

## 3.8. Kritischer Punkt

### Ziel

In diesem Versuch vermessen Sie wesentliche Teile des  $p(V)$ -Diagramms<sup>1</sup> (manchmal auch Clapeyron-Diagramm genannt) von Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ). Dabei werden sowohl die Dampfdruckkurve des Stoffes als auch die Daten seines kritischen Punktes bestimmt. Die Bedeutung der van der Waals-Gleichung für reale Gase wird anschaulich verdeutlicht.

### Hinweise zur Vorbereitung

Die Antworten auf diese Fragen sollten Sie vor der Versuchsdurchführung wissen. Sie sind die Grundlage für das Gespräch mit Ihrer Tutorin/Ihrem Tutor vor dem Versuch. Informationen zu diesen Themen erhalten Sie in der unten angegebenen Literatur.

- Was versteht man unter Zustandsgrößen, Prozessgrößen und thermodynamischen Potenzialen?
- Was versteht man jeweils unter einem abgeschlossenen, geschlossenen bzw. offenen System?
- Wie lauten die ideale Gasgleichung und die van der Waals-Gleichung?
- Was berücksichtigt die van der Waals-Gleichung im Gegensatz zur Zustandsgleichung für ideale Gase?
- Wie sieht ein  $p(V)$ -Diagramm für ein reales Gas aus?
- Wieso benötigt man Maxwell-Geraden?
- Wie sieht ein Phasendiagramm für einen Reinstoff aus?
- Was ist der kritische Punkt eines Stoffes?
- Wie verhält sich ein Stoff in der Nähe seines kritischen Punkts?
- Wie kann man experimentell die Stoffmenge eines Gases bestimmen?
- Was versteht man unter dem Dampfdruck einer Flüssigkeit?
- Was versteht man unter der Verdampfungsenthalpie einer Flüssigkeit?

---

<sup>1</sup> Traditionell wird häufig die Schreibweise  $pV$ -Diagramm verwendet. In diesem Text wird die Schreibweise  $p(V)$ -Diagramm bevorzugt, um die Abhängigkeit der Variablen darzustellen.

## Zubehör

- Kompaktaufbau bestehend aus
  - transparenter volumenkalibrierter Kompressionskapillare gefüllt mit  $\text{SF}_6$ , zur Sicherheit in transparentem Berstbehälter mit Wasserfüllung,
  - Druckerzeugungssystem mit Quecksilbersäule und mechanischem Zeigermanometer (Maximaldruck 50 bar).
- Temperaturregelungssystem mit Umwälzpumpe; als Wärmetransportmittel dient Wasser; bei diesem Versuch *nur* im Temperaturbereich  $0^\circ\text{C} \leq T \leq 55^\circ\text{C}$  betreiben!

### SICHERHEITSHINWEISE:

- Der **Druck darf 50 bar auf keinen Fall überschreiten**, sonst besteht die Gefahr, dass Quecksilber austritt und/oder die Kapillare zerplatzt!
- Der **Quecksilbermeniskus darf nicht unter die 4 mL-Marke gesenkt werden** (d. h. Volumen nie größer als 4 mL machen), da sonst unerwünschtes Gas in die Kapillare gelangen kann!
- Temperaturbereich  $0^\circ\text{C} \leq T \leq 55^\circ\text{C}$  einhalten!

## Grundlagen

### 3.8.0.1. Historisches

Bedingt durch die aufkommende Industrialisierung beschäftigte sich die naturwissenschaftliche Forschung in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts intensiv mit dem Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit. Schon früh wurde erkannt, dass die flüssige Phase oberhalb einer bestimmten Temperatur, die man als Siedetemperatur bezeichnet, verdampft und dabei in einen anderen Aggregatzustand, in die gasförmige Phase, übergeht. Man wusste auch, dass die Siedetemperatur mit dem äußeren Druck ansteigt, nahm aber an, dass es bei jedem noch so hohen Druck einen Siedepunkt und damit einen wohldefinierten Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit geben sollte. Dies trifft aber nicht zu!

1869 stellte Thomas Andrews in einer Pionierarbeit Experimente an Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) vor, die zum ersten Mal zeigten, dass es einen ausgezeichneten Punkt ( $p_{\text{krit}}, V_{\text{krit}}, T_{\text{krit}}$ ) gibt, oberhalb dessen der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet. Bei Erhöhung der Temperatur für  $p > p_{\text{krit}}$  ist es möglich, ohne Verdampfen von der flüssigen in die gasförmige Phase überzugehen. Diesen ausgezeichneten Punkt nannte Andrews „*kritischen Punkt*“.

Für diese revolutionären experimentellen Ergebnisse gab Johannes Diderik van der Waals nur vier Jahre später eine plausible theoretische Erklärung. Er benutzte dabei die damals noch heftig umstrittene Vorstellung über den molekularen Aufbau von Gasen und die mechanistische Deutung makroskopischer Phänomene.

Es lohnt sich also, die Zusammenhänge etwas näher zu betrachten.

### Die Zustandsgleichung für ideale Gase

Die „ideale Gasgleichung“ beschreibt das Verhalten eines idealen Gases ohne jede Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Sie lautet:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3.8.1)$$

mit

$p$  = Druck,

$V$  = Volumen,

$n$  = Stoffmenge,

$R$  = universelle molare Gaskonstante

$$= 8.314472(15) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{nach [COD98, MT99, MT00]}),$$

$T$  = absolute Temperatur.

### Zustandsgleichungen für reale Gase, die Virialgleichung

Bei realen Gasen wechselwirken die Teilchen miteinander, was zu mehr oder weniger großen Abweichungen des beobachteten Verhaltens von Gleichung (3.8.1) führt. Gegenseitige Abstoßung der Teilchen erschwert die Kompression, gegenseitige Anziehung erleichtert sie. Da Abstoßungskräfte meist nur bei sehr kleinen Teilchenabständen signifikant werden, wenn sich die Teilchen fast berühren, tritt nur in diesem Bereich hoher Drücke eine erschwerte Kompression auf. Bei mittleren Teilchenabständen überwiegt die Anziehung, so dass das Gas leichter komprimiert werden kann. Für sehr große Teilchenabstände (geringe Drücke) schließlich verhält sich das Gas quasi ideal. Man kann die Wechselwirkung auf die eine oder andere Weise berücksichtigen und erhält so eine ganze Reihe von „realen Gasgleichungen“. Eine möglichst exakte Beschreibung erhält man, wenn man einen sog. Kompressionsfaktor  $Z$  (auch als Realgasfaktor oder kurz Realfaktor bezeichnet) einführt, der wiederum durch meist empirisch bestimmte temperaturabhängige sog. Virialkoeffizienten (von  $\langle \text{lat.} \rangle$  *vires* = Kräfte) gegeben ist:

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (3.8.2)$$

mit

$Z$  = Kompressionsfaktor

$$= 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (3.8.3)$$

$B(T)$  = zweiter Virialkoeffizient, Maß für die Wechselwirkung von zwei Teilchen,

$C(T)$  = dritter Virialkoeffizient, Maß für die Wechselwirkung von drei Teilchen.

⋮

Die Virialgleichung stellt mathematisch betrachtet eine Potenzreihenentwicklung dar. Die Virialkoeffizienten können z. B. bestimmt werden, indem man eine Reihe von Isothermen für das zu untersuchende Gas aufnimmt.

### Die van der Waals-Gleichung

Die Virialgleichung ist zwar exakt, aber nicht sehr anschaulich. Oft kann es nützlich sein, diese Anschaulichkeit auf Kosten der Exaktheit zu verbessern. Eine Möglichkeit schlug van der Waals im Jahr 1873 vor. Er leitete in seiner Dissertation die nach ihm benannte Näherungsgleichung her, die ein gutes Beispiel für die sinnvolle auf den physikalischen Inhalt gerichtete Vereinfachung eines komplizierten mathematischen Problems darstellt. Die van der Waals-Gleichung berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf zweifache Weise. Die Abstoßung wird berücksichtigt, indem die Teilchen als harte Kugeln aufgefasst werden, die sich gegenseitig nicht durchdringen können. Daher steht ihnen nicht mehr das Gesamtvolumen  $V$ , sondern nur  $(V - n \cdot b)$  zur Verfügung, wobei  $n$  die Stoffmenge ist und  $b$  so etwas wie das Eigenvolumen eines Teilchens<sup>2</sup>. Die Anziehung zwischen den Teilchen wird über den Druck berücksichtigt. Der (gemessene) äußere Druck  $p$  hängt sowohl von der Stoßhäufigkeit als auch von der Stoßkraft auf die Wände ab. Beide Größen werden durch die Anziehungskräfte erniedrigt und zwar jeweils proportional zur Teilchenkonzentration  $n/V$ . Der in der van der Waals-Gleichung auftretende Druck setzt sich zusammen aus dem (gemessenen) äußeren Druck  $p$  und dem sog. Binnen- oder Kohäsionsdruck, wobei Letzterer proportional zu  $(n/V)^2$  ist. Wir können schreiben:

$$\left( p + \left( \frac{n}{V} \right)^2 \cdot a \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (3.8.4)$$

mit

$a, b$  = van der Waals-Konstanten,

$\left( \frac{n}{V} \right)^2 \cdot a$  = Binnendruck,

$n \cdot b$  = Kovolumen.

Die van der Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  werden experimentell bestimmt durch Anpassung der berechneten Kurven an die gemessenen Daten mittels Regressionsrechnung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Sie sind stoffspezifisch, aber temperaturunabhängig. Es gibt auch andere Herleitungen der van der Waals-Gleichung, die mehr auf die molekularen Eigenschaften des Gases eingehen. Die hier beschriebene Herleitung zeichnet sich hingegen eher durch Anschaulichkeit aus. Allgemein erscheint es dem Autor sinnvoller,  $a$  und  $b$  als empirische Parameter zu betrachten, als sie physikalisch exakt definieren zu wollen.

Mit der van der Waals-Gleichung lassen sich viele, aber nicht alle Zustände realer Gase beschreiben. Wenn die Abweichungen zu groß werden, verwendet man eine andere Zustandsgleichung (siehe auch Tabelle 3.8.1) oder kommt auf die Virialgleichung zurück.

<sup>2</sup>Die van der Waals-Konstante  $b$  wird auch als Ausschließungsvolumen oder Kovolumen bezeichnet. Betrachtet man die Teilchen als harte Kugeln mit Radius  $r$ , so können sie sich nicht durchdringen und ihre Mittelpunkte können sich nicht auf weniger als  $2r$  nähern. Sie schließen sich also aus einem Volumen  $\frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 8 \cdot V_{\text{Teilchen}}$  gegenseitig aus. Dieses Volumen bezieht sich auf 2 Teilchen, so dass sich schließlich pro Teilchen ein Ausschließungsvolumen von  $b = 4 \cdot V_{\text{Teilchen}}$  ergibt.

### Linearisierung der van der Waals-Gleichung

Auflösen der van der Waals-Gleichung (3.8.4) nach dem Druck liefert

$$p(V,T) = nRT \left( 1 - \frac{nb}{V} \right)^{-1} \frac{1}{V} - \frac{n^2a}{V^2} . \quad (3.8.5)$$

Die Näherung eines idealen Gases erfordert ein großes Volumen  $V$ , weswegen man für  $V \gg nb$  den reziproken Klammerausdruck aus Gleichung (3.8.5) durch eine Taylorreihe nähern und Terme  $\frac{nb}{V}$  höherer Ordnung vernachlässigen kann. Nach einer Multiplikation mit  $V$  erhält man die sogenannte Linearisierung der Virialentwicklung für ein reales van der Waals-Gas

$$pV = nRT + n^2 (RTb - a) \frac{1}{V} . \quad (3.8.6)$$

### Maxwell-Gerade

Die van der Waals-Gleichung liefert in einem weiten Temperaturbereich für  $p$  als Funktion von  $V$  Kurven, die nicht dem realen Verhalten der Gase entsprechen. Die „Schleifen“ haben nämlich Abschnitte, in denen eine Druckerhöhung zu einer Volumenvergrößerung führen würde. Man behilft sich, indem man die Kurven im problematischen Bereich so durch horizontale Linien ersetzt, dass sich zwischen Kurve und Linie oberhalb und unterhalb der Verbindung gleiche Flächen ergeben. Diese Methode wurde zuerst von Maxwell angegeben (daher auch die Bezeichnung „Maxwell-Gerade“).

### Kritischer Punkt

Erhitzt man einen *geschlossenen* Behälter, der eine geeignete Menge Flüssigkeit und ihren Dampf enthält, so verdampft die Flüssigkeit nicht vollständig, da der Druck immer weiter steigt und sich dadurch der Siedepunkt erhöht. Allerdings nehmen Temperatur, Dampfdruck und auch Dichte des Dampfes kontinuierlich zu. Gleichzeitig verringert sich die Dichte der Flüssigkeit, da sich diese ausdehnt. Bei einer bestimmten Temperatur sind die beiden Dichten schließlich gleich groß, so dass kein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf mehr feststellbar ist – die Phasengrenzfläche verschwindet! Diese Temperatur bezeichnet man als kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$ , den zugehörigen Dampfdruck als kritischen Druck  $p_{\text{krit}}$  und das entsprechende Volumen der jeweiligen Stoffmenge als kritisches Volumen  $V_{\text{krit}}$ . Das Volumen wird dabei zur besseren Vergleichbarkeit meist auf ein Mol des Stoffes bezogen (Bezeichnung dann  $V_{\text{krit,m}}$ ).

Für  $T \geq T_{\text{krit}}$  findet man nur eine einzige Phase, die man definitionsgemäß Gas nennt. Diese Phase kann allerdings eine viel größere Dichte aufweisen, als man normalerweise für ein Gas erwarten würde. Man nennt sie daher auch *überkritisches Fluid*.

### Clausius-Clapeyron-Gleichung

Die sog. Clapeyron-Gleichung wurde von Émile Clapeyron im Jahr 1834 entwickelt und beschreibt die Steigung aller Phasengrenzlinien im  $p(T)$ -Diagramm für einen Reinstoff.

Dabei stellte er die Überlegung an, dass zwei Phasen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, die gleichen chemischen Potentiale  $\mu_1 = \mu_2$  aufweisen müssen. Da diese Beziehung durchgehend an einer Phasengrenzlinie gilt, muss auch die Veränderung der Potentiale  $d\mu_1 = d\mu_2$  gleich bleiben. Über die sogenannte Gibbs-Duhem-Gleichung

$$d\mu_i = -S_{m,i} \cdot dT + V_{m,i} \cdot dp \quad , \quad (3.8.7)$$

bei der  $S_m = \frac{S}{n}$  die molare Entropie beschreibt, kommt man durch Einsetzen und Umformung in die molare Entropiedifferenz  $\Delta S_m = S_{m,1} - S_{m,2}$  sowie der molaren Volumendifferenz  $\Delta V_m = V_{m,1} - V_{m,2}$  auf die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad . \quad (3.8.8)$$

Die extensive Zustandsgröße Enthalpie  $H = U + p \cdot V$  beschreibt die Summe aus der inneren Energie  $U$  und dem Produkt  $p \cdot V$ . Bei einer Änderung der einzelnen Größen um die Beträge  $\Delta U$ ,  $\Delta p$  und  $\Delta V$  ändert sich die Enthalpie um den Betrag  $\Delta H = \Delta U + V \cdot \Delta p + p \cdot \Delta V$ . Für einen konstanten Druck wird diese Änderung zu  $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$ , was in eben diesem isobaren Fall der zugeführten Verdampfungsenergie  $\Delta Q_v = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H_v$  entspricht. Sie wird beim Phasenübergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase auch Verdampfungsenthalpie genannt.

Für einen reversiblen, isobaren Prozess kann Gleichung (3.8.8) also geschrieben werden als

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{v,m}}{\Delta V_{v,m}} = \frac{\Delta H_{v,m}}{T \Delta V_{v,m}} = \frac{\Delta H_{v,m}}{T (V_{g,m} - V_{l,m})} \quad . \quad (3.8.9)$$

Dabei entsprechen  $V_{g,m}$  dem molaren Volumen des Gases und  $V_{l,m}$  dem molaren Volumen der Flüssigkeit. Im  $p(V)$ -Diagramm können diese als die Grenzen des Koexistenzbereiches für einen festen Druck bestimmt werden.

Die Dampfdruckkurve selbst kann durch eine Exponentialfunktion der Form  $p = p_0 \cdot e^{-\frac{A}{T}}$  ausgedrückt werden.

Die Ableitung des Dampfdrucks kann man wiederum durch den Dampfdruck ausdrücken:  $\frac{dp}{dT} = p \cdot \frac{A}{T^2}$ .

Der Grund, warum Gleichung (3.8.9) keinem exponentiellen Verlauf zu folgen scheint, ist der, dass die Verdampfungsenthalpie keineswegs konstant über einen größeren Temperaturbereich ist. (siehe [LB67] S. 722 f.)

## Versuchsdurchführung

Wählen Sie etwa 12 *sinnvolle* Temperaturen im Bereich  $0^\circ\text{C} < T \leq 55^\circ\text{C}$  und nehmen Sie hierfür jeweils eine Isotherme auf.

1. Wählen Sie hierfür mindestens 6 Temperaturen unter  $40^\circ\text{C}$ . Bei diesen Isothermen sollen insbesondere die Grenzen des Koexistenzgebiets möglich genau bestimmt werden. Messen Sie in Volumenschritten von 0.1 mL bis zum vollständigen Verdampfen der Flüssigkeit, danach in Schritten von 0.5 mL.

- Bestimmen Sie mindestens 3 weitere Isothermen mit einer Temperatur knapp unter, direkt bei und knapp über dem Literaturwert für die kritische Temperatur von  $\text{SF}_6$  ( $T_{\text{krit}} = 45.55\text{ °C}$ , siehe [LB67] S. 174f.).

Tragen Sie die erhaltenen  $p(V)$ -Kurven schon während der Messung in ein Diagramm ein (evtl. Millimeterpapier benutzen), um die kritische Isotherme möglichst genau zu bestimmen. Messen Sie in Volumenschritten von 0.5 mL, jedoch nahe des kritischen Volumens (ca. 0.5 mL) in Schritten von max. 0.1 mL.

- Beobachten Sie in der Nähe des kritischen Punktes genau die Gestalt des Meniskus (der Grenzfläche) zwischen flüssiger und gasförmiger Phase des  $\text{SF}_6$ . Versuchen Sie das Ergebnis Ihrer Beobachtungen qualitativ zu begründen. Erkennen Sie Hinweise auf übersättigten  $\text{SF}_6$ -Dampf und auf unterkühlte  $\text{SF}_6$ -Flüssigkeit?
- Wählen Sie nun mindestens 2 weitere Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes und bestimmen Sie die Isothermen. Messen Sie für Volumina von  $V > 2\text{ mL}$  in Volumenschritten von 0.1 mL und für  $V < 2\text{ mL}$  in Schritten von 0.25 mL.

Hinweise:

- Die Kühlung braucht eine Vorlaufzeit von ca. einer halben Stunde und ist daher normalerweise zu Praktikumsbeginn schon eingeschaltet. Schalten Sie die Kühlung aus und beginnen Sie mit den Messungen, sobald die Temperatur nur noch knapp über  $0\text{ °C}$  liegt. Sie vermeiden so unnötig starke Temperaturschwankungen, die entstehen, wenn Kühlung und Heizung gegeneinander arbeiten.
- Warten Sie für jede neue Temperatur, bis die Temperatur stabil genug ist.
- Versuchen Sie, den Druck mit einer Unsicherheit von nicht mehr als 0.1 bar zu bestimmen.
- Beginnen Sie Messungen immer beim kleinsten Probenvolumen, da das thermische Gleichgewicht so schneller erreicht wird.  
Achten Sie aber darauf, beim Erhöhen der Temperatur zuerst das Volumen etwas zu erhöhen, um Platz für die thermische Ausdehnung zur Verfügung zu stellen. Sonst droht Explosionsgefahr!

## Auswertung

- Zeichnen Sie das  $p(V)$ -Diagramm und markieren Sie die Phasengebiete der gasförmigen Phase, der flüssigen Phase und des Koexistenzgebiets.
- Bestimmen Sie aus dem  $p(V)$ -Diagramm die Daten des kritischen Punktes, also  $T_{\text{krit}}$ ,  $p_{\text{krit}}$  und  $V_{\text{krit}}$ .
- Bestimmen Sie aus den in Punkt 2 der Auswertung erhaltenen Größen die van der Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  für den Stoff  $\text{SF}_6$ , sowie im Rahmen der Genauigkeit der van der Waals-Gleichung die Stoffmenge des in der Kompressionskapillaren enthaltenen  $\text{SF}_6$ .

4. Benutzen Sie Gleichung (3.8.6) sowie die Annahme des idealen Gases für große Temperaturen  $\lim_{\frac{1}{V} \rightarrow 0} (pV) = nRT$  und tragen Sie  $(p \cdot V)$  über  $\frac{1}{V}$  auf. Bestimmen Sie aus dem Ordinatenabschnitt die teilnehmende  $\text{SF}_6$  Stoffmenge  $n$  und vergleichen Sie diese mit der beim vorherigen Punkt erhaltenen Stoffmenge mit Hilfe eines Signifikanztests<sup>3</sup>.
5. Entnehmen Sie dem  $p(V)$ -Diagramm für jede Temperatur jeweils den Dampfdruck (den Druck auf Höhe der Maxwell-Geraden), bei dem Gas und Flüssigkeit koexistieren. Verwenden Sie für zum Ablesen des Dampfdrucks die Grenze zwischen Koexistenzgebiet und gasförmiger Phase. Zeichnen Sie mit den erhaltenen Werten eine Dampfdruckkurve  $p(T)$  für  $\text{SF}_6$ .
6. Führen Sie eine nichtlineare Regression einer Arrhenius-Funktion der Form  $p(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{A}{T}}$  durch. Berechnen Sie aus den erhaltenen Regressionsparametern für jeden Punkt auf der Dampfdruckkurve die Verdampfungsenthalpie. Tragen Sie diese anschließend ebenfalls temperaturabhängig auf.

## Ergänzende Informationen

### Werte der kritische Größen

Es gibt einen direkten Zusammenhang zwischen den kritischen Größen und den van der Waals-Koeffizienten:

$$T_{\text{krit}} = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{R \cdot b} \quad , \quad (3.8.10)$$

$$p_{\text{krit}} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2} \quad , \quad (3.8.11)$$

$$V_{\text{krit,m}} = 3 \cdot b \quad . \quad (3.8.12)$$

Diese Beziehungen können aus der van der Waals-Gleichung (3.8.4) hergeleitet werden, wenn man berücksichtigt, dass die  $p(V)$ -Kurve am kritischen Punkt einen horizontalen Wendepunkt hat, ihre erste und zweite Ableitung dort also gleich null ist. Aus dieser Bedingung erhält man die obigen Ausdrücke (siehe z. B. [Atk01] S. 46).

### Kompliziertere Phasendiagramme

Stoffe mit mehr als drei Aggregatzuständen (mehrere feste Aggregatzustände, die sich in der Kristallstruktur unterscheiden – man nennt diese Eigenschaft *Polymorphie*, bei Elementen *Allotropie*) – haben wesentlich kompliziertere Phasendiagramme und typischerweise auch mehr als einen Tripelpunkt (z. B. drei Tripelpunkte bei Schwefel).<sup>4</sup>

<sup>3</sup>Im Sommersemester 2017 wurde dieser in der Anleitung zum Messunsicherheitsversuch irrtümlich als  $t$ -Test bezeichnet. Die dort beschriebene Vorgehensweise ist aber korrekt, nur die Bezeichnung ist nicht zutreffend.

<sup>4</sup>Andererseits beinhaltet das Phasendiagramm von <sup>3</sup>He und <sup>4</sup>He überhaupt keinen Tripelpunkt.



Tabelle 3.8.1.: Einige ausgewählte Zustandsgleichungen für ideale und reale Gase. Weitere modernere Zustandsgleichungen sind die von Redlich-Kwong (1949), Redlich-Kwong-Soave (1972) und Peng-Robinson (1976), die hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen. Eine Diskussion dieser Gleichungen würde den Rahmen der vorliegenden Versuchsanleitung allerdings sprengen.

ideales Gas	$p = \frac{R \cdot T}{V_m}$
van der Waals	$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$
Berthelot	$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{T \cdot V_m^2}$
Dieterici	$p = \frac{R \cdot T \cdot e^{-a/(R T V_m)}}{V_m - b}$
Beattie-Bridgman	$p = \frac{(1-\gamma) R T (V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2}$ mit $\alpha = a_0 \cdot \left(1 + \frac{a}{V_m}\right)$ $\beta = b_0 \cdot \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)$ $\gamma = \frac{c_0}{V_m \cdot T^3}$
Virial (Kammerlingh-Onnes)	$p = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{(V_m)^2} + \dots\right]$

## Linde-Verfahren

Damit das Linde-Verfahren zur Verflüssigung von Gasen funktioniert, muss die Temperatur des zu kühlenden Gases schon zu Beginn des Prozesses unterhalb der Inversionstemperatur beim jeweiligen Druck liegen. Je nach Gas muss also u. U. eine Vorkühlung auf eine andere Art und Weise erfolgen. Helium bei Zimmertemperatur ergäbe z. B. statt einer Verflüssigungsanlage nur eine ausgesprochen teure Heizung!

## Kritischer-Punkt-Trockner

Bei der Herstellung sehr kleiner Strukturen durch Ätzprozesse können die beim Trocknen der Proben an Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Kräfte sehr störend sein, da sie schlimmstenfalls die gerade erzeugten Strukturen wieder zerstören. Um dieses Problem zu umgehen, tauscht man die Ätzflüssigkeit zunächst gegen eine andere Flüssigkeit aus und entfernt diese dann ohne Auftreten einer Grenzfläche unter Ausnutzung des „Umwegs“ über ein überkritisches Fluid.

## Literaturhinweise

Eine besonders schöne und ausführliche Darstellung findet sich in [Atk01].

Eine gute Beschreibung aus Sicht der theoretischen Physik liefern [Nol99, Fli93].

## Literaturverzeichnis

- [Atk01] ATKINS, PETER W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2001.
- [COD98] CODATA (COMMITTEE ON DATA FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY), NIST (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY): <http://www.codata.org/>, <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>, 1998. Datenbank für Fundamentalkonstanten usw.
- [Fli93] FLIESSBACH, TORSTEN: *Statistische Physik*. Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG, Mannheim, 1993.
- [LB67] LANDOLT und BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*, Band 4. Springer-Verlag, Berlin, 6. Auflage, 1967.
- [MT99] MOHR, PETER J. and BARRY N. TAYLOR: *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 28(6):1713–1852, 1999. CODATA 1998 recommended values.
- [MT00] MOHR, PETER J. and BARRY N. TAYLOR: *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998*. Reviews of Modern Physics, 72(2):351–495, 2000. CODATA 1998 recommended values.
- [Nol99] NOLTING, WOLFGANG: *Grundkurs Theoretische Physik 4 – Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 4. Auflage, 1999.