Puffervolumen durch Schließen des Ventils 3 (links an der Apparatur) abgetrennt werden. Dazu ist zunächst mit der Spindelpresse ein Druck von ca. 15 bar einzustellen. Nach Abschluss des Experiments ist das Puffervolumen unbedingt wieder zu zuschalten – wiederum bei einem Druck von etwa 15 bar.

Die Messkapillare befindet sich in einem zweigeteilten Ofen mit Ober- und Unterheizung. Die Versorgungsspannung wird für die beiden Heizungen mit Ringkerntransformatoren auf max. 44 V bis 48 V Wechselspannung transformiert. Mit je einem Thyristorsteller können an die Heizungen Spannungen zwischen 0 V und dem Maximalwert angelegt werden.



**Abbildung 1:** Hochdruckapparatur zur Messung der kritischen Daten von Diethylether bzw. n-Pentan. Druckerzeugung: Spindelpresse, Druckmessung: Manometer, Trennfluid: Quecksilber. Das Doppelventil darf nicht betätigt werden.

## **Durchführung**

Die Apparatur ist bereits vollständig verdrahtet und zur Messung befüllt. In die Bohrung des Ofens, der die Kapillare umgibt, ragt ein Thermometer (0 °C bis 250 °C). Der auf der rechten Seite angebrachte Schaltkasten enthält den Hauptschalter, eine Regelung für die Helligkeit der Hintergrundbeleuchtung, die beiden Thyristorsteller und die Amperemeter für die obere und untere Heizung.

Vor Beginn des Versuchs ist mit Hilfe der Spindelpresse ein Druck von etwa 15 bar einzustellen und das Ventil Nr. 3, das sich auf der linken Seite der Apparatur befindet zu schließen.

### **1. Bestimmung des kritischen Drucks**

Zunächst werden beide Heizungen des Ofens in Betrieb gesetzt und gleichmäßig mit max. 2 A ca. 11 Minuten bis 180 °C langsam aufgeheizt. Hierauf dreht man den Stromfluss in der unteren Heizung auf Null zurück, die untere Heizung ist somit abgeschaltet. Das obere Ende der Kapillare wird nun ca. 3 Minuten mit 2,8 A beheizt bis das Thermometer 200 °C bis 210 °C (App. A2a) bzw. 205 °C bis 215 °C (App. A2b) anzeigt. Zur Aufrechterhaltung reduziert man die Stromstärke auf 1,7 bis 1,8 A (App. A2a) bzw. auf 1,6 bis 1,7 A (App. A2b). Es ist darauf zu achten, dass der Druck während des Aufheizens nicht über 50 bis 60 bar steigt. Nun schaltet man die Lampe zur Hintergrundbeleuchtung an, deren Lichtleistung ebenfalls reguliert werden kann. Die Beleuchtungsstärke der Lampe muss so eingeregelt werden, dass das zu beobachtende Phänomen optimal sichtbar wird. Das kann verschieden sein für die beiden Versuchteile und ist auch individuell verschieden. Man verringert jetzt den Druck, angefangen bei etwa 50 bar, langsam mittels des großen Handrades der Spindelpresse, bis sich an einer Stelle der Kapillare, die gerade die kritische Temperatur hat, eine Trübung zeigt: die kritische Opaleszenz. Diese verschwindet sofort wieder bei einer kleinen Druckerhöhung. Durch Wiederholung dieses Vorgangs ist der Mittelwert des kritischen Drucks  $p_k$  zu bestimmen. Hierauf schaltet man die Heizung ab (beide Amperemeter müssen Null anzeigen) und lässt den Ofen auf etwa 100 °C abkühlen.

### **2. Bestimmung der kritischen Temperatur**

Nach der Abkühlung des Ofens auf ca. 100 °C heizt man mit beiden Heizungen und einer Stromstärke von etwa 2 A die Kapillare wieder auf. Ab 140 °C sollte man den Strom auf 1,4 A reduzieren. Beginnend bei etwa 160 °C wird in Abständen von etwa 5 K der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zu diesem Zweck verringert man, jeweils angefangen bei etwa 50 bar den Druck und liest beim ersten Erscheinen eines Meniskus am oberen Ende der Kapillare zugleich Druck und Temperatur ab. Nach dem Ablesen ist der Druck wieder auf etwa 50 bar zu erhöhen.

## **Beendigung des Versuchs**

Nach Abschluss der Experimente ist in der Apparatur wieder ein Druck von ca. 15 bar einzustellen. Anschließend wird das Puffervolumen durch Öffnen des Ventils 3 wieder an die Apparatur angeschlossen.

## **Sicherheitshinweise**

1. Selbstverständlich ist eine Schutzbrille zu tragen.

2. Während des Versuchs muss die Plexiglasscheibe immer geschlossen bleiben. Alle Bedienelemente innerhalb der Versuchsapparatur dürfen nicht betätigt werden. Sie dienen der Befüllung der Apparatur mit Diethylether bzw. n-Pentan, Quecksilber als Trennflüssigkeit und Hydrauliköl als Druck übertragendes Medium.
3. Der Druck in der Apparatur darf während des Versuchs 60 bar, die Temperatur 220 °C nicht übersteigen.
4. Der Druck darf in der Apparatur nicht unter 10 bar absinken.
5. Es ist darauf zu achten, dass der Meniskus nicht tiefer als 3 cm unter dem oberen Ende der Kapillare steht, sonst Druck erhöhen.
6. Die maximale Stromstärke der oberen Heizung beträgt 3 A, die der unteren Heizung 2,2 A (die Begrenzung ist durch die Auslegung der Verschaltung realisiert)
7. Nach Beendigung des Versuchs muss abgewartet werden, bis sich der Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Der Druck in der Apparatur darf jetzt nicht unter 10 bar sinken.
8. Falls die Kapillare während des Versuchs brechen sollte, ist der Strom am Notauschalter der Laborreihe abzuschalten. Fordern Sie die übrigen Praktikanten auf, das Labor zu verlassen. Informieren Sie sofort die Assistenten und die Praktikumsleitung.

### Auswertung

1. Es ist die Dampfdruckkurve des Diethylethers bzw. des n-Pentans zwischen 160 °C und der kritischen Temperatur zu zeichnen. Ermitteln Sie durch Extrapolation die kritische Temperatur  $T_k$ .
2. Die Dampfdruckkurve ist in der Form  $\log_{10}(p/p_0)$  gegen  $1/T$  aufzutragen ( $p_0=1$  bar). Bestimmen Sie gemäß der Gleichung  $\log_{10}(p/p_0) = B - A/T$  die Parameter A und B. Tragen Sie in dieser Zeichnung den kritischen Druck und die kritische Temperatur ein und schätzen Sie deren Fehlergrenzen ab.
3. Berechnen Sie die van der Waals-Konstanten a und b für Diethylether bzw. für n-Pentan und leiten Sie die dazu nötigen Beziehungen ab. Berechnen Sie das kritische Molvolumen  $V_{m,k}$ . Diskutieren Sie die Ergebnisse
4. Vergleichen Sie ihre Messergebnisse mit Literaturdaten (z.B. CRC Handbook). Diskutieren Sie eventuell auftretende Abweichungen.

### Zusatzfragen:

1. Ordnen Sie folgende Verbindungen nach steigender kritischer Temperatur und erklären sie die Reihenfolge: He, H<sub>2</sub>O, NaCl, CHCl<sub>3</sub>, Xe und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.
2. Wie kann man Luft verflüssigen? Welche besonderen Schwierigkeiten treten bei der Verflüssigung von H<sub>2</sub> auf?
3. Berechnen und vergleichen Sie die Gravitationskraft mit der Coulombkraft zwischen einem Na<sup>+</sup> Ion und einem Cl<sup>-</sup> Ion bei einem Abstand von 1 Å, 1 nm und 1 µm.

### Was man wissen sollte:

Zustandsgleichungen realer Gase, insbesondere die van der Waals-Gleichung und die Virialgleichung; Dampf-Flüssigkeits-Phasenübergang; stabile, metastabile und instabile Zustandsgebiete; Verhalten der Dichten der flüssigen und gasförmigen Phase bei Annäherung an den kritischen Punkt; Regel von Cailletet-Mathias; Entstehungsgrundlage der kritischen Opaleszenz; Lennard-Jones Potential.