

Die isochore Wärmekapazität am kritischen Punkt unter reduzierter Schwere

K. Nitsche und J. Straub
Lehrstuhl A für Thermodynamik der
Technischen Universität, D-8000 München

Isochoric specific heat (c_v) shows a weak singularity at the critical point. Terrestrial (1 g) experiments, which measure c_v at the gas-liquid critical point of pure fluids suffer from a significant gravity influence governing the phase transition due to the diverging compressibility. Except in the vicinity of the critical point, 1-g results are in good agreement with theories, which predict an even stronger enhancement under microgravity (μg) conditions. This was to be experimentally quantified in the HPT long-term experiment during the D1 mission. For the first time, μg data of c_v near the critical point are available. The enhanced critical peak predicted by theories and models for microgravity was not observed but was detected again after the mission. In 1-g reference measurements, the original flight calorimeter was used in an unchanged configuration. Relaxation effects, a possible cause for this surprising result, cannot be evaluated since the calorimeter is not yet equipped with a temperature sensor in the fluid itself.

Der kritische Punkt von Flüssigkeiten hat an Aktualität seit seiner Entdeckung vor über 100 Jahren nichts eingebüßt. Er entzieht sich nach wie vor einer genauen experimentellen Analyse, da

er divergierende Eigenschaften aufweist; so gehen die Kompressibilität, die Wärmekapazität und andere thermodynamische Größen nach unendlich, während Schallgeschwindigkeit und Temperaturleitfähigkeit gegen Null streben. Diese Singularitäten lassen sich in Messungen nachweisen, fanden jedoch wegen ihrer nichtlinearen Abhängigkeit bisher nur unzureichend Eingang in Zustandsgleichungen. Dies ist besonders unbefriedigend, weil die kritischen Zustandsgrößen für viele empirische Gleichungen als Fixpunkt dienen. Daher wurden gerade in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen, durch Regressionsanalysen die zahlreichen mittlerweile auf Computer-Ebene verfügbaren Meßdaten im kritischen Gebiet in eine auch für die Anwendung geeignete Form zu komprimieren (z.B. [1]).

Die vorrangige Motivation zu Untersuchungen am kritischen Punkt erwächst jedoch aus dem universellen Verhalten des Phasenübergangs zweiter Ordnung unabhängig von der Mikrostruktur des untersuchten Systems. Beispielsweise lassen sich die Konzentrationen eines binären Gemisches und die Magnetisierung am Curie-Punkt eines Festkörpers mit denselben Gesetzen beschreiben, die auch für die Dichten der flüssigen und gasförmigen Phase eines reinen Fluids gelten. Für dieses experimentell nachweisbare universelle Stoffverhalten wurden in den letzten Jahren theoretische Modelle entwickelt, deren Lösung – hier sei die mit der Verleihung des Nobelpreises an K.G. Wilson (1982) besonders gewürdigte Renormierung erwähnt – die theoretische Berechnung der Zustandsverläufe im kritischen Gebiet erlaubt. Aufgabe der Experimentalphysik ist es nun, durch Versuche Übereinstimmung und Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie nachzuweisen und gleichzeitig Referenzdaten für technische Zustandsgleichungen zu liefern. Als thermodynamische Größe wurde für die Untersuchungen die isochore Wärmekapazität c_v ausgewählt, da diese eine nur schwach ausgeprägte Singularität besitzt, die nur mit erhöhtem meßtechnischen Aufwand nachgewiesen werden kann. Aus dem Verlauf der Zustandsgröße c_v läßt sich zudem auch auf das Verhalten anderer thermodynamischer Größen im kritischen Gebiet schließen.

Die folgenden Abschnitte erläutern kurz die μg -Relevanz des Experiments und skizzieren das Meßprinzip mit einer vereinfachten Gleichung für die Vorauswertung. Da Improvisation in der Bodenüberwachung und Online-Datenauswertung sehr zum Erfolg des Experiments beigetragen haben, wird kurz der operationelle Ablauf vorgestellt. Die abschließend präsentierten Ergebnisse beruhen auf den Daten der Online-Auswertung und auf Boden-

referenzmessungen an der Flugapparatur nach der Mission.

Kritische Exponenten und μg -Relevanz

Eine Quantifizierung kritischer Phänomene ermöglichen die Potenzgesetze, die den makroskopischen Zustandsverlauf im kritischen Gebiet längs definierter thermodynamischer Pfade beschreiben. Die Universalität kritischer Phänomene wird dabei auf die Fluktuationen des Ordnungsparameters zurückgeführt, die bei verschiedenen Systemen von gleicher Größenordnung sind und deren Größe die Korrelationslänge

$$\xi \sim |T_c - T|^{-\nu} \quad (1)$$

beschreibt. Für theoretische Studien ist der Verlauf der isochoren Wärmekapazität c_v als Größe, die den inneren Energiezustand beschreibt, von besonderem Interesse. Er ergibt sich zu

$$c_v = A \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} + B. \quad (2)$$

Die numerischen Werte der Exponenten und Parameter in den Potenzansätzen lassen sich sowohl theoretisch z.B. nach der Renomiergruppe berechnen als auch experimentell bestimmen. Leider kann man in fluiden Systemen – wegen ihrer Transparenz auch durch optische Methoden vielfach untersucht – Messungen auf der Erde nicht beliebig nahe an den kritischen Punkt heranführen. Denn aufgrund der divergierenden Kompressibilität

$$x_T = \frac{-1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \Gamma \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\gamma} \quad (3)$$

treten sogenannte Dichteschichtungen auf, bis schließlich unterhalb der kritischen Temperatur flüssige und gasförmige Phase separieren.

Da thermodynamische Größen nur für homogene Systeme definiert sind, können makroskopische Messungen beim Auftreten von Dichteschichtungen nicht zugeordnet werden. Dies tritt besonders bei Messungen der Wärmekapazität in Erscheinung. Unter Schwerkraftbedingungen (1g) kann nur ein „irgendwie“ geartetes Mittel über eine räumliche Sequenz von Zuständen gemessen werden, d.h. je nach Höhe der Meßzelle erhält man unterschiedliche Ergebnisse.

Daher reduziert man bei irdischen Messungen die hydrostatische Zellenhöhe, um den von der divergierenden Kompressibilität verursachten Fehler zu minimieren. Die üblichen konstruktiven Lösungen führen auf eine münzenförmige Laborzelle mit ge-

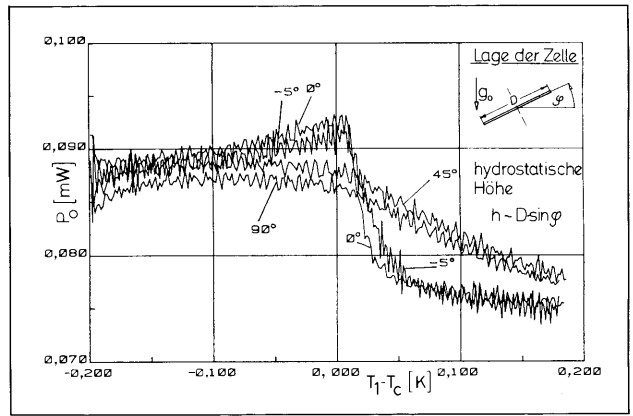


Fig. 1. Als elektrische Heizleistung P_0 skalierte Wärmekapazität c_v für verschiedene Winkellagen und somit verschiedene hydrostatische Höhen im irdischen Schwerfeld

ringer hydrostatischer Höhe und großem Innenquerschnitt, die somit ein günstiges Verhältnis zwischen Schichtdicke im kritischen Zustand und Gesamtvolumen aufweist. Es ist jedoch in der einschlägigen Literatur allgemein anerkannt, daß sich die Zellenhöhe nicht beliebig reduzieren läßt und deshalb μg -Messungen anzustreben sind. Auch wird dadurch eine Verstärkung des singulären Verhaltens von Zustandsgrößen und Stoffwerten am kritischen Punkt erwartet.

Figur 1 zeigt den Einfluß der Schwerkraft durch Variationen der Winkellage der Kalorimetermeßzelle während einer Voruntersuchung zur D1-Mission. Die Heizleistung P_0 ist proportional der Wärmekapazität c_v . In μg -Umgebung wurde bislang eine weitere Erhöhung der Peaks vorausgesagt, was auf der Erde einer weiteren Reduzierung der hydrostatischen Höhe entspräche. Theorien über den Schwerkrafteinfluß auf irdische Messungen werden in der Literatur ausführlich diskutiert [3].

Meßprinzip im Hoch-Präzisions-Thermostaten (HPT)

Die Forderungen nach hohem Automatisierungsgrad sowie nach hoher Datendichte innerhalb der begrenzten Experimentierdauer von 6 Tagen führen zwangsläufig zum Einsatz eines kontinuierlichen Verfahrens, das in der englischsprachigen Literatur als „Scanning-Ratio Calorimetry“ bezeichnet wird. Dieser Name erklärt sich aus dem Meßprinzip, das in kontinuierlicher Weise die für das Aufheizen einer Meßprobe benötigte Leistung erfaßt („scanning“) und in Relation zu einer Referenz „ratio“ setzt. Fertig ausgeführt besteht das Kalorimeter im Hoch-Präzisions-Thermostaten

(HPT) aus drei konzentrisch ineinander aufgehängten Zylindern (Stufe 1–3), die, auf gleicher Temperatur gehalten, die Zelle (Stufe 0) im Zentrum von der Umgebung nahezu adiabatisch abkoppeln. Die Regelelektronik heizt die Führungsstufe 1 nach einem linearen Temperatur-Zeit-Profil durch das kritische Temperaturintervall $|T - T_c| = 100$ mK und gleicht die Temperatur T_2 der adiabaten Schutzheizung sowie die Zelltemperatur T_0 der Referenztemperatur T_1 an. Eine Energiebilanz der Kalorimeterstufe führt nach Vernachlässigung der Thermistordissipationsleistung und der Restwärmeströme zwischen der Kalorimeterstufe zu folgender Meßgleichung für die Gesamtkapazität der Meßzelle:

$$C_0 = C_1 \cdot P_0 / P_1, \quad (4)$$

mit P_0 und P_1 als elektrische Heizleistung für die Stufen 0 und 1. Die Annahme einer temperaturunabhängigen Gesamtkapazität C_1 des Metallzylinders der Stufe 1 sowie einer konstanten Heizleistung P_1 zur Realisierung linearer Prozeßtemperaturgradienten dT_1/dt ist im Rahmen der obigen Vereinfachungen zulässig und führt zu einer direkten Proportionalität von Wärmekapazität c_v zu Heizleistung P_0 der Zelle. Darauf stützt sich die folgende erste Auswertung der HPT-Flugdaten.

Experimentablauf und Online-Datenauswertung

Eine Sonderstellung unter den fluid- und materialwissenschaftlichen Versuchen nahm das HPT-Experiment zur Messung der Wärmekapazität ein. Während für viele Experimentatoren der Erfolg endgültig erst nach der Analyse der prozessierten Metallproben feststeht, konnte der Fortgang der HPT-Langzeitversuche bereits während der Mission nicht nur überwacht, sondern bereits wissenschaftlich vorausgewertet werden. Aus den nach Oberpfaffenhofen übertragenen Meßdaten ließ sich der Verlauf der isochoren Wärmekapazität qualitativ berechnen und somit der Erfolg des Versuchs beurteilen. Die Experimentatoren schafften dazu ihren HP-1000 Labor-Computer mitsamt Peripherie nach Oberpfaffenhofen, erstellten die Datendekodier-Software sowie die Programme zur Online-Auswertung nach thermodynamischen Gesichtspunkten. Der Rechner verarbeitete Inputdaten mit einer Rate von 8,6 KBit/s und ordnete die zeitlich nicht immer sequentiell eintreffenden Meßrahmenblöcke in eine Datenbank ein. Insgesamt wurde der komplette Missionsablauf des HPT-Ex-

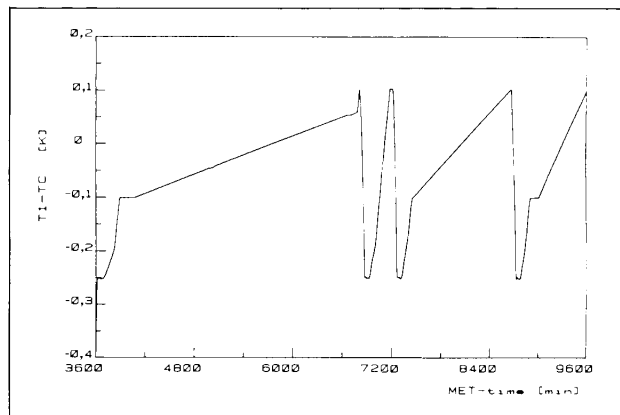


Fig. 2. Zeitlicher Ablauf der reduzierten Prozeßtemperatur $T_1 - T_c$ ($T_c = 45,58$ °C, kritische Temperatur von SF₆)

periments auf 144288 Rahmen mit je 70 Werten abgespeichert, was einer zeitlichen Diskretisierung von 6 s entspricht.

Die Datenauswertung, die den aktuellen thermodynamischen Zustand des Experiments mit einer Verzögerung von ca. 6 h dokumentierte, war das entscheidende Instrument zur Neugestaltung des Experimentierablaufs. Eine verzögerte Inbetriebnahme der Apparatur und der Nullabgleich eines Verstärkers verschoben und verkürzten die Experimentierzeit und erforderten Rücksicht auf μ g-Phasen anderer Experimente. Trotzdem konnten Heizrampen von 3,6, 100, 10 und 20 mK/h realisiert werden. Figur 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Prozeßtemperaturdifferenz $T_1 - T_c$ während der Einschaltzeit des HPT.

Aus den vier unterschiedlichen Heizrampen läßt sich das thermische Kopplungsverhalten der Kalorimeterstufen extrapolieren. Sie erlauben ferner Rückschlüsse auf thermische Inhomogenitäten in der Zellfüllung und liefern viermal den Verlauf der inneren Energie im Bereich von 100 mK um die kritische Temperatur. Vom ersten Gradienten mit der geringsten Heizrate, der somit das beste thermische Gleichgewicht im Testfluid garantiert, ist das erste Drittel nicht auswertbar. Durch einen Offset am Lockin-Verstärker im Heizregelkreis der Meßzelle nahm das Meßsignal kontinuierlich ab und verschwand schließlich völlig. Deshalb wurde ein Neuabgleich nötig, der von den Astronauten nach Angaben der Bodenstation problemlos ausgeführt wurde.

Ergebnisse

Das D1-Experiment „Wärmekapazität“ wurde mit einer Datenaufzeichnungseinheit ausgestattet, die

hohen Datenraten erlaubt. Rund 130000 Meßpunkte im langsamsten Heizlauf garantieren eine ausreichende Datendichte für statistische Analysen und quantitative Berechnungen. Dazu sind jedoch die in Gl. (4) vernachlässigten Fehlereinflüsse zu berücksichtigen. Die dissipierte Leistung in den Temperatursensoren und vor allem Restwärmeströme, die sich aus endlichen Temperaturdifferenzen zwischen den Kalorimeterstufen ergeben, sind der gemessenen Heizleistung überlagert und müssen durch Eichmessungen nachträglich bestimmt werden. Für diese Messungen, die einen Teil der Post-Mission-Datenauswertung darstellen, wird die Flugapparatur benötigt, die seit Anfang März zur Verfügung steht. Trotzdem zeichnen sich erste Ergebnisse ab. Figur 3 zeigt die Kurven der Heizleistung P_0 (proportional zu c_v) für die μg -Messung, für zwei $1g$ -Läufe nach der Mission unter verschiedenen Neigungswinkeln (0° und 45° , vgl. Fig. 1) sowie einen theoretischen Verlauf, der lediglich das singuläre Verhalten um $T_1 - T_c = 0$ nach Gl. (2) charakterisiert, dessen Ordinatenwerte jedoch nicht quantitativ angepaßt sind, da sie auf einer Abschätzung beruhen.

Figur 3 dokumentiert zwei wesentliche Ergebnisse: Die Apparatur befindet sich auch nach der Mission in einwandfreiem Zustand, denn der charakteristische Abfall der $1g$ -Messung ist reproduzierbar (vgl. Fig. 1: Messungen am Ingenieurmodell); die Meßzelle hat kritische Füllung und keinen Verlust während der langen Vorbereitungsphase erlitten. Der Kurvenverlauf für μg -Bedingungen steht im Widerspruch zu dem in der Literatur wiederholt vorhergesagten Peak der Wärmekapazität am kritischen Punkt (z.B. [3]). Wider Erwarten erschienen nämlich ein überraschend abgerundeter Aufstieg

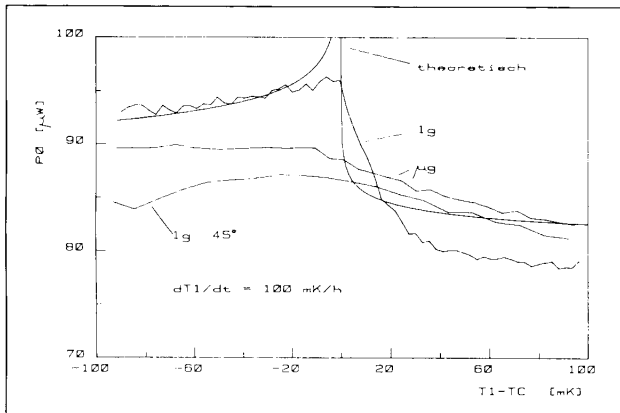


Fig. 3. Als elektrische Heizleistung P_0 skalierte Wärmekapazität c_v ; theoretischer Verlauf (neuberechnet mit Hilfe von Gl. 2), $1g$ -Verlauf 0° , μg -Kurve, $1g$ -Verlauf für 45° (vgl. Fig. 1)

und Abfall, die beide im direkten Vergleich zum irdischen Verlauf nicht erkennbar sind (Fig. 3). Der Trend irdischer Messungen, daß eine Verringerung der hydrostatischen Zellenhöhe und somit ein günstiges Verhältnis zwischen Schichtvolumen im kritischen Zustand zum Gesamtvolumen des Testfluids auch zu einer schärfer ausgeprägten Singularität von c_v führt (Kurven für $1g$ in Fig. 3) setzt sich unter μg -Experimentbedingungen nicht fort. Die Diskrepanz zwischen Theorie und μg -Meßergebnissen bestätigte sich in allen vier aufgezeichneten Heizrampen.

Ausblick

Eine detaillierte Deutung der unerwarteten Ergebnisse zum gegenwärtigen Stand der Datenauswertung ist noch nicht möglich. Ganz allgemein könnten jedoch Relaxationserscheinungen der verzögerten Gleichgewichtseinstellung verantwortlich gemacht werden, deren Ausmaß bisher nicht bekannt war und deren Einfluß durch die unterschiedlichen Heizraten bestimmt werden soll. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt läßt sich ein eventuell noch verbleibendes instationäres Feldverhalten innerhalb der Testsubstanz nicht beurteilen, da die dazu benötigten Meßeinrichtungen in der bisherigen Apparatur nicht enthalten sind. Unser Vorschlag für das HPT-Folgeexperiment zur D2-Mission sieht deshalb eine zeitliche Temperaturfeldaufzeichnung in mehreren Punkten innerhalb der Meßzelle vor, um die verzögerte Gleichgewichtsrelaxation zu erfassen. Gleichzeitig wird das Hysterese-Verhalten untersucht, das sich im Vergleich von Abkühlkurven aus dem homogenen einphasigen Fluidzustand ins Zweiphasengebiet und Heizverläufen aus dem Zweiphasenzustand in den einphasigen Zustand ergibt. Dazu läßt sich die bisherige Apparatur [5, 6] mit leichten Modifikationen und nach Einbau einer neu zu entwickelnden Zelle einsetzen.

Die Experimentatoren danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die Förderung zur Vorbereitung und Durchführung des Experiments innerhalb der D1-Mission vom 30. Oktober bis 6. November 1985.

1. Sengers, J.V.: Int. J. Thermodyn. 6 (1985)
2. Lange, R., Straub, J.: Forschungsber. BMFT-FB-W 84-034 (1984)
3. Hohenberg, P.C., Barmatz, M.: Phys. Rev. A 6, 289 (1972)
4. Edwards, T.J.: Thesis Univ. of Australia, Perth 1984
5. Nitsche, K., Straub, J., Lange, R.: Proc. 5th Eur. Symp. on Material Sciences under Microgravity, Schloß Elmau 1984 (ESA Sp-222, p. 335)
6. Straub, J., et al.: Int. J. Thermophys., Spec. Symp. Issue 7, 343 (1986)