

## 1. Einleitung

Abb.1: Zustandsdiagramm des Wassers (nur qualitativ)

Im **Bezirk** „flüssig“ kann das Wasser **jeden p- und T-Wert annehmen**, der in diesem durch die Kurven **abgegrenzten Bereich** liegt, ohne dass sich sein Aggregatzustand ändert. Man sagt: Das System besitzt **2 Freiheitsgrade**, nämlich p und T. Entsprechendes gilt für die anderen „Bezirke“. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man sich einer der in Abb.1 eingezeichneten Kurven nähert, beispielsweise der durch die **Punkte TP** und **KP** begrenzten **Dampfdruckkurve**. Hier erreicht man eine Situation, in der zwei **Phasen nebeneinander existieren**. Im gewählten Beispiel sind das flüssig und gasför-

mig. Jetzt sind  $p$  und  $T$  nicht mehr frei wählbar. Bei gegebenen  $T$  ist  $p$  durch die Dampfdruckkurve festgelegt. Das System hat nur noch einen Freiheitsgrad<sup>1</sup>. Der Verlauf der Dampfdruckkurve wird im wesentlichen durch einen Parameter festgelegt, die sogenannte **Verdampfungswärme  $L$** . Sie stellt eine charakteristische Größe für jeden Stoff dar. Genaugenommen ist  $L$  keine Konstante sondern eine temperaturabhängige Größe. Insbesondere verschwindet  $L$  in der Nähe der Temperatur, die zum Kurvenpunkt K.P. gehört, denn hier – bei dem sogenannten kritischen Punkt – existiert kein Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase mehr. Im Gegensatz dazu gibt es jedoch einen weiten Temperaturbereich, in dem  $L$  praktisch konstant ist. Dort soll im vorliegenden Experiment die Aufnahme der Dampfdruckkurve und die Bestimmung von  $L$  vorgenommen werden.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die mikroskopischen Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation kurz beschrieben. Sodann wird eine Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve abgeleitet, die unter bestimmten (vereinfachenden) Annahmen integriert werden kann. Zum Abschluss wird eine Apparatur vorgestellt, mit der sich die Dampfdruckkurve aufnehmen lässt.

## 2. Die mikroskopischen Vorgänge bei der Verdampfung und Kondensation

Bringt man eine Flüssigkeit in ein evakuiertes Gefäß, so beobachtet man in dem Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein Ansteigen des Druckes, da ein Teil der Flüssigkeitsmenge verdampft, das heißt, in die Gasphase übergegangen ist. Der Vorgang der Verdampfung besteht darin, dass diejenigen Moleküle, die gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung maximale kinetische Energie besitzen, die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Da sie hierbei Arbeit gegen die Molekularkräfte leisten, muss zur Verdampfung einer Flüssigkeitsmenge Energie von außen zugeführt oder dem Wärmevorrat der Flüssigkeit entnommen werden, was zu ihrer Abkühlung führt. Die zur Umwandlung von einem Mol einer Flüssigkeit in Dampf gleicher Temperatur erforderliche Energie ist die bereits zuvor erwähnte molare Verdampfungswärme  $L$  (Maßeinheit: Joule/Mol). Die Verdampfungswärme wird beim umgekehrten Vorgang, der Kondensation, wieder frei. Die Moleküle in der Dampfphase bewegen sich im Raum über der Flüssigkeit wie alle Gasmoleküle; sie erzeugen durch Stöße auf die Gefäßwand und auf die Flüssigkeitsoberfläche den oben erwähnten Druck. Diejenigen Moleküle, die auf die Flüssigkeitsoberfläche treffen, werden zum Teil wieder eingefangen. Nach hinreichend langer Zeit und konstanten äußeren Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem ebenso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie in sie zurückkehren. Für die makroskopische Beobachtung ist dann der Vorgang der Verdampfung beendet. Man sagt: Flüssigkeit und Dampf koexistieren. Da jetzt die Zahl der Moleküle in der Dampfphase im zeitlichen Mittel konstant ist, beobachtet man einen konstanten Druck, den Sättigungsdampfdruck. Dieser muss mit zunehmender Temperatur anwachsen, da

<sup>1</sup> Im Punkte  $T. P.$ , dem sogenannten Tripelpunkt, wo die 3 Kurven zusammenstoßen, können die 3 Phasen: fest flüssig und gasförmig koexistieren. Das System hat hier keinen Freiheitsgrad mehr,  $p$  und  $T$  sind festgelegt.

sich bei Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeitsverteilungskurve in Richtung wachsender Geschwindigkeit verschiebt und deshalb mehr Moleküle eine so hohe kinetische Energie besitzen, dass sie aus der Flüssigkeitsoberfläche austreten können. Wesentlich ist, dass der Druck des mit seiner Flüssigkeit koexistierenden Dampfes nicht vom Volumen des Gasraumes abhängt. Man bezeichnet ihn als Sättigungsdampfdruck. Bei Änderungen des Volumens verdampft oder kondensiert eine entsprechende Flüssigkeitsmenge, bis der Gleichgewichtsdruck wieder erreicht ist. Das Verhalten des gesättigten Dampfes (d.h. des Systems Dampf - Flüssigkeit) lässt sich demnach nicht durch die Allgemeine Gasgleichung

$$pV = RT$$

(R = Allgemeine Gaskonstante)

beschreiben.

### 3. Ableitung einer Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve

Man gewinnt eine solche Gleichung, indem man einen reversiblen Kreisprozess für ein Mol eines Stoffes durchrechnet, bei dem er zunächst isotherm und isobar verdampft und anschließend ebenso wieder kondensiert. Der gesamte Vorgang wird in Abb. 2 veranschaulicht.

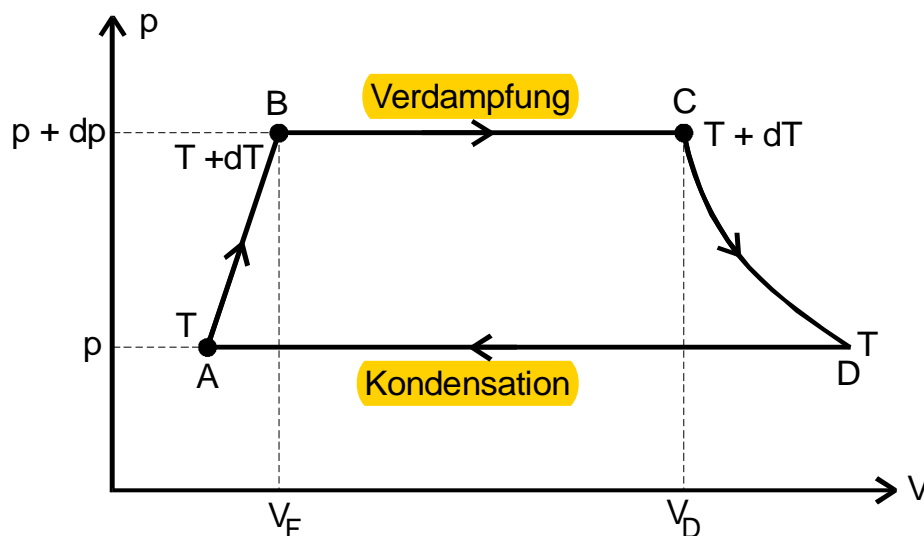


Abb. 2: Darstellung eines Kreisprozesses im pV-Diagramm, bei dem ein Stoff verdampft und wieder kondensiert

Im Ausgangszustand A sei bei der Temperatur T und dem Druck p nur Flüssigkeit vorhanden. Es wird nun eine Wärmemenge  $dQ_{AB}$  zugeführt, sodass die Flüssigkeit den Druck  $p+dp$  und die Temperatur  $T+dT$  annimmt (Zustand B). Sei  $C_F$  die Molwärme der Flüssigkeit, dann gilt

$$(1) \quad dQ_{AB} = C_F dT$$

Nun werde die Flüssigkeit durch Zufuhr der Verdampfungswärme

$$(2) \quad L(T + dT) = L(T) + dL$$

isotherm und isobar **verdampft**. Im Zustand C ist also nur noch Dampf mit dem Volumen  $V_D$  vorhanden. Die **Substanz leistet dabei die Arbeit**

$$(3) \quad -A_{BC} = (p + dp)(V_D - V_F) .$$

Anschließend wird der Dampf durch **Wärmeentzug** auf die Temperatur  $T$  **abgekühlt**. Dabei gibt er die Wärmemenge

$$(4) \quad -dQ_{CD} = C_D dT$$

ab ( $C_D =$  Molwärme des Dampfes). Im Punkte D **kondensiert** man den Dampf schließlich durch **Zufuhr mechanischer Energie**. Damit gelangt er in den Ausgangszustand A zurück, wobei er die Wärmemenge  $L(T)$  abgibt. Der **Arbeitsaufwand** beträgt

$$(5) \quad -A_{DA} = p (V_D - V_F) .$$

Durch **Summation** über die Gleichungen (1), (2) und (4) erhält man für die **insgesamt** bei dem Kreisprozess **zugeführte Wärme** den Ausdruck

$$dQ_{\text{ges}} = C_F dT - C_D dT + L(T) + dL - L(T) .$$

Nach dem **Ersten Hauptsatz** ist  $dQ_{\text{ges}}$  gleich der insgesamt **geleisteten Arbeit**, welche sich nach (3) und (5) zu

$$dp (V_D - V_F)$$

ergibt; demnach gilt

$$(6) \quad (C_F - C_D)dT + dL = (V_D - V_F) dp .$$

Da hier ein **reversibler Kreisprozess** vorliegt, ist nach dem **Zweiten** Hauptsatz die **Summe der reduzierten Wärmemenge gleich Null**, also

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 ,$$

oder ausgeschrieben

$$(7) \quad \frac{C_F dT}{T} + \frac{L + dL}{T + dT} - \frac{C_D dT}{T} - \frac{L}{T} = 0 .$$

Unter Vernachlässigung von Differentialausdrücken 2. Ordnung gilt

$$\frac{L + dL}{T + dT} = \frac{L}{T} + \frac{dL}{T} - \frac{L dT}{T^2} + \dots$$

Daher kann man für (7) auch schreiben

$$(8) \quad (C_F - C_D)dT + dL - \frac{L dT}{T} = 0 .$$

Durch Vergleich von (6) und (8) folgt dann

$$(9) \quad (V_D - V_F) dp = \frac{L}{T} dT .$$

Mit (9) hat man eine **Differentialgleichung** gefunden, mit der man prinzipiell die **Dampfdruckkurve** eines Stoffes **berechnen** kann. Sie wird in der Literatur als **Clausius-Cla-**

**peyronsche Gleichung**<sup>2</sup> bezeichnet. Ihre Integration ist im allgemeinen Falle schwierig, da  $V_D$ ,  $V_F$  und  $L$  komplizierte Funktionen der Temperatur sein können. Es gibt jedoch Temperaturbereiche, in denen über die eben genannten Größen einfache Näherungsannahmen gemacht werden können. Dann ist eine Integration leicht möglich. Dieser Fall soll im nächsten Kapitel behandelt werden.

#### 4. Die Integration der Clausius-Clapeyrsonschen Gleichung unter vereinfachenden Annahmen

Liegt man mit der Temperatur  $T$  weit unter der kritischen Temperatur  $T_{Kr}$ , die in Abb.1 eingeführt wurde und das obere Ende der Dampfdruckkurve beschreibt, dann sind folgende Näherungsannahmen brauchbar:

1.  $V_F$  ist gegenüber  $V_D$  vernachlässigbar.
2.  $V_D$  gehorcht der idealen Gasgleichung

$$V_D(p, T) = R \frac{T}{p} .$$

3.  $L$  ist druck- und temperaturunabhängig.

Unter diesen Voraussetzungen nimmt (9) die Gestalt

$$\frac{R}{p} dp = \frac{L}{T^2} dT .$$

an. Durch Integration folgt hieraus

$$\ln p = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$$

oder

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) .$$

Diese Gleichung folgt auch aus rein kinetischen Überlegungen. Der Druck oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist proportional zur Zahl der Moleküle in der Dampfphase. Es können aber nur diejenigen Moleküle in den Dampfraum übergehen, die eine hinreichend große kinetische Energie besitzen, um die zwischenmolekularen Anziehungskräfte zu überwinden. Sei  $W$  die Energie, die hierzu aufgebracht werden muss, dann beträgt nach der Boltzmann-Statistik der Bruchteil der Moleküle, der mindestens diese Energie besitzt:  $\exp(-W/kT)$ . Somit muss  $p \sim \exp(-W/kT)$  sein.

#### 5. Aufgabe

- a) Man bestimme die Dampfdruckkurve von Wasser im Druckbereich zwischen ca 30 bis 1000 mbar und berechne daraus die (gemittelte) Verdampfungswärme.

<sup>2</sup> benannt nach dem französischen Techniker und Physiker Benoit-Pierre-Emile Clapeyron (1799 – 1864), der die Beziehung (9) noch aus der Stofftheorie der Wärme ableitete, und nach dem deutschen Physiker Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822 – 1888), der (9) mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Wärmelehre bewies.

- b) Man führe dieselbe Messung auch für den Druckbereich von ca. 1 bis 15 bar durch und berechne daraus die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme.
- c) Man bestimme die Dampfdruckkurve einer weiteren Substanz im Druckbereich zwischen 30 und 100 mbar und berechne ihre (gemittelte) Verdampfungswärme.

## 6. Hinweise zur Bedienung der Messapparatur

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve im Druckbereich  $p \leq 1$  bar kann man die in Abb.3 skizzierte Apparatur verwenden:

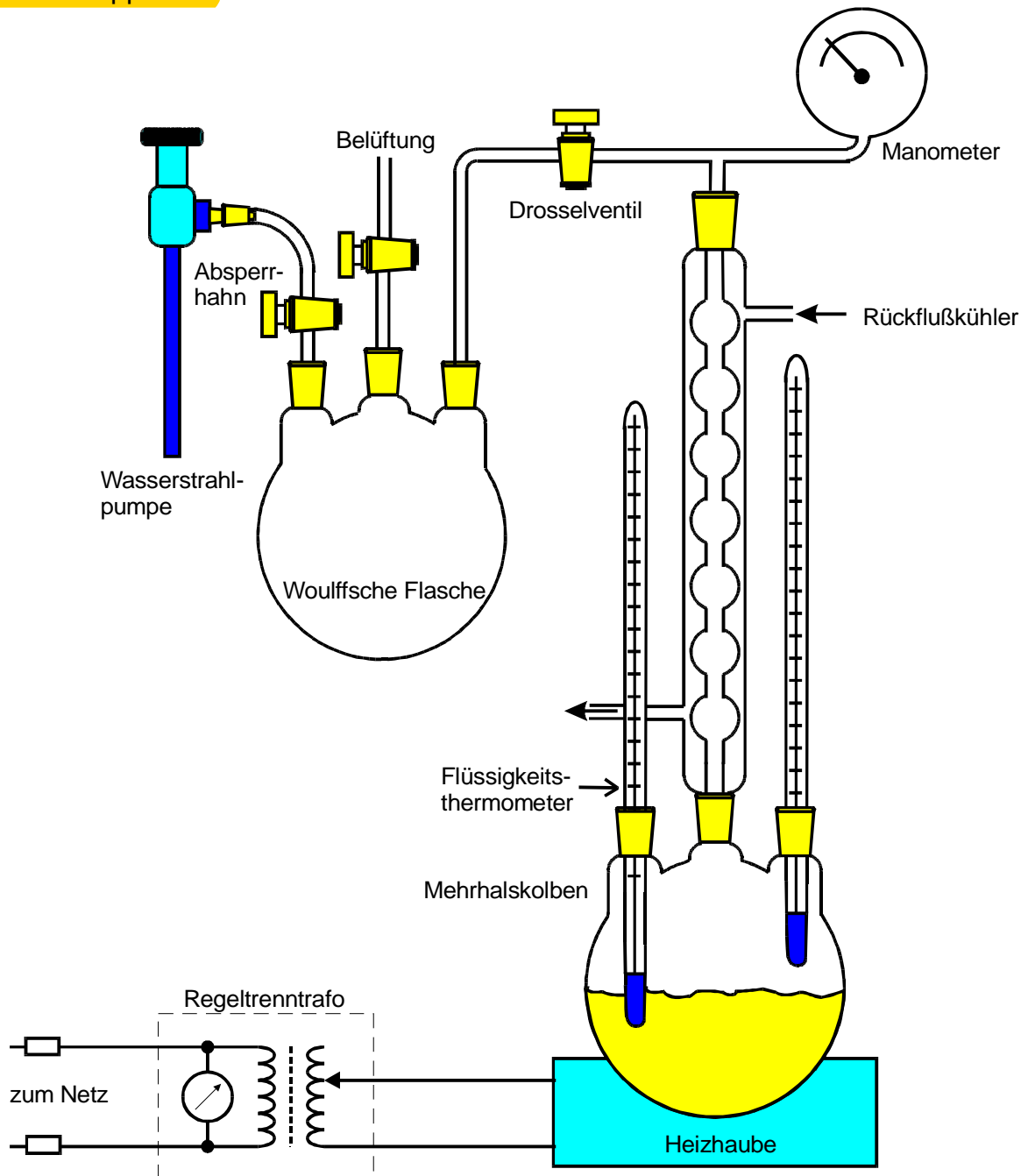


Abb.3: Skizze der für den Druckbereich  $p \leq 1$  Bar verwendeten Messapparatur

Sie lässt sich mittels einer Wasserstrahlpumpe<sup>3</sup> evakuieren. Hierzu müssen der Absperrhahn und das Drosselventil geöffnet sowie das Belüftungsventil geschlossen sein. Der erreichte Enddruck hängt von der Leitungswassertemperatur ab.

Der Rückflusskühler dient dazu, die aufsteigenden Dämpfe zu kondensieren, damit sie nicht in das Manometer gelangen oder von der Pumpe abgesaugt werden. Während der Messung sollte die Kühlschlange ständig von einer geringen Kühlwassermenge durchflossen werden. Die sogenannte Woulffsche Flasche verhindert, dass beim Abdrehen der Leitungswasserzufuhr eventuell kaltes Wasser in die erhitzte und evakuierte Glasapparatur eindringt. Es sollte daher zuerst immer der Absperrhahn geschlossen werden, bevor man die Wasserstrahlpumpe abstellt.

Zu Beginn einer Messreihe evakuiert man die kalte Apparatur auf den niedrigsten erreichbaren Druck. Dann schließt man den Absperrhahn sowie das Drosselventil und heizt den Mehrhalskolben mit der zu untersuchenden Substanz darin mittels der Heizhaube auf. Die Kühlwasserzufuhr wird zeitgleich eingeschaltet. Nach kurzer Anheizzeit müsste die Substanz sieden. Wenn das nicht der Fall ist, öffnet man das Drosselventil ein wenig, um den Innendruck im Kolben noch etwas abzusenken. Sodann liest man bei eingeschalteter Heizung laufend Dampfdruck und zugehörige Siedetemperatur ab. Am zuverlässigsten kann die Temperatur an dem Thermometer abgelesen werden, welches in den Dampfraum eintaucht. Mit zunehmender Temperatur muss der Kühlwasserdurchfluss immer weiter verringert werden; sonst erreicht man nicht einmal Siedetemperaturen von 80°C. Oberhalb dieses Wertes darf das Kühlwasser nur noch tropfenweise fließen.

**Sicherheits-Hinweis:** Beim Umgang mit evakuierten Glasapparaturen sollte man seine Augen durch eine Schutzbrille vor umherfliegenden Glassplittern schützen, die bei Implosionen entstehen können.

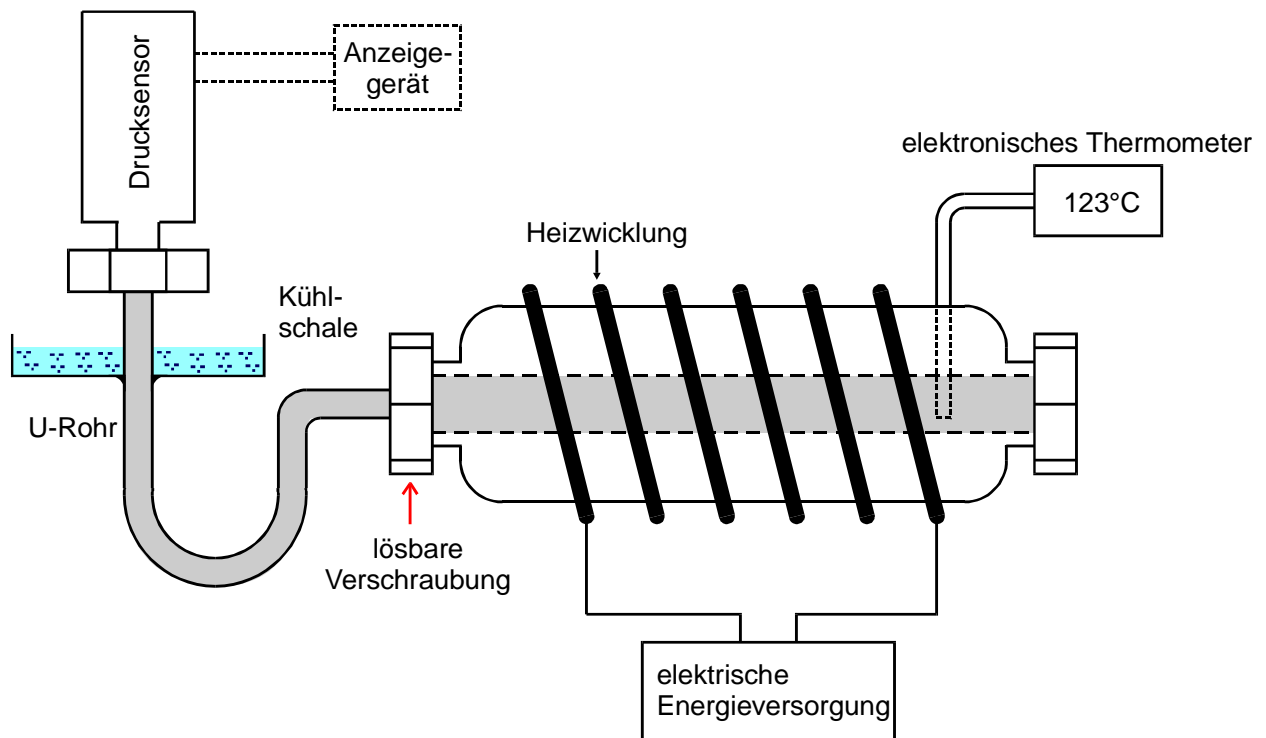
Um den Verlauf der Dampfdruckkurve bei Drücken  $> 1 \text{ Bar}$  zu untersuchen, kann man die Abb. 4 skizzierte Apparatur verwenden. Das Gerät besteht aus einem durchbohrten Stahlbolzen, dessen Hohlraum die zu untersuchende Substanz enthält, einem U-Rohr und einem Drucksensor. Der Stahlzylinder ist von einer Heizwicklung umgeben, die von einem geregelten Netzgerät gespeist wird. In eine Bohrung neben dem Hohlraum ragt der Fühler eines elektronischen Thermometers hinein, sodass die jeweilige Temperatur der Substanz gemessen werden kann.

Zur Vorbereitung der Messung öffnet man die Verschraubung am Stahlrohr und fülle den Hohlraum vollständig mit destilliertem und entgastem Wasser. Sodann verschließe man die Verschraubung wieder sorgfältig. Sie enthält als Dichtung eine Bleiplatte.

Während einer Messung heizt man den Stahlbolzen hinreichend langsam auf und liest jeweils den Sättigungsdampfdruck und die zugehörige Siedetemperatur ab. Es ist darauf zu achten, dass der Vollausschlag des Manometers keinesfalls überschritten wird. Um eine Erwärmung des Drucksensors zu vermeiden, fülle man die darunter angebrachte Kupferschale mit einer kleinen Menge kalten Wassers.

<sup>3</sup> Zur Funktion dieses Gerätes siehe z.B. Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. I



Abb.4: Skizze der Messapparatur für den Druckbereich  $p > 1$  Bar

## 7. Hinweise zur Auswertung der Ergebnisse

- Man stelle in einem Diagramm den Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke absolute Temperatur dar.
- Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimme man die gemittelte Verdampfungswärme für den Druckbereich  $p \leq 1$  Bar.
- Mit Hilfe der Allgemeinen Gasgleichung schätze man für  $T = 373$  K die "äußere Verdampfungswärme"  $L_a$  ab; damit ist diejenige Energie gemeint, die notwendig ist, um das Volumen des Wassers von  $V_F$  auf  $V_D$  auszudehnen. Die Differenz  $L_i := L - L_a$  ist dann gleich der Arbeit, die zur Überwindung der molekularen Anziehungskräfte bei der Verdampfung erforderlich ist. Man berechne die Größe  $L_i$  pro Molekül und drücke das Ergebnis in eV aus.
- Aus der Messreihe für  $p > 1$  Bar versuche man die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur herauszufinden. Man löse dazu die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (9) nach  $L$  auf. Um den darin auftretenden Differentialquotienten  $dp/dT$  bestimmen zu können, errechne man aus den gemessenen  $(p, T)$ -Wertepaaren ein Ausgleichspolynom von mindestens 3. Grad und leite dieses nach  $T$  ab.  $V_D$  kann jetzt nicht mehr aus der Allgemeinen Gasgleichung errechnet werden. Eine bessere Näherung stellt die Gleichung

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) V = RT \quad \text{mit} \quad a = 0,9 \frac{\text{Joule m}^3}{\text{Mol}^2}$$

dar.