

# 20 Phasenübergänge

## 20.1 Phasenübergänge und Phasendiagramme

**Verschiedene Phasenübergänge.** Führt man einem chemisch einheitlichen, festen Körper Wärme zu, erhöht sich im Allgemeinen seine Temperatur. Das kann man aus dem ersten Hauptsatz ersehen, wenn man ihn in der Form

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + p dV$$

schreibt. Die Volumenänderung fester Körper bei Temperatursteigerung ist längst nicht so groß wie die von Gasen, so dass man meistens die Ausdehnungsarbeit  $p dV$  vernachlässigen kann. Für die Änderung der inneren Energie kann man dann

$$dU = mc_p dT$$

setzen, wenn die Wärme  $\delta Q$  bei konstantem Druck zugeführt wird.  $c_p$  ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck. Dann ist

$$\delta Q = mc_p dT, \quad (20.1)$$

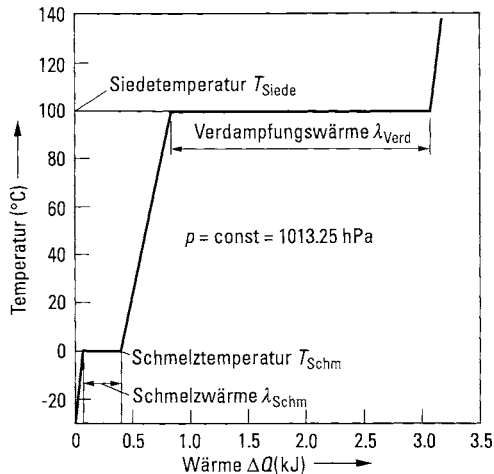
und man sieht, dass sich durch Zuführung der Wärme  $\delta Q$  der Körper um die Temperaturdifferenz  $dT$  erwärmt. Die Temperatur eines festen Körpers lässt sich jedoch nicht beliebig weit erhöhen. Je nach dem Stoff, aus dem der Körper besteht, ändert sich bei einer bestimmten Temperatur sein Aggregatzustand. Es findet ein *Phasenübergang* statt. Er wird flüssig oder er geht in den gasförmigen Zustand über. Weiter unten wird gezeigt, dass die Umwandlungstemperatur vom Druck abhängig ist.

Auch die Temperatur einer Flüssigkeit wird durch Wärmezufuhr entsprechend ihrer spezifischen Wärmekapazität erhöht, bis ebenfalls bei einer vom Druck abhängigen Temperatur die Flüssigkeit siedet und unter ständiger Wärmeaufnahme vollständig verdampft, d. h. in die gasförmige Phase übergeht.

Es gibt jedoch auch Stoffe, wie z. B. Schwefel, die in verschiedenen, ineinander umwandelbaren Kristallformen kristallisieren. Der Phasenübergang des rhombischen in den monoklinen Schwefel gehorcht ganz ähnlichen Gesetzen wie das Schmelzen.

Auch im flüssigen Aggregatzustand können bei manchen organischen Stoffen Phasenübergänge stattfinden. Von zwei flüssigen Modifikationen ist z. B. die eine isotrop und die andere anisotrop. Wegen der u. a. optisch messbaren Anisotropie nennt man solche Stoffe *flüssige Kristalle*.

**Umwandlungswärmen.** Um die verschiedenen Phasenübergänge eines ursprünglich festen Körpers zu beobachten, kann man den folgenden Versuch durchführen: Einem Stück Eis der Masse 1 g, das sich zu Beginn des Versuchs auf der Temperatur  $-30^\circ\text{C}$  ( $T_0 = 243\text{ K}$ ) befindet, wird durch eine elektrische Heizung in jedem Zeitabschnitt eine



**Abb. 20.1** Verlauf der Temperatur bei der Erwärmung von 1 g Wasser bei Atmosphärendruck

konstante Wärme zugeführt, wobei der Druck konstant gehalten wird. Aus bestimmten Gründen, die weiter unten erläutert werden, darf die pro Zeit zugeführte Wärme nicht zu groß sein. Die Temperatur der Versuchssubstanz wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Weil in gleicher Zeit auch immer gleiche Wärme übertragen wird, kann auf der Abszisse der graphischen Darstellung  $T = T(t)$  auch die zugeführte Wärme  $\Delta Q$  aufgetragen werden. Als Versuchsergebnis erhält man die Kurven, die in Abb. 20.1 dargestellt sind.

Die Interpretation des bei  $-30\text{ °C}$  beginnenden Kurventeils bereitet keine Schwierigkeit, denn die Integration des ersten Hauptsatzes in der Form der Gl. (20.1) liefert

$$\Delta Q = mc_{p,\text{Eis}} \cdot \Delta T = mc_{p,\text{Eis}} \cdot (T - T_0),$$

also einen linearen Zusammenhang zwischen  $\Delta Q$  und  $T$ . Das Gleiche gilt für die anderen Kurvenstücke mit Ausnahme der Horizontalen. Man kann hier ganz entsprechend schreiben:

$$\Delta Q = mc_{p,\text{Fl}} \cdot \Delta T = mc_{p,\text{Fl}} \cdot (T - T_{\text{Schm}})$$

und

$$\Delta Q = mc_{p,\text{Gas}} \cdot \Delta T = mc_{p,\text{Gas}} \cdot (T - T_{\text{Siede}}).$$

Die unterschiedliche Neigung der drei Geraden weist auf die Verschiedenheit der spezifischen Wärmekapazitäten  $c_{p,\text{Eis}}$  der festen Substanz,  $c_{p,\text{Fl}}$  der Flüssigkeit und  $c_{p,\text{Gas}}$  des Gases hin. Überraschend sind die beiden zur  $\Delta Q$ -Achse parallelen Kurvenstücke. Hier ändert sich die Temperatur nicht, obwohl einmal ungefähr 335 J und im anderen Fall etwa 2260 J zugeführt worden sind. Beim Versuch kann man beobachten, dass sich bei der konstanten Temperatur von  $0\text{ °C}$  ( $T = 273\text{ K}$ ) die Substanz von der festen in die flüssige Phase und bei  $100\text{ °C}$  die flüssige in die gasförmige übergeht. Man muss daraus schließen, dass die zugeführten Wärmen für diese Umwandlung gebraucht wurden. Diese Vermutung wird erhärtet durch die Tatsache, dass auch beim langsamen Abkühlen der Substanz die gleiche Kurve  $T = T(\Delta Q)$  durchlaufen wird. Das heißt, durch die Kondensation bei  $100\text{ °C}$  wird die gleiche Wärme frei, die beim Verdampfen aufgebracht werden muss.

Außerdem erweisen sich die zuzuführenden Wärmen als proportional zu den umgewandelten Stoffmengen. Man nennt diese Wärmen deshalb *Umwandlungswärmen* und je nach der Art der betreffenden Umwandlung speziell *Schmelzwärme*, *Verdampfungswärme*, *Kristallisationswärme* usw. Aus dem oben durchgeführten Versuch ergibt sich für die Schmelzwärme von Wasser  $\lambda_{\text{Schm}} = 335 \text{ J/g}$  und für die Verdampfungswärme  $\lambda_{\text{Verd}} = 2260 \text{ J/g}$ . Zur anschaulichen Erklärung dieser Versuchsergebnisse denke man daran, dass in einem Festkörper die Atome an bestimmte Gleichgewichtslagen gebunden sind. Sollen sie wie in einer Flüssigkeit gegeneinander verschiebbar sein, müssen sie gegen die Bindungskräfte im Gitter aus ihren Gleichgewichtslagen entfernt werden. Die dazu insgesamt erforderliche Arbeit ist die Schmelzwärme. Entsprechendes gilt beim Übergang aus der Flüssigkeit in den Gaszustand, denn auch in der Flüssigkeit wirken noch Kräfte zwischen den Atomen, die im Gas vernachlässigbar klein sind.

Am Anfang dieses Abschnitts wurde darauf hingewiesen, dass die Umwandlungstemperaturen vom Druck abhängen. Würde man den erwähnten Versuch statt bei einem Druck von 1 bar bei 10 bar durchführen, würde man als Schmelztemperatur von Wasser eine niedrigere und als Verdampfungstemperatur eine höhere Temperatur messen. Das Absinken der Schmelztemperatur bei steigendem Druck ist eine Besonderheit des Wassers. Im Allgemeinen nehmen sowohl Schmelz- als auch Verdampfungstemperatur mit dem Druck zu. In der Versuchsbeschreibung wird gefordert, dass die Erwärmung und auch die Abkühlung der Substanz nicht zu schnell erfolgen dürfen. Erwärmt man Wasser z. B. schnell von einer Temperatur unterhalb des Siedepunkts, kann man erreichen, dass die Temperatur der Flüssigkeit über  $100^\circ\text{C}$  ansteigt, ohne dass das Wasser siedet. Plötzlich entstehen dann an irgendeiner Stelle Dampfblasen, und unter heftigem, zum Teil explosionsartigem Sieden geht die Temperatur der Flüssigkeit dann auf  $100^\circ\text{C}$  zurück. Der Zustand oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  ist mit dem eines mechanischen Systems im labilen Gleichgewicht vergleichbar. Beim geringsten Anstoß geht das System in die stabile Gleichgewichtslage über. Man nennt diese Erscheinung *Überhitzung*, eine Unterschreitung der Umwandlungstemperatur beim Abkühlen wird als *Unterkühlung* bezeichnet.

Zusammengefasst gilt für alle Phasenübergänge: Sie finden bei einer festen, vom Druck abhängigen Temperatur statt. Bei der Umwandlung wird eine bestimmte Wärme – die Umwandlungswärme – gebraucht, oder sie wird frei, je nach der Richtung der Umwandlung.

**Druck-Temperatur-Diagramme.** Eine Koexistenz zweier Phasen ist nur bei bestimmten Werten von Druck und Temperatur möglich. Bei Zufuhr von Wärme wird dann bei konstant gehaltenem Druck die Temperatur nicht erhöht, sondern es wird ein Teil der Substanz von einer Phase in die andere umgewandelt. Wichtiges Ergebnis der Untersuchungen ist die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* (Herleitung s. Abschn. 20.2), die in gleicher Weise für die verschiedenen Phasenübergänge gilt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{nA}{T \cdot \Delta V}. \quad (20.2)$$

Darin ist  $n = N/N_A$  die Stoffmenge,  $A$  die molare Phasenumwandlungswärme und  $\Delta V$  die Differenz der Volumina  $V_1$  (der Substanz in Phase 1) und  $V_2$  (der Substanz in Phase 2). Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung beschreibt die Steigung der Gleichgewichtskurven im Druck-Temperatur-Diagramm (*Phasendiagramm*). Wie man sieht, ist die Steigung abhängig von der Umwandlungswärme und der Differenz der Volumina und damit für die einzelnen Phasenübergänge sicher verschieden. Beim Übergang vom festen zum flüssi-

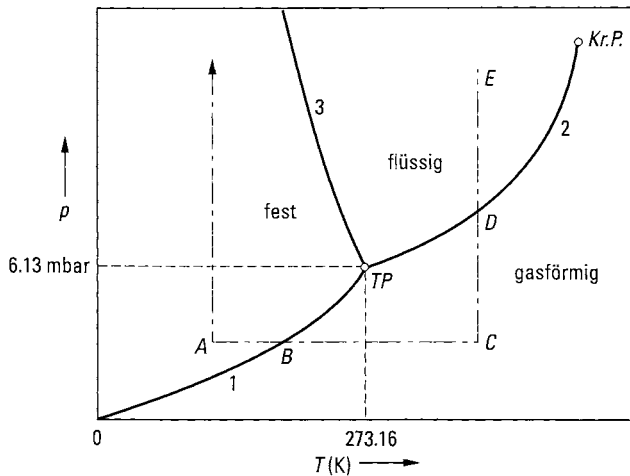


Abb. 20.2 Phasendiagramm von Wasser

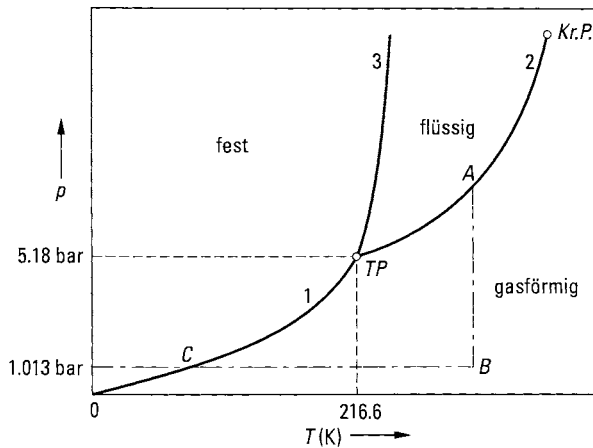


Abb. 20.3 Phasendiagramm von Kohlendioxid

gen Zustand ist die Änderung  $\Delta V$  sehr viel kleiner als beim Übergang aus dem flüssigen oder festen Zustand in den Gaszustand. Die Steigung der Dampfdruckkurve (2) und der Sublimationskurve (1) ist daher immer kleiner als die der Schmelzkurve (3), wie es die Phasendiagramme für Wasser und Kohlendioxid in Abb. 20.2 und 20.3 zeigen.

Im Allgemeinen ändert sich die Umwandlungswärme mit der Temperatur und auch die Änderung der Volumina  $\Delta V$ , die der Änderung der Dichten in den beiden Zuständen entspricht, hängt von der Temperatur ab. Zur Integration der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, die dann die Gleichgewichtskurven  $p = p(T)$  liefert, muss daher die Temperaturabhängigkeit der Dichten und der Umwandlungswärme bekannt sein.

Betrachtet man nur Teile der Dampfdruckkurve, kann man annehmen, dass die Verdampfungswärme konstant ist. Außerdem ist in der Differenz  $\Delta V$  das Volumen der flüssigen Phase gegenüber dem Gasvolumen wegen der sehr unterschiedlichen Dichten zu

vernachlässigen. Man erhält damit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n A_{\text{verd}}}{T \cdot V_{\text{gas}}}.$$

Nimmt man noch an, dass für das Gas die Zustandsgleichung für ideale Gase gilt, also

$$p \cdot V_{\text{gas}} = NkT = nRT$$

( $k$  = Boltzmann-Konstante,  $n$  = Stoffmenge und  $R$  = allgemeine Gaskonstante), so ist

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{A_{\text{verd}}}{RT^2}.$$

Nach der Integration ergibt sich

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{A_{\text{verd}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

worin  $p_1$  der zur Temperatur  $T_1$  gehörende *Sättigungsdampfdruck* ist, meist kurz *Dampfdruck* genannt. Trägt man die Dampfdruckkurve in ein Phasendiagramm ein, in dem  $\ln p$  über  $1/T$  aufgetragen ist, ergeben sich Geraden, deren Steigung ein Maß für die Verdampfungswärme ist.

In den Phasendiagrammen in Abb. 20.2 und 20.3 sieht man, dass sich die drei Kurven unterschiedlicher Steigung, die durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung beschrieben werden, in einem Punkt, dem sogenannten *Tripelpunkt*  $TP$  schneiden. Die Kurven teilen die gesamte Fläche der Diagramme in drei Gebiete. Auf der Kurve 1 sind die feste Substanz und das Gas miteinander im Gleichgewicht. Auf der Kurve 2 (der Dampfdruckkurve, die am kritischen Punkt  $Kr.P.$  endet) sind Flüssigkeit und Gas und auf der Kurve 3 (der Schmelzdruckkurve) Flüssigkeit und feste Phase miteinander im Gleichgewicht. Am Tripelpunkt schließlich existieren alle drei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander. Die betrachtete Substanz ist z. B. in der gasförmigen Phase, wenn sie sich unter einem Druck  $p$  auf einer Temperatur  $T$  befindet und dieses Wertepaar ( $p$ ,  $T$ ) einen Punkt rechts der Kurven 1 und 2 im Phasendiagramm ergibt. Entsprechendes gilt für Wertepaare in den anderen Gebieten. Der zugehörige Zustand fest, flüssig oder gasförmig ist eingetragen.

Unter Benutzung des Phasendiagramms von Wasser (Abb. 20.2), das allerdings maßstäblich nicht richtig gezeichnet ist, soll nun die Änderung des Aggregatzustands eines Systems verfolgt werden. Geht man z. B. vom Punkt  $E$  aus, bei dem das Wasser flüssig ist, und erniedrigt den Druck, wobei man die Temperatur konstant hält, so siedet es bei Erreichen des Punktes  $D$ . Um die Temperatur an diesem Punkt konstant zu halten, wird aus der Umgebung die *Verdampfungswärme* zugeführt, wobei das Wasser verdampft. Bei weiterer Drucksenkung bis zum Punkt  $C$  ist die gesamte Substanz gasförmig und behält diesen Zustand auch bei, wenn jetzt bei konstantem Druck die Temperatur erniedrigt wird. Am Punkt  $B$  geht das Gas bei konstanter Temperatur unter Abgabe der *Sublimationswärme* in den festen Zustand über. Nach weiterer Abkühlung bis zum Punkt  $A$  werde dann der Druck bei konstanter Temperatur vergrößert. Eine Substanz wie Kohlendioxid würde dabei auch bei sehr hohen Drücken fest bleiben. Beim Wasser jedoch ist die Differenz  $\Delta V = V_{\text{Fl}} - V_{\text{Eis}}$  kleiner als null, weil die Dichte von Eis kleiner ist als die der Flüssigkeit. Bei einem bestimmten, von der Temperatur abhängigen Druck schmilzt deshalb das Eis (allerdings nur oberhalb von  $-21^\circ\text{C}$  ( $252\text{ K}$ )).

Der Tripelpunkt des Wassers liegt bei  $p = 6.13 \text{ mbar}$  und  $T = 273.16 \text{ K}$ , der von Kohlendioxid bei  $p = 5.18 \text{ bar}$  und  $T = 216.6 \text{ K}$ . Man sieht unmittelbar aus den Abb. 20.2 und 20.3, dass bei einem Druck, der kleiner ist als der Druck beim Tripelpunkt, die Substanzen nicht in der flüssigen Phase existieren können. Kohlendioxid kann z. B. bei Atmosphärendruck nicht flüssig sein, unabhängig davon, auf welcher Temperatur es sich befindet. Festes Kohlendioxid (sogenanntes Trockeneis) geht deshalb unter dem Druck von 1 bar bei etwa  $-80^\circ \text{C}$  direkt in den Gaszustand über, ohne erst zu schmelzen (Punkt C in Abb. 20.3).

Wegen der großen Steigung der Schmelzdruckkurve der Stoffe verläuft diese fast parallel zur  $p$ -Achse. Die Temperatur des Tripelpunkts der meisten Substanzen unterscheidet sich daher nur wenig von der Schmelztemperatur unter dem Druck  $p = 1 \text{ bar}$ .

Seit 1948 ist der Tripelpunkt des Wassers, der um  $0.0098 \text{ K}$  über dem Schmelzpunkt des Eises bei 1 bar liegt, als Fixpunkt der thermodynamischen Temperaturskala festgelegt. Man hat den Tripelpunkt gewählt, weil er sich besser als der Eispunkt reproduzieren lässt. Zur Darstellung des Tripelpunkts benutzt man ein Glasgefäß, das ganz ähnlich aussieht wie das Gerät zum Nachweis der Unterkühlung von Wasser in Abb. 20.24 (Abschn. 20.3). In dem äußeren Mantel befindet sich möglichst reines, luftfreies Wasser, das mit seinem Dampf im Gleichgewicht steht. Stellt man das Gefäß in ein Kältebad von  $-5^\circ \text{C}$ , wird das Wasser zunächst unterkühlt. Nach Aufhebung der Unterkühlung, die von selbst eintritt, gefriert ein Teil des Wassers. Man entnimmt das Gefäß jetzt dem Kältebad und kann in ihm die Temperatur des Tripelpunkts über lange Zeit halten, wenn man es in ein Bad mit schmelzendem Eis hält.

Das Phasendiagramm von Stoffen mit nur drei Phasen ist relativ einfach. Es enthält immer nur einen Tripelpunkt. Eine große Zahl von Stoffen existiert jedoch in zwei oder mehr festen Phasen, die sich in der Kristallstruktur unterscheiden. Kühlt man z. B. flüssigen Schwefel bei konstantem Druck  $p = 1 \text{ bar}$  ab, so erstarrt er bei etwa  $120^\circ \text{C}$ . Die entstehenden Kristalle sind monoklin. Kühlt man weiter ab, kann man bei etwa  $95.5^\circ \text{C}$  eine Umwandlung im festen Zustand beobachten. Die Gitterbausteine ordnen sich etwas um, so dass das Gitter nun eine rhombische Struktur hat.

Besonders bei Umwandlungen im festen Zustand kann die Gleichgewichtskurve durch Unterkühlung oder Überhitzung überschritten werden. In Abschn. 21.3 wird zur Prüfung des Nernst'schen Wärmetheorems die experimentelle Untersuchung der Schwefelumwandlung bei verschiedenen Temperaturen dienen.

Das Phasendiagramm des Schwefels zeigt Abb. 20.4. Durch das Auftreten von vier Phasen (2 festen, 1 flüssigen und 1 gasförmigen) enthält es drei Tripelpunkte  $A$ ,  $B$  und  $C$ , an denen jeweils drei der vier Phasen miteinander im Gleichgewicht sind. Viele Stoffe, die bei Atmosphärendruck nur in einer kristallinen Phase existieren, haben bei sehr hohen Drücken mehrere andere Kristallstrukturen (Hochdruckmodifikationen). Auch vom Wasser sind bei Drücken über etwa 2000 bar bisher sechs verschiedene Hochdruckmodifikationen nachgewiesen worden (Abb. 20.5). Besonders P. W. Bridgman (1882 – 1961) hat auf diesem Gebiet viele Experimente durchgeführt.

**Gibbs'sche Phasenregel.** Sehr viel komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man die Phasen eines Systems untersucht, das mehrere chemisch verschiedene Komponenten enthält, zwischen denen im allgemeinen Fall auch chemische Reaktionen ablaufen können. Die Beschreibung solcher Systeme ist zuerst in den Jahren 1875 – 1876 von J. W. Gibbs (1839 – 1903) angegeben worden. Als *Komponente* bezeichnet man die chemisch

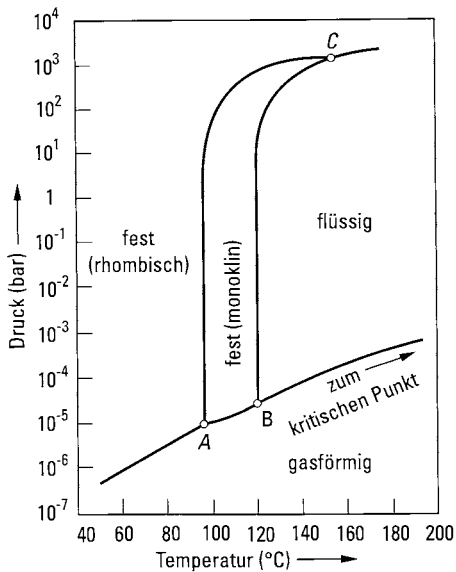


Abb. 20.4 Phasendiagramm von Schwefel

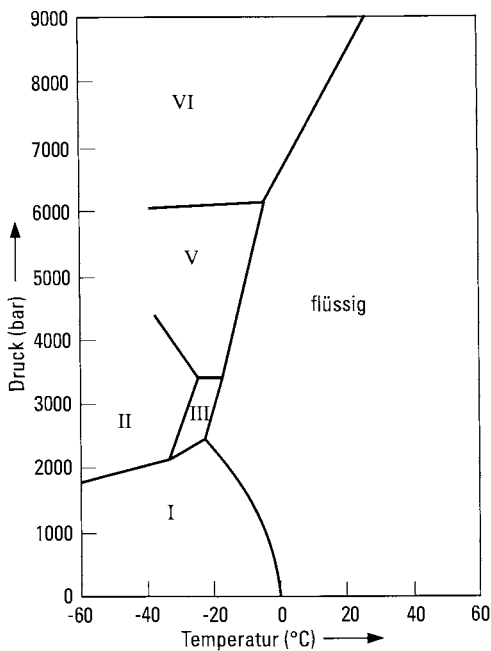


Abb. 20.5 Phasendiagramm von Wasser für einen größeren Druckbereich. Die Hochdruck-Modifikation VII ist im Bild nicht sichtbar, da sie erst bei einem Druck von etwa 20 000 bar auftritt. Eine Modifikation IV wurde früher angenommen, wird heute jedoch bezweifelt.

verschiedenen Bestandteile eines Systems, die aber voneinander unabhängig sein müssen. Allgemein ist die Anzahl der Komponenten gleich der Anzahl der chemisch voneinander verschiedenen Substanzen, vermindert um die Anzahl der Reaktionsgleichungen für die Reaktionen, die im System ablaufen können. Den Zusammenhang zwischen der Anzahl der Komponenten und Phasen und der Anzahl der unabhängigen Variablen des Systems zeigt die *Gibbs'sche Phasenregel*. Unter Variablen eines Systems versteht man hier die Temperatur, den Druck und die Konzentrationen der chemisch verschiedenen Substanzen. In Analogie zur Mechanik nennt man die Anzahl der unabhängigen Variablen die *Freiheitsgrade*  $F$  eines Systems. Die Gibbs'sche Phasenregel lautet

$$P + F = K + 2.$$

Darin ist  $P$  die Anzahl der Phasen,  $K$  die Anzahl der Komponenten und  $F$  die Anzahl der Freiheitsgrade. Eine strenge Ableitung der Phasenregel geht vom ersten und zweiten Hauptsatz aus.

Als Beispiele für die Gibbs'sche Phasenregel sollen noch einmal die Phasendiagramme von Wasser und Schwefel (Abb. 20.2 und 20.4) betrachtet werden. Da ein aus Wasser bestehendes System nur eine Komponente besitzt ( $K = 1$ ), kann nach der Phasenregel die Summe aus der Zahl der Phasen und der Freiheitsgrade immer nur den Wert 3 haben. Nun gibt es Zustände mit zwei Freiheitsgraden, in denen also Druck und Temperatur unabhängig voneinander gewählt werden können. In diesen Zuständen kann dann nur eine Phase existieren. Das sind bei Wasser die in Abb. 20.2 den Gebieten fest, flüssig und gasförmig zugeordneten Zustände, in denen tatsächlich jeweils nur eine Phase vorhanden ist. Entlang den Gleichgewichtskurven hat das System nur einen Freiheitsgrad, weil durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ein Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur gegeben ist. In diesem Fall müssen zwei Phasen koexistieren. Das sind die Bedingungen, die auf der Schmelzkurve, der Sublimationskurve und der Dampfdruckkurve herrschen. Im Tripelpunkt hat das System keinen Freiheitsgrad. Dann koexistieren die drei Phasen. Was vorher anschaulich an den Phasendiagrammen erklärt wurde, ergibt sich jetzt als strenge Folgerung aus der Phasenregel.

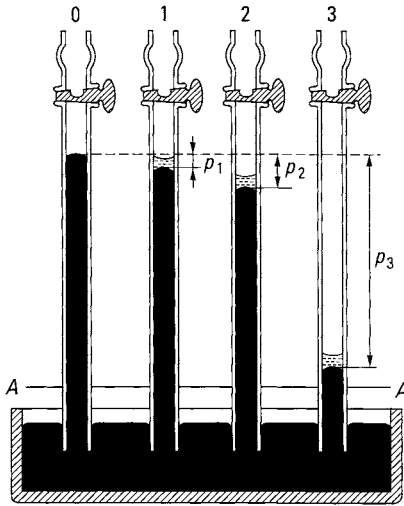
Betrachtet man die Verhältnisse beim Schwefel (Abb. 20.4), der auch ein System mit nur einer Komponente darstellt, so muss auch hier die Summe der Anzahl der Phasen und der Freiheitsgrade 3 betragen. Daraus folgt, dass es unmöglich ist, dass alle vier Phasen miteinander im Gleichgewicht sind. Allgemein: Ein Einstoffsystem kann keinen Quadrupelpunkt besitzen. Ein solcher kann nur auftreten, wenn das System mindestens zwei Komponenten hat.

Abschließend kann man sagen, dass das gesamte Gebiet der Phasenübergänge von zwei Gesetzen beschrieben wird. Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ergibt die Steigung der Kurven im Phasendiagramm und die Gibbs'sche Phasenregel die Anzahl der Phasen.

## 20.2 Verdampfung und Verflüssigung

**Verdampfung.** Verdampft Wasser unter Atmosphärendruck, müssen die aus der Flüssigkeit austretenden Moleküle durch die darüber befindliche Luft diffundieren, um sich von der Oberfläche zu entfernen. Will man den eigentlichen Mechanismus und die Gesetze der Verdampfung studieren, ist es daher einfacher, wenn die Flüssigkeit ungestört in ein





**Abb. 20.6** Nachweis des unterschiedlichen Dampfdrucks von Flüssigkeiten im Vakuum (unterhalb der Linie *AA* ist der Aufbau stark verkürzt gezeichnet). Das Küken des Hahns ist nur bis zur Hälfte durchbohrt, so dass die Flüssigkeit portionsweise in das Vakuum gefüllt werden kann.

Vakuum verdampft. Dazu kann man folgenden Versuch durchführen: Das Rohr eines Quecksilber-Barometers sei oben mit einem Hahn abgeschlossen, dessen Küken nur bis zur Hälfte durchbohrt ist. In dem Raum zwischen Quecksilbermeniskus und Hahn befindet sich dann ein Vakuum (Abb. 20.6, ganz links). Das ist nicht ganz richtig, wie sich weiter unten herausstellen wird, jedoch stören die wenigen im Raum vorhandenen Quecksilberatome den Versuch nicht. In das Rohr oberhalb des Hahns wird nun z. B. flüssiger Äther gefüllt und durch mehrmaliges Drehen des Kükens in das Vakuum portionsweise eingelassen. Man beobachtet, dass sich der Äther auf der Oberfläche des Quecksilbers sammelt und dass gleichzeitig die Höhe der Quecksilbersäule stark abnimmt. Der Raum über dem Meniskus ist jetzt mit Ätherdampf gefüllt, dessen Druck aus der Differenz der Höhen vor und nach dem Einfüllen bestimmt werden kann (Abb. 20.6, ganz rechts). Führt man den Versuch statt mit Äther mit Wasser oder mit Alkohol durch, zeigt sich das gleiche Verhalten. Bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  misst man für Wasser  $p_1 = 23.3$  mbar, für Alkohol  $p_2 = 58.7$  mbar und für Äther  $p_3 = 589$  mbar.

Aus der Beobachtung, dass nicht die gesamte Flüssigkeit verdampft und sich unabhängig von der Menge der eingefüllten Flüssigkeit immer der gleiche Druck einstellt, kann man schließen, dass sich die Flüssigkeit und das darüber befindliche Gas im Gleichgewicht befinden. Bei einem bestimmten Druck verdampfen offenbar genauso viele Atome aus der Flüssigkeit wie gleichzeitig wieder kondensieren. Man nennt den sich einstellenden Druck den *Sättigungsdruck* oder *Dampfdruck* des Gases. Dieser Druck ist von der Temperatur abhängig. Er steigt mit zunehmender Temperatur (Abb. 20.2 und 20.3). Äther hat bei  $10^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von  $p_3 = 389$  mbar und bei  $30^\circ\text{C}$  schon  $p_3 = 864$  mbar.

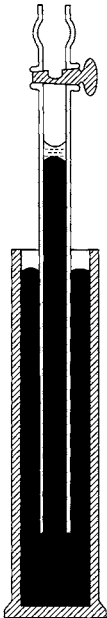
Aus diesen Überlegungen folgt, dass sich auch über dem flüssigen Quecksilber Quecksilberdampf befinden muss. Der Raum oberhalb des Meniskus enthält also tatsächlich Quecksilberatome. Jedoch ist bei  $20^\circ\text{C}$  der Dampfdruck von Quecksilber nur  $2.4 \cdot 10^{-3}$  mbar und damit gegenüber dem Druck der eingefüllten Flüssigkeiten vernachlässigbar.

Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas kann sich nur in einem geschlossenen Gefäß ausbilden, aus dem das Gas nicht entweichen kann. Der Druck wächst dann mit fortschreitender Verdampfung, bis Stillstand eintritt. Nimmt man so wenig Flüssigkeit bei

dem obigen Versuch, dass das ganze Quantum bereits verdampft ist, bevor der zugehörige Dampfdruck erreicht ist, hat man nur Gas im Gefäß. Je größer das Gefäß ist, desto mehr Flüssigkeit muss man nehmen, um das Gleichgewicht zu erreichen. Daher verdampft jede Flüssigkeit vollständig bei jeder Temperatur in einem offenen Gefäß. Allerdings wird der Vorgang dadurch verlangsamt, dass die Moleküle durch die atmosphärische Luft hindurch diffundieren müssen. Man pflegt diese langsame Verdampfung als *Verdunstung* zu bezeichnen. Sie wird weiter unten genauer behandelt.

Oben wurde schon beschrieben, dass der Dampfdruck eines Gases von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit ist eine andere als die für ein Gas, das sich nicht im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindet. Für dieses Gas gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz  $p = p_0(1 + \alpha t)$ , während man für das aus Gas und Flüssigkeit bestehende System eine andere Abhängigkeit  $p = p(t)$  findet. Das ist aber zu erwarten, denn die Atome können bei Veränderung der Temperatur nicht nur ihre mittlere Geschwindigkeit, sondern auch ihre Anordnung ändern. Weil das System Flüssigkeit-Gas andere Eigenschaften hat als ein isoliertes Gas, nennt man das mit seiner Flüssigkeit im Gleichgewicht stehende Gas häufig *gesättigten Dampf*. Man muss sich jedoch darüber im Klaren sein, dass die andere Temperaturabhängigkeit des Drucks nur an der Koexistenz von Gas und Flüssigkeit liegt und der Dampf, wenn man ihn isoliert betrachtet, die gleichen Eigenschaften wie ein Gas besitzt.

Außer der anderen Temperaturabhängigkeit des Drucks zeigt das System Flüssigkeit-Gas auch eine andere Veränderlichkeit des Volumens mit dem Druck bei konstanter Temperatur. Für ein isoliertes Gas ist das Produkt  $p \cdot V$  eine Konstante (Boyle-Mariotte). Durch eine kleine Veränderung der Versuchseinrichtung nach Abb. 20.7 kann man die Abhängigkeit  $V = V(p)$  ebenfalls experimentell untersuchen. Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit, wie in Abb. 20.6, hebt oder senkt man den mit Quecksilber gefüllten Standzylinder, um den Druck zu ändern. Dabei macht man eine überraschende Beobachtung: Solange sich



**Abb. 20.7** Versuch, der die Unabhängigkeit des Dampfdrucks vom Volumen zeigt

in dem Raum oberhalb des Meniskus Flüssigkeit und Gas befinden, ändert sich der Druck nicht. Die Höhe des Meniskus über der Oberfläche des Quecksilbers im Standzylinder bleibt konstant. Senkt man den Standzylinder ab, verringert sich der Flüssigkeitsanteil. Es treten also Moleküle in die Gasphase über, wodurch der Druck erhalten bleibt. Erst wenn die gesamte Flüssigkeit verdampft ist, kann man eine Änderung des Drucks mit dem Volumen feststellen, die dann etwa dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz entspricht. Hebt man andererseits den Zylinder so weit an, dass sich nur noch Flüssigkeit zwischen Hahn und Meniskus befindet, steigt der Druck sehr stark bei weiterer Verkleinerung des Volumens an. Die Flüssigkeit ist nahezu inkompressibel. Qualitativ folgt die Abhängigkeit  $p = p(V)$  den in Abb. 20.8 dargestellten Kurven. Man betrachte z. B. die Kurve bei der Temperatur von 15 °C, die in dem Gebiet zwischen  $A'$  und  $B'$  die Unabhängigkeit des Drucks vom Volumen zeigt.

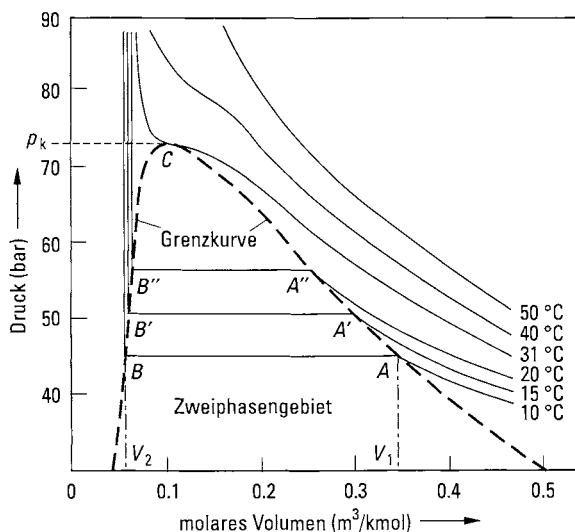


Abb. 20.8  $p$ - $V$ -Diagramm von Kohlendioxid

**Verflüssigung.** Es soll jetzt untersucht werden, welche Methoden für die Verflüssigung von Gasen sich aus den obigen Darlegungen ergeben. Das Prinzip ist einfach: Man muss das zu verflüssigende Gas auf seinen Dampfdruck bringen. Dann muss Volumenverkleinerung – ohne dass Steigerung des Drucks eintritt – genügen, um wenigstens einen Teil in den flüssigen Zustand zu bringen. Der Dampfdruck kann aber, weil er temperaturabhängig ist, auf verschiedene Weise erreicht werden. Man kann einmal, um mit einem möglichst niedrigen Dampfdruck zu arbeiten, das Gas bei konstantem Druck (z. B. Atmosphärendruck) bis zu einer Temperatur abkühlen, zu der der vorgegebene konstante Druck (z. B. der Atmosphärendruck) als Dampfdruck gehört. Durch diese Methode der Temperaturerniedrigung bei konstantem Druck gelingt es in der Tat stets, ein Gas in eine andere Phase zu bringen, allerdings nicht immer in die flüssige, sondern unter Umständen auch in die feste Phase.

Eine zweite Möglichkeit würde nach unseren bisherigen Darlegungen darin bestehen, bei konstanter Temperatur (z. B. Zimmertemperatur) den Druck so weit zu erhöhen, dass man den zur gewählten Temperatur (z. B. Zimmertemperatur) gehörigen Dampfdruck

erreicht. Obwohl dieses Verfahren in vielen Fällen zum Ziel führt, gelingt es nicht allgemein, und das deutet eben darauf hin, dass sich in unseren bisherigen Ergebnissen noch eine Lücke befindet. Zwar gelingt es, Kohlendioxid von Zimmertemperatur durch bloße Drucksteigerung zu verflüssigen (in den käuflichen Kohlensäurebomben ist flüssiges Kohlendioxid enthalten), allerdings gehört dazu ein Druck von ungefähr 55 bis 56 bar. Aber es gelingt auf keine Weise, auch nicht durch beliebig hohen Druck, Kohlendioxid oberhalb einer Temperatur von  $31.0^\circ\text{C}$  in die flüssige oder feste Phase zu bringen, und erst recht nicht bei noch höheren Temperaturen.

Wie bei Kohlendioxid liegen die Verhältnisse allgemein: Es gelang lange Zeit hindurch nicht, durch Drucksteigerung bei den früher zur Verfügung stehenden mäßig tiefen Temperaturen, z. B. Luft, Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff zu verflüssigen, so dass man eine Zeitlang die Gase in verflüssigbare und sogenannte *permanente Gase* einteilte. Man hätte diese permanenten Gase zwar grundsätzlich nach dem ersten Verfahren durch hinreichende Abkühlung verflüssigen können, aber man erreichte damals nicht die tiefen, dazu erforderlichen Temperaturen.

Offenbar verhalten sich Gase in bestimmten Bereichen von Druck und Temperatur nicht so, wie es das Boyle-Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz beschreiben. Dies soll am Beispiel des Kohlendioxids ( $\text{CO}_2$ ) gezeigt werden: Die Resultate der experimentellen Untersuchungen sind in Abb. 20.8 dargestellt. In das  $p$ - $V$ -Diagramm sind die gemessenen Isothermen eingezeichnet. Betrachten wir zunächst die Isotherme von  $10^\circ\text{C}$  und beginnen mit großen Werten des Volumens  $V$ , d. h. kleinem Druck  $p$ . Bei Verkleinerung des Volumens steigt der Druck an, angenähert so, wie es nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz zu erwarten ist. Immer weitere Verkleinerung des Volumens führt schließlich zum Punkt  $A$ , in dem der Dampfdruck des Kohlendioxids für  $10^\circ\text{C}$  erreicht ist. Das Kohlendioxid liegt jetzt als gesättigter Dampf vor und verhält sich dementsprechend. Weitere Volumenverkleinerung bewirkt kein Steigen des Drucks mehr, sondern es tritt partielle Verflüssigung ein. Schließlich ist bei weiterer Volumenverkleinerung nur noch Flüssigkeit vorhanden, und nun beobachtet man bei geringer Kompression ein sehr steiles Ansteigen des Drucks, entsprechend der kleinen Kompressibilität von Flüssigkeiten. Was man hier aus Abb. 20.8 ablesen kann, ist lediglich das, was bereits aus dem Vorhergehenden bekannt ist: Es ist gelungen, bei der konstanten Temperatur von  $10^\circ\text{C}$  durch bloße Drucksteigerung den Dampfdruck in  $A$  zu erreichen und durch weitere Volumenverkleinerung  $\text{CO}_2$  vollkommen zu verflüssigen.

Für die Isothermen von  $15^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  gilt Entsprechendes. Nur ist der Dampfdruck, der den Punkten  $A'$  und  $A''$  entspricht, wegen der höheren Temperatur größer als bei  $10^\circ\text{C}$ . Auch erkennt man, dass die beiden Volumina  $V_1$  und  $V_2$  im gasförmigen und flüssigen Zustand näher aneinandergerückt sind. Das dem Gas zukommende Volumen ist entsprechend dem höheren Dampfdruck kleiner, das der Flüssigkeit zukommende infolge der thermischen Ausdehnung größer geworden, als sie bei  $10^\circ\text{C}$  waren. Geht man schließlich zur Isotherme von  $31^\circ\text{C}$  über, sieht man, dass bei dieser die beiden Volumina im Punkt  $C$  sogar zusammengefallen sind. Flüssigkeit und Dampf haben in diesem Fall also die gleiche Dichte. Bei noch höheren Temperaturen tritt überhaupt keine Umwandlung in die Flüssigkeit ein. Die Isothermen nehmen immer mehr die Gestalt von Hyperbeln an, die dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz entsprechen würden. Das Ergebnis der Versuche ist also, dass man  $\text{CO}_2$  nur unterhalb einer Temperatur von  $31^\circ\text{C}$  durch Druckerhöhung verflüssigen kann. Oberhalb dieser Temperatur ist dies, selbst bei Anwendung eines beliebig hohen Drucks, nicht möglich.

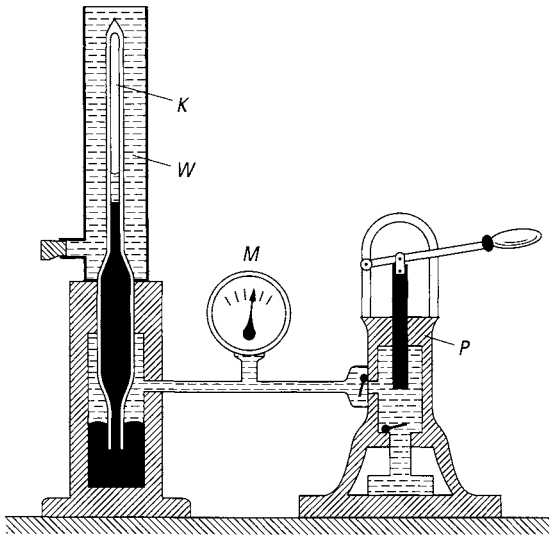


Abb. 20.9 Anordnung zur Verflüssigung von Kohlendioxid

Man nennt die Temperatur, oberhalb der keine Verflüssigung möglich ist, die *kritische Temperatur*  $T_k$ , das gemeinsame Volumen im Punkt *C* das *kritische Volumen* ( $V_k$ ) und den Druck in diesem Punkt den *kritischen Druck* ( $p_k$ ). Dazu rechnet man zuweilen noch die *kritische Dichte* ( $\rho_k$ ). Für  $\text{CO}_2$  sind die kritischen Daten die folgenden:  $T_k = (273.2 + 31.0) \text{ K}$ ,  $p_k = 73.8 \text{ bar}$ ,  $V_k/n = 9.48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  und  $\rho_k = 468 \text{ kg/m}^3$ .

Man kann das unterschiedliche Verhalten des Kohlendioxids unter- und oberhalb der kritischen Temperatur von  $31.0^\circ\text{C}$  leicht mit dem folgenden Apparat demonstrieren (Abb. 20.9). In diesem kann  $\text{CO}_2$  in einem Kapillarrohr *K* mit einer Druckpumpe *P* isotherm komprimiert werden, die Quecksilber (schwarz gezeichnet) in die Kapillare hineindrückt. Die Temperatur wird durch ein Wasserbad *W* geregelt, das die Kapillare umgibt. Macht man den Versuch etwa bei  $10^\circ\text{C}$  oder  $20^\circ\text{C}$ , sieht man, wie das steigende Quecksilber das Volumen verkleinert. Ein Manometer *M* zeigt den zunehmenden Druck an. Wird der Dampfdruck erreicht, bildet sich flüssiges  $\text{CO}_2$ , das sich über dem Quecksilber sammelt und gegen den  $\text{CO}_2$ -Dampf durch einen deutlichen Meniskus abhebt. Füllt man bei diesem Stand des Versuchs in das umgebende Rohr Wasser von etwa  $35^\circ\text{C}$  (d. h. oberhalb der kritischen Temperatur), so verschwindet der Meniskus, und die Kapillare ist von homogener gasförmiger Substanz erfüllt. – Es gibt auch dickwandige Glasrohre, die zum Teil mit flüssigem  $\text{CO}_2$  gefüllt sind. Taucht man diese Rohre in Wasser von etwa  $35^\circ\text{C}$  ein, beobachtet man, wie das Volumen der Flüssigkeit (durch thermische Ausdehnung) zunimmt, das des Dampfes (durch Kompression) abnimmt, so dass die Dichten sich nähern, wie es in Abb. 20.8 bei Betrachtung der verschiedenen Isothermen unterhalb  $31^\circ\text{C}$  zu sehen ist. Hat das Kohlendioxid im Rohr die kritische Temperatur erreicht, bildet sich plötzlich ein dichter Nebel, bis nach wenigen Augenblicken das Rohr wieder vollkommen klar wird: Es ist von einer homogenen Gasphase erfüllt. Bei Abkühlung folgen die Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Verbindet man in Abb. 20.8 die Punkte *A*, *A'*, *A''*, ..., *C* sowie die Punkte *B*, *B'*, *B''*, ..., *C* durch eine Kurve (gestrichelt), so umschließt diese Grenzkurve das sogenannte *Zweiphasengebiet* in der *p-V*-Ebene.

**Tab. 20.1** Kritische Größen einiger Gase

Gas	$T_k$ in K	$p_k$ in bar	$V_k/n$ in m <sup>3</sup> /kmol	$\varrho_k$ in kg/m <sup>3</sup>
Wasserdampf	647.4	221.2	0.0554	325
Äthylalkohol	516.15	63.8		276
Chlor	417.15	76.1		567
Kohlendioxid	304.15	73.8	0.095	468
Methan	190.55	46.0	0.099	162
Sauerstoff	154.77	50.8	0.076	419
Argon	150.85	48.6	0.075	531
Luft	132.6	37.7		313
Stickstoff	126.25	34.0	0.090	311
Wasserstoff	33.25	13.0	0.0655	31.0
Helium	5.20	2.29	0.058	69.3

Was hier für CO<sub>2</sub> nachgewiesen wurde, gilt für alle Gase:

- Für jedes Gas existiert eine kritische Temperatur, oberhalb der eine Verflüssigung durch noch so hohen Druck nicht bewirkt werden kann.

Für die Verflüssigung von Gasen ergibt sich daraus die Vorschrift, diese zunächst bis unter die kritische Temperatur abzukühlen und dann bis zur Sättigung zu komprimieren. Je tiefer man unter die kritische Temperatur hinuntergeht, desto kleiner ist der Dampfdruck, bei dem die Verflüssigung eintritt. Die kritischen Temperaturen der früher als „permanent“ bezeichneten Gase liegen sehr tief (Tab. 20.1), und so ist es erklärlich, dass es früher nicht gelang, sie zu verflüssigen. Tab. 20.1 bringt einige Zahlenangaben über die kritischen Daten. Am tiefsten – nur 5 K über dem absoluten Nullpunkt – liegt die kritische Temperatur des Heliums. Helium wurde erst 1908 von H. Kamerlingh Onnes (1853 – 1926, Nobelpreis 1913) verflüssigt. Die technischen Methoden zur Gasverflüssigung werden in Kap. 21 beschrieben.

**Van der Waals'sche Zustandsgleichung.** Wie bereits erwähnt, sind die Isothermen eines verflüssigbaren Gases im  $p$ - $V$ -Diagramm keine Hyperbeln. Zum Unterschied von den – gedachten – idealen Gasen, deren Isothermen dem Gesetz  $p \cdot V = \text{const}$  folgen, nennt man solche Gase *reale Gase*. Nur bei hohen Temperaturen und geringen Gasdichten stimmen die Isothermen des realen Gases mit denen des idealen Gases überein. In diesem Gebiet ist die Kraftwirkung der Gasmoleküle aufeinander, die die Verflüssigung verursacht, vernachlässigbar.

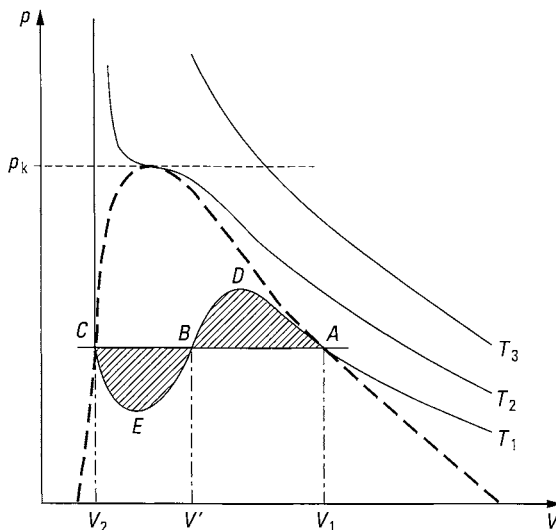
Die ebenfalls bereits erwähnte van der Waals'sche Zustandsgleichung (Abschn. 16.3),

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (20.3)$$

( $V_m = V/n$  = molares Volumen), umfasst den gasförmigen und flüssigen Zustand. Wäre das exakt der Fall, müssten die von ihr beschriebenen Isothermen den experimentell gewonnenen von Abb. 20.8 gleichen. Gl. (20.3) ergibt ausmultipliziert:

$$V_m^3 - V_m^2 \frac{pb + RT}{p} + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (20.4)$$

Das ist bei festem  $p$  und  $T$  eine Gleichung dritten Grades für  $V$ . Eine Parallele zur  $V$ -Achse (festes  $p$ ) würde die Isotherme (festes  $T$ ) also in maximal drei Punkten schneiden. Ist nur eine Wurzel der Gleichung reell, wird die Isotherme nur an einer Stelle geschnitten. In Abb. 20.10 sind drei Isothermen nach van der Waals wiedergegeben, eine unterhalb, eine bei, die dritte oberhalb der kritischen Temperatur. Betrachten wir zunächst die Isotherme bei  $T_1$ . Sie wird von einer Linie konstanten Drucks in den drei Punkten  $A$ ,  $B$  und  $C$  geschnitten, d. h., es sollten jedem Druck drei verschiedene Werte des Volumens entsprechen. Das zeigen die experimentell ermittelten Isothermen nicht. Ein weiterer Unterschied zwischen Theorie und Experiment besteht darin, dass in Abb. 20.10 im Gegensatz zu Abb. 20.8 keinerlei Unstetigkeit oder Knick in der Isotherme auftritt. Die aus den experimentellen Werten gewonnenen Isothermen zeigen an der Stelle, wo der Dampfdruck erreicht wird, einen Knick. Dieser Knick fehlt hier. Statt dessen ist eine  $\sim$ -förmige Schleife vorhanden. Im Übrigen entspricht das größte Volumen  $V_1$  auch hier der Gasphase, das kleinste  $V_2$  der Flüssigkeit, während das mittlere dritte  $V'$  keine physikalische Bedeutung hat. Abgesehen von der  $\sim$ -förmigen Schleife entspricht die van der Waals'sche Gleichung also den Versuchen. Man kann aber nicht ohne Weiteres aus ihr ersehen, in welcher Höhe die aus dem Experiment sich ergebende Horizontale des Dampfdrucks gezogen werden muss, ob sie im Punkt  $A$  oder einem höheren oder tieferen einzusetzen hat. Maxwell hat gezeigt, dass die horizontale Gerade, die den Dampfdruck darstellt, so gelegt werden muss, dass die oberhalb liegende Fläche der theoretischen Schleife gleich der unterhalb liegenden ist. In Abb. 20.10 ist dies von vornherein so geschehen. Den Beweis dafür lieferte Maxwell durch Betrachtung eines Kreisprozesses. Aus energetischen Gründen muss die zur Verflüssigung aufzuwendende Arbeit unabhängig davon sein, ob man vom Punkt  $A$  aus den Punkt  $C$  direkt über  $B$  erreicht oder auf der  $\sim$ -förmigen Kurve  $ADBEC$ . Mit Hilfe dieser Regel kann man auf der theoretischen Kurve der van der Waals'schen Zustandsgleichung den Punkt bestimmen, bei dem die Verflüssigung beginnt, d. h. den Dampfdruck entnehmen.



**Abb. 20.10** Zusammenhang der Van-der-Waals-Isothermen mit den Isothermen eines realen Gases

Geht man allmählich mit der Temperatur in die Höhe, nähern sich die drei Volumina  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V'$  einander und nehmen bei der kritischen Isotherme denselben Wert an, denn die kritische Isotherme hat nur noch einen Schnittpunkt mit einer Horizontalen bestimmten Drucks. Für die kritische Temperatur fallen also beim kritischen Druck die drei reellen Wurzeln der van der Waals'schen Zustandsgleichung zusammen. Oberhalb der kritischen Temperatur gibt es nur noch ein reelles Volumen, die beiden anderen erweisen sich als konjugiert-komplex, sind also ohne physikalische Bedeutung.

Man kann aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung die kritischen Größen durch die Bedingungen gewinnen, dass die der kritischen Temperatur entsprechende Isotherme im höchsten Punkt der Grenzkurve einen Wendepunkt und eine horizontale Tangente besitzt. Die letzte Bedingung bedeutet, dass  $dp/dV = 0$ , die erste, dass  $d^2p/dV^2 = 0$  sein muss. Mit der van der Waals'schen Zustandsgleichung zusammen sind das drei Bedingungen für die drei Unbekannten  $T_k$ ,  $p_k$  und  $V_k/n$ :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{van der Waals'sche Gleichung}),$$

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \quad (\text{horizontale Tangente}),$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \quad (\text{Wendepunkt}).$$

Daraus ergibt sich für die kritischen Daten:

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad \frac{V_k}{n} = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (20.5)$$

**Verdampfung im offenen Gefäß, Sieden.** Welche Unterschiede treten auf, wenn die Verdampfung nicht mehr in einem geschlossenen, sondern in einem offenen Gefäß vor sich geht, so dass auf der freien Oberfläche ein unveränderlicher Druck (z. B. Atmosphärendruck) lastet? Die Anwesenheit eines Fremdgases, z. B. Luft, stört die Verdampfung an sich durchaus nicht: Es treten auch jetzt die schnellsten Flüssigkeitsmoleküle durch die Oberfläche, entgegen der Wirkung der Oberflächenspannung, in die Luft aus. Dann entfernen sie sich durch Diffusion in der Luft von der Oberfläche. Oder die Moleküle werden, wenn die Luft an der Oberfläche vorbeiströmt, in dem Konvektionsstrom mitgenommen.

Der folgende Versuch zeigt anschaulich die Verdampfung eines Stoffes in Gegenwart anderer Gase (Abb. 20.11). Durch die eine Öffnung einer größeren, mit zwei Hälsen versehenen Flasche ist ein Quecksilbermanometer und durch die andere ein Glasrohr luftdicht eingeführt, das mit einem Hahn entsprechend Abb. 20.6 versehen ist. Die Flasche ist mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt. Lässt man mit dem Hahn z. B. Äther in die Flasche eintreten, verdampft dieser in der Flasche, und das Manometer zeigt nach einiger Zeit den Druck des Ätherdampfes in dem mit Luft gefüllten Raum der Flasche an. Bei einer Temperatur von 20 °C erhält man für Äther einen Druck von 589 mbar, denselben Wert wie bei der Verdampfung in den luftleeren Raum. Der Partialdruck des Dampfes (in diesem Fall von Äther) ist also nach Eintritt des Gleichgewichtszustands unabhängig von dem Vorhandensein anderer Gase, wie es nach dem Dalton'schen Gesetz zu erwarten ist. Der beschriebene Vorgang spielt sich nur langsamer ab als im Vakuum. Gleichgewicht



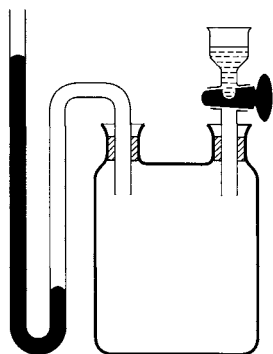
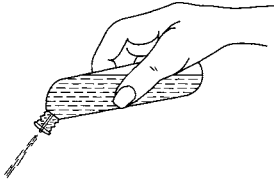


Abb. 20.11 Demonstration der Verdampfung im gasgefüllten Raum

kann auch jetzt erst eintreten, wenn ebenso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie wieder in sie eintreten (natürlich nur „eigene“, nicht fremde Moleküle).

Bei einem offenen Gefäß kann das nicht eintreten, weil der zur Verfügung stehende Raum unendlich groß ist. Die Folge davon ist, dass eine offen an der Luft stehende Flüssigkeit vollständig verdampft, und zwar bei allen Temperaturen und Drücken. Diese langsame Verdampfung durch die freie Oberfläche wird, wie schon erwähnt, als *Verdunstung* bezeichnet. Auch hier ist zur Aufrechterhaltung der Temperatur der verdunstenden Flüssigkeit die molare bzw. spezifische Verdampfungswärme von außen zuzuführen. Falls dies nicht oder nicht schnell genug geschieht, entnimmt die Flüssigkeit diese Wärme ihrem eigenen Energievorrat: Sie kühlt sich in diesem Fall ab, und die Verdampfungswärme tritt jetzt als *Verdunstungskälte* auf. Die Abkühlung erfolgt umso schneller, je größer der Dampfdruck der Flüssigkeit ist. Sie ist daher bei Äther größer als bei Alkohol und bei diesem größer als bei Wasser. Man weist dies nach, indem man die drei Flüssigkeiten in Bechergläsern offen stehen lässt: Alle drei besitzen in der genannten Reihenfolge tiefere Temperaturen als die Umgebung. Führt man die Moleküle in der Gasphase durch einen Konvektionsstrom schnell weg, treten in der gleichen Zeit mehr Moleküle aus der Flüssigkeit aus. Es wird in der gleichen Zeit dann mehr Verdampfungswärme gebraucht. Diese Erscheinung ist jedem bekannt, der sich zur Abkühlung schon einmal Luft zugefächert hat. Die Flüssigkeit ist in diesem Fall der aus dem Körper ausgetretene Schweiß.

Das Auftreten der Verdunstungskälte zeigt man durch folgende Versuche: Hängt man in einen zur Hälfte mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben einen Filtrierpapierstreifen, so bereift dieser nach kurzer Zeit am oberen Ende. Infolge der Verdunstung des aufgesaugten Schwefelkohlenstoffs tritt eine so starke Abkühlung ein, dass sich an dem Papierstreifen die in der umgebenden Luft enthaltene Feuchtigkeit als Eis niederschlägt. – Bringt man auf ein dünnes Holzbrettchen einige Tropfen Wasser und setzt darauf ein mit etwas Äther gefülltes kleines Becherglas, so friert dieses an dem Brettchen fest, wenn man den Äther mit einem Handgebläse zu intensivem Verdunsten bringt. – Zur örtlichen Betäubung (Anästhesierung) der Haut bei Operationen benutzt man die starke Verdunstung von Äthylchlorid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), dessen Siedepunkt bei  $13.1^\circ\text{C}$  liegt. Wie Abb. 20.12 zeigt, spritzt man das Äthylchlorid durch Erwärmen des über der Flüssigkeit befindlichen Dampfes mit der Hand in dünnem Strahl gegen die abzukühlende Stelle. Dieser entzieht es die zu seiner Verdampfung notwendige Wärme, so dass sich Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  einstellen. – In heißen Ländern wird vielfach Wein in unglasierte Tonkrüge gefüllt, der infolge der relativ starken Verdunstung durch die Oberfläche kühl bleibt. – Auch die abkühlende

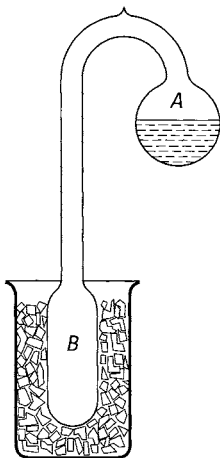


**Abb. 20.12** Erzeugung von Verdunstungskälte auf der Haut: Ausspritzen von flüssigem Äthylchlorid durch Erwärmen einer Ampulle mit der Hand (Wird in der Medizin zur Vereisung kleiner Hautpartien benutzt)

Wirkung des Regens oder künstlicher Besprengung mit Wasser an heißen Sommertagen beruht überwiegend auf der Verdunstung des Wassers, durch die der Umgebung die dazu notwendige Wärme entzogen wird.

Dass sich rasch verdunstendes Wasser sogar unter  $0^\circ\text{C}$  abkühlt und in Eis umwandelt, lässt sich mit der in Abb. 20.13 skizzierten Anordnung zeigen. Die beiden durch ein gebogenes Glasrohr verbundenen Gefäße *A* und *B* enthalten nur Wasser und Wasserdampf, da vor dem Zuschmelzen die Luft beim Sieden aus dem Apparat verdrängt wurde. Bringt man das Wasser in den oberen Behälter *A* und taucht man den unteren Teil *B* in eine Kältemischung, so kondensiert der Dampf in *B* zu Wasser. Die Folge ist, dass das Wasser in *A* um den Raum mit Wasserdampf wieder zu füllen, so schnell verdunstet, dass es infolge der dabei auftretenden Abkühlung gefriert.

Bei starker Wärmezufuhr aber tritt der Fall ein, dass die Verdampfung durch die Oberfläche nicht mehr ausreicht, um einen stationären Zustand zu erzielen. Dann steigt die Temperatur der Flüssigkeit immer mehr, bis sich schließlich jetzt im Inneren derselben Gasblasen bilden, die eine Vergrößerung der Oberfläche darstellen. Die Blasen steigen auf und ermöglichen eine vielfach gesteigerte Wärmeabfuhr, so dass die Temperatur nicht mehr weiter erhöht werden kann. Ist der Zustand der Gasbildung von innen heraus erst einmal eingetreten, wächst bei noch so gesteigerter Wärmezufuhr nicht die Temperatur, sondern die Zahl der entstehenden Gasblasen. Der Zustand konstanter Temperatur wird in



**Abb. 20.13** Demonstration des Gefrierens von Wasser durch rasche Verdunstung

**Tab. 20.2** Verdampfungswärmen und Siedetemperatur einiger Stoffe

Stoff	Verdampfungswärme		Siedetemperatur $T$	
	spezifische $\lambda$ in kJ/kg	molare $\Lambda$ in kJ/mol	in K	in °C
Wasser	2256.0	40.642	373.15	100
Äther	384.0	28.464	307.65	34.5
Aceton	525.0	30.493	329.40	56.25
Anilin	483.1	45.168	457.55	184.4
Alkohol	840.0	38.698	351.48	78.33
Essigsäure	406.0	24.382	391.25	118.1
Quecksilber	285.0	57.168	629.73	356.58
Schwefelkohlenstoff	352.0	26.801	319.45	46.3
Kohlendioxid	136.8	6.021	194.70	– 78.45
Sauerstoff	213.1	6.816	90.18	–182.97
Stickstoff	198.0	5.55	77.35	–195.80
Wasserstoff	453.8	0.915	20.38	–252.77

dem Augenblick erreicht, in dem der in den Blasen vorhandene Dampfdruck gleich dem gesamten auf der Oberfläche lastenden Druck (z. B. dem Atmosphärendruck) ist.

Die aus dem ganzen Inneren heraus erfolgende Verdampfung wird als *Sieden* bezeichnet. Wegen des Zusammenhangs von Dampfdruck und Temperatur ist die *Siedetemperatur* druckabhängig. Für einige Flüssigkeiten sind die Siedetemperaturen bei 1013 hPa in Tab. 20.2 zusammengestellt.

Wasser siedet unter dem Druck von 1013 hPa bei 100 °C. Das bedeutet also, dass der Dampfdruck des Wassers bei 100 °C 1013 hPa beträgt. Bei vermindertem Druck siedet Wasser unter, bei erhöhtem Druck über 100 °C. Dies kann man zeigen, indem man ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur in den Rezipienten einer Pumpe stellt und den Druck auf wenige hPa erniedrigt. Dann beginnt das Wasser auch bei Zimmertemperatur lebhaft zu siedeln. – Bringt man in einem Rundkolben Wasser zum Sieden und verschließt den Kolben, nachdem der sich entwickelnde Wasserdampf alle Luft aus ihm verdrängt hat, mit einem Gummistopfen, so siedet nach Wegnahme der Flamme das Wasser noch eine Zeitlang weiter, da sich der Dampf über dem Wasser verdichtet und sich infolgedessen der Druck erniedrigt. Ein besonders heftiges Sieden erfolgt, wenn man nach Umkehr des Kolbens die Kondensation des Wasserdampfes durch Übergießen mit kaltem Wasser beschleunigt (Abb. 20.14).

Da der Luftdruck mit der Höhe abnimmt, siedet das Wasser auf Bergen, wo der Luftdruck geringer ist als am Meeresspiegel, bereits bei Temperaturen unterhalb 100 °C. In einer Höhe von 4800 m (Montblanc) kocht das Wasser an freier Luft bei einem durchschnittlichen Barometerstand von 555 hPa bereits bei 84 °C. Man kann daher aus der Messung der Siedetemperatur des Wassers auf den an dem betreffenden Ort herrschenden Barometerstand schließen und hieraus nach der barometrischen Höhenformel die Höhe des betreffenden Ortes ermitteln. Der Abnahme der Siedetemperatur um 1 °C entspricht annähernd eine Druckabnahme von 35.91 hPa und an der Erdoberfläche eine vertikale Erhebung von etwa 297 m.

Schließlich findet nach R. W. Bunsen (1811 – 1899) die Erscheinung der *Geysire*, die an verschiedenen Stellen der Erde (Yellowstone Park in Amerika, Island, Neuseeland usw.)

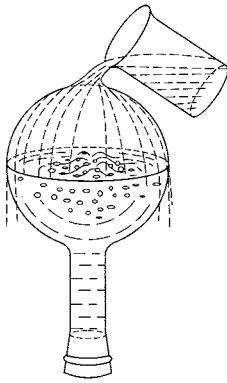


Abb. 20.14 Sieden unter vermindertem Druck

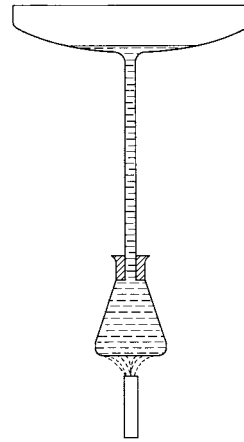


Abb. 20.15 Geysir-Modell

in regelmäßigen Zeitabständen Wasser unter gleichzeitiger Dampfentwicklung ausschleudern, ihre Erklärung durch eine Siedepunkterhöhung des Wassers in den tieferen Erdschichten infolge der darüber liegenden Wassersäule. Abb. 20.15 zeigt ein zur Vorführung dieser Erscheinung geeignetes Modell. In einen mit Wasser gefüllten Erlenmeyer-Kolben führt durch einen Gummistopfen ein etwa 1 m langes mit Wasser gefülltes Glasrohr, das oben in ein trichterförmiges Auffanggefäß mündet. Infolge des auf dem Wasser im Kolben lastenden Drucks der darüber befindlichen Wassersäule siedet das Wasser erst bei  $102.6^\circ\text{C}$ . Durch die dabei aufsteigenden Dampfblasen wird das Wasser aus dem Rohr geworfen, und es tritt infolge der dadurch stattfindenden, plötzlichen Druckverminderung ein explosionsartiges Sieden des Wassers im Kolben mit heftiger Dampfentwicklung ein, während die Siedetemperatur auf  $100^\circ\text{C}$  heruntergeht. Sobald aber das herausgeworfene und durch das am oberen Ende der Röhre befindliche Auffanggefäß wieder gesammelte Wasser in das Steigrohr zurückfließt, erhöht sich der Druck im Kolben, das Sieden hört auf, und es vergeht eine bestimmte Zeit, bis sich der beschriebene Vorgang von neuem wiederholt.

Eine Flüssigkeit, die zu sieden beginnt, zeigt die Blasenbildung nicht zugleich an allen Stellen. Wenn unterhalb des Gefäßes geheizt wird, entstehen die Bläschen zunächst am Boden. Die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit ist zu gering, um Temperaturunterschiede schnell auszugleichen. (Dies ist bei superfluidem Helium (He II) aufgrund seiner sehr großen Wärmeleitfähigkeit nicht der Fall. Bei Abkühlung unter  $2.18\text{ K}$  ist plötzlich der Wärmeausgleich so groß, dass die Blasenbildung sofort aufhört, s. Kap. 21.)

Abgesehen von der ungleichmäßigen Erwärmung ist die Blasenbildung davon abhängig, ob *Keime* vorhanden sind, an denen sich die Blase ausbilden kann. Als Keime können Fremdkörper, Spitzen, gelöste Gase und Ionen wirken. Man kann in einem Glas mit  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser die Bildung von  $\text{CO}_2$ -Bläschen an der Glaswand, an Spitzen und hineingeworfenen Fremdkörpern auch ohne Erwärmung der Flüssigkeit gut beobachten. In einer Blase vom Radius  $r$  herrscht infolge der Oberflächenspannung  $\sigma$  ein Überdruck von  $2\sigma/r$ . Die Oberflächenspannung wird durch Fremdstoffe, Spitzen und elektrische Ladungen stark geändert (Abschn. 10.8). Weder die Gefäßwand noch die Flüssigkeit ist frei von Luft. In Wasser ist viel Luft gelöst. Beim Erhitzen bilden sich winzige Luftbläschen, die als Keime für Dampfblasen dienen.

Befreit man sehr reines Wasser in einem sehr sauberen Glas (also mit glatten Wänden) durch langes Kochen weitgehend von der gelösten Luft und bringt man dann das Wasser erneut zum Sieden, stellt man eine Erhöhung des Siedepunkts (bis auf  $140^\circ\text{C}$ ) fest. Dieser Siedeverzug kann sehr gefährlich werden, weil bei der höheren Temperatur die Dampfbildung sehr stürmisch, ja explosionsartig erfolgt. Um dies zu vermeiden, legt man in das Gefäß Glas- oder Keramiksplitter, wodurch der Siedeverzug vermieden wird.

Zur genauen Bestimmung der Siedetemperatur darf man daher das Thermometer nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern nur in den über ihr befindlichen Dampfraum. Der Dampf hat stets die normale Siedetemperatur.

Das Verdampfen einer Flüssigkeit und die Kondensation ihres Dampfes bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts benutzt man bei der Destillation zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen bzw. zur Trennung einer Flüssigkeit von den in ihr gelösten Stoffen (Herstellung von chemisch reinem destilliertem Wasser). Die betreffende Flüssigkeit wird zu diesem Zweck verdampft. Der Dampf wird in einem Kühler kondensiert, dessen Wand durch Wasser gekühlt wird. Die kondensierte Flüssigkeit läuft dann in ein Gefäß, die sogenannte Vorlage, ab. Bei Flüssigkeitsgemischen geht zunächst bevorzugt der leichter verdampfbare Stoff mit dem größeren Dampfdruck und gegen Ende der schwerer verdampfbare Anteil mit dem niedrigeren Dampfdruck über. Indem man diese Destillate getrennt auffängt und dann einzeln nochmal destilliert (fraktionierte Destillation), erhält man die betreffenden Stoffe in ziemlich reinem Zustand.

**Verdampfungswärme.** Wie die Wärmekapazität kann man auch die Verdampfungswärme auf die Stoffmenge oder auf die Masse der Substanz beziehen. Die auf die Stoffmenge bezogene, also die molare Verdampfungswärme, wird meist mit  $\Lambda$  und die auf die Masse bezogene, also die spezifische Verdampfungswärme, mit  $\lambda$  bezeichnet. Man kann sie ebenfalls mit der Mischungsmethode im Kalorimeter bestimmen.

Eine Anordnung zeigt Abb. 20.16. Der in einem Kolben  $K$  erzeugte Wasserdampf wird durch das Rohr  $R$  in eine vorher abgewogene Menge der Masse  $m_1$  kalten Wassers geleitet, das sich in einem Dewar-Gefäß  $D$  befindet und die Anfangstemperatur  $t_1$  besitzt. Der Wasserdampf kondensiert hierbei zu Wasser und gibt seine Verdampfungswärme an das Wasser ab, das sich auf  $t_2$  erwärmt. Die Masse  $m_2$  des Dampfes lässt sich durch eine erneute Wägung des Wassers in dem Gefäß  $D$  nach Schluss des Versuchs ermitteln. Wenn die Siedetemperatur  $t_s = 100^\circ\text{C}$  beträgt, kühlt sich der kondensierte Dampf der Masse  $m_2$  noch weiter von  $100^\circ\text{C}$  bis auf  $t_2$  ab, so dass die vom Dampf insgesamt an das Wasser abgegebene Wärme

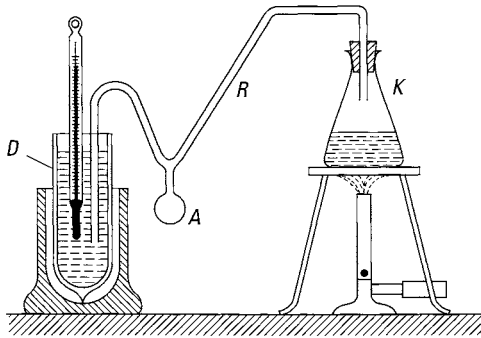
$$m_2\lambda + m_2(t_s - t_2)c_w$$

ist. Die vom Wasser und dem Gefäß  $D$  mit seiner Wärmekapazität  $C$  aufgenommene Wärme ist andererseits

$$(m_1c_w + C)(t_2 - t_1).$$

Da beide Wärmen gleich sein müssen, ergibt sich für  $\lambda$  die Gleichung

$$\lambda = \frac{(m_1c_w + C)(t_2 - t_1) - m_2c_w(t_s - t_2)}{m_2}.$$

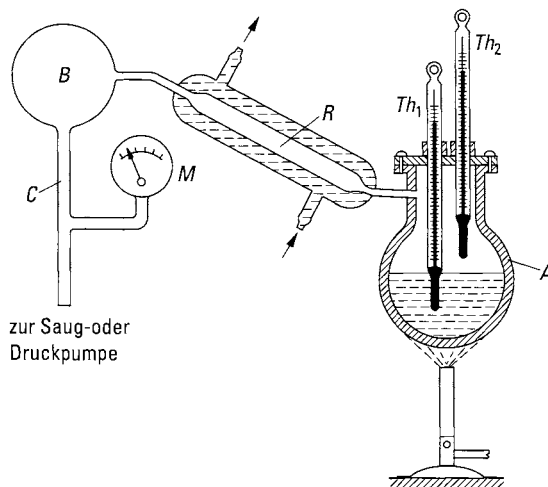


**Abb. 20.16** Anordnung zur Messung der Verdampfungswärme

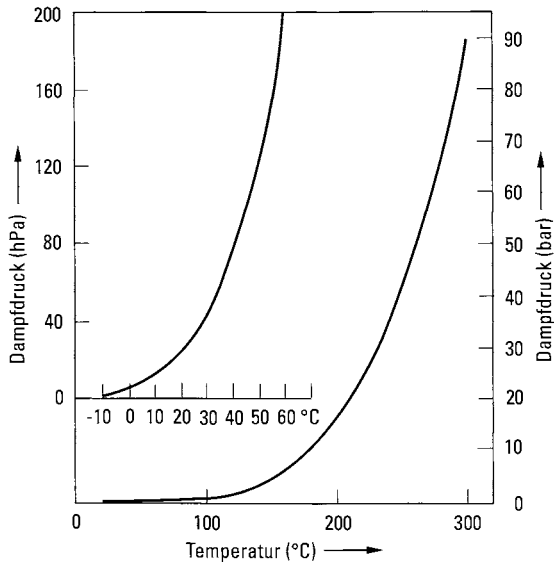
Damit bereits im Rohr *R* gebildetes Kondenswasser nicht in das Gefäß *D* hinunterläuft, hat das Rohr die in Abb. 20.16 gezeichnete Form, bei der die kugelförmige Erweiterung *A* zur Aufnahme des Kondenswassers dient.

Tab. 20.2 (S. 763) zeigt die Verdampfungswärmen einiger Stoffe. Die Werte beziehen sich auf die jeweilige Siedetemperatur bei 1013 hPa, die mit angegeben ist. Das Wasser hat danach die weitaus größte Verdampfungswärme, die übrigens wie bei allen Stoffen von der Siedetemperatur abhängt. Auf die Werte für Wasser bei verschiedenen Temperaturen wird noch eingegangen.

Den Dampfdruck als Funktion der Temperatur kann man für kleine Temperaturintervalle im Prinzip mit der Anordnung in Abb. 20.7 messen, wenn man dafür sorgt, dass die Temperatur des ganzen Apparates geändert werden kann. Für Messungen über große Temperaturunterschiede dient folgende Anordnung nach H. V. Regnault (1810–1878) (Abb. 20.17). Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in dem mit einem aufschraubbaren Deckel versehenen Gefäß *A*, in das zwei Thermometer hineinreichen, von denen das eine  $Th_1$  die Temperatur der Flüssigkeit, das andere  $Th_2$  die Temperatur des Dampfes anzeigt. Durch



**Abb. 20.17** Anordnung nach Regnault zur Messung des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Temperatur

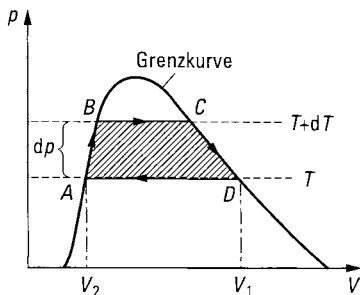


**Abb. 20.18** Dampfdruckkurve von Wasser

eine mit fließendem Wasser gekühlte Rohrleitung  $R$  ist das Gefäß  $A$  mit einem zweiten Gefäß  $B$  verbunden, an das mit der Leitung  $C$  eine Saug- bzw. Druckpumpe angeschlossen ist. Auf diese Weise lässt sich über der Flüssigkeit in  $A$  jeder gewünschte am Manometer  $M$  ablesbare Druck einstellen. Die Kühlung des Rohres  $R$  soll verhindern, dass Dampf nach  $B$  und in die Pumpe gelangt. Abb. 20.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser.

**Clausius-Clapeyron'sche Gleichung.** R. J. E. Clausius (1822 – 1888) und E. Clapeyron (1799 – 1864) haben den Zusammenhang von Dampfdruck und Temperatur abgeleitet. Dieser Zusammenhang ist außerordentlich wichtig, denn er gilt in gleicher Weise für alle Änderungen des Aggregatzustandes. Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung wurde bereits in Abschn. 20.1 ausführlich diskutiert. Es folgt hier die Ableitung von Clausius, der einen reversiblen Kreisprozess benutzt.

In der  $p$ - $V$ -Ebene (Abb. 20.19) ist die Grenzkurve eingezeichnet sowie zwei horizontale Geraden, die den Dampfdrücken  $p$  und  $p + dp$ , also den Verdampfungstemperaturen  $T$  und



**Abb. 20.19** Kreisprozess zur Ableitung der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$T + dT$  entsprechen. Ihre vier Schnittpunkte mit der Grenzkurve bestimmen ein Viereck  $ABCD$ . Der folgende reversible Kreisprozess wird mit der Stoffmenge  $n$  durchgeführt. Zu Beginn habe die flüssige Substanz die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V_2$  (Punkt  $A$ ). Dann wird der Substanz Wärme zugeführt, wodurch sie die Temperatur  $T + dT$  annimmt. Dabei soll der Druck so geregelt werden, dass der Vorgang längs der Grenzkurve verläuft. Ist die molare Wärmekapazität der Flüssigkeit bei diesem Prozess  $C_2$ , wird also die Wärme  $nC_2dT$  zugeführt. Nun verdampft man die Substanz bei dem konstanten Druck  $p + dp$  unter Zuführung der Verdampfungswärme  $nA'$ , so dass sie nach  $C$  gelangt, wobei sich das Volumen vergrößert. Jetzt entzieht man Wärme, so dass der Dampf auf der Grenzkurve nach  $D$  gelangt. Ist die molare Wärmekapazität für diesen Prozess  $C_1$ , wird hier die Wärme  $nC_1dT$  abgeführt. Endlich komprimiert man bei dem nun vorhandenen Druck  $p$  die Substanz isotherm, so dass sie unter Rückkehr in den flüssigen Zustand im Punkt  $A$  wieder anlangt. Hierbei wird die Verdampfungswärme  $nA$  abgeführt. Die molaren Verdampfungswärmen  $A'$  und  $A$  sind nicht identisch, da  $A'$  sich auf die Temperatur  $T + dT$ ,  $A$  dagegen auf  $T$  bezieht. Insgesamt ist die zugeführte Wärme also

$$n(C_2dT + A' - C_1dT - A) = n[(C_2 - C_1)dT + A' - A].$$

$A'$ , oder anders geschrieben  $A_{T+dT}$ , kann nach dem Taylor'schen Satz entwickelt werden:

$$A' = A + \frac{dA}{dT}dT,$$

wenn wir hinter dem linearen Glied abbrechen. Damit wird die zugeführte Wärme

$$n(C_2 - C_1)dT + n\frac{dA}{dT}dT,$$

und diese ist nach dem ersten Hauptsatz gleich der abgegebenen Arbeit. Diese aber wird durch den Flächeninhalt des Vierecks  $ABCD$  dargestellt, der in erster Näherung den Wert  $dp(V_1 - V_2)$  hat. Also liefert der erste Hauptsatz die Gleichung

$$n \left[ (C_2 - C_1) + \frac{dA}{dT} \right] dT = dp(V_1 - V_2). \quad (20.6)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz aber ist  $\int \delta Q/T = 0$ . Man hat also jede der vier oben angeführten Wärmen durch die Temperatur zu dividieren, bei der sie aufgenommen bzw. abgegeben wurde. Für die Wärmen  $nC_2dT$ ,  $-nC_1dT$  und  $nA$  ist dies die Temperatur  $T$ , für  $nA'$  dagegen  $T + dT$ . Daher erhält man nach Division durch  $n$

$$\frac{C_2}{T}dT + \frac{A'}{T + dT} - \frac{C_1}{T}dT - \frac{A}{T} = 0.$$

Ersetzt man hier  $A'$  durch seinen obigen Wert  $A + (dA/dT)dT$ , ergibt sich nach einer kleinen Umrechnung

$$\frac{C_2}{T}dT + \frac{A + \frac{dA}{dT}dT}{T \left( 1 + \frac{dT}{T} \right)} - \frac{C_1}{T}dT - \frac{A}{T} = 0$$



oder nach Multiplikation mit  $T$

$$(C_2 - C_1)dT + \frac{\Lambda + \frac{d\Lambda}{dT}dT}{1 + \frac{dT}{T}} - \Lambda = 0.$$

Da  $dT/T$  sehr klein ist, kann man statt

$$\frac{1}{1 + \frac{dT}{T}}$$

den Näherungswert  $1 - dT/T$  setzen und erhält

$$(C_2 - C_1)dT + \left(\Lambda + \frac{d\Lambda}{dT}dT\right)\left(1 - \frac{dT}{T}\right) - \Lambda = 0.$$

Bei der Multiplikation wird das Glied mit  $dT^2$  als klein von höherer Ordnung vernachlässigt. So ergibt sich

$$(C_2 - C_1)dT + \Lambda + \frac{d\Lambda}{dT}dT - \frac{\Lambda}{T}dT - \Lambda = 0$$

oder

$$(C_2 - C_1)dT + \frac{d\Lambda}{dT}dT = \frac{\Lambda}{T}dT. \quad (20.7)$$

Kombiniert man dies mit Gl. (20.6), erhält man

$$\Lambda = T \frac{dp}{dT} \left( \frac{V_1}{n} - \frac{V_2}{n} \right). \quad (20.8)$$

Dies ist die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* für die molare Verdampfungswärme  $\Lambda$ . Diese hängt demnach ab von der Verdampfungstemperatur  $T$ , dem Temperaturgradienten  $dp/dT$  des Dampfdrucks und der Differenz der Molvolumina  $V_1/n$  und  $V_2/n$  im Gas- und Flüssigkeitszustand.

Man kann die Gültigkeit dieser Gleichung für Wasser nachprüfen, indem man aus der Dampfdrucktabelle den Wert für  $dp/dT$  bei  $T = 100^\circ\text{C}$  aufsucht und  $\Lambda$  für  $100^\circ\text{C}$  ausrechnet. Die Molvolumina kann man sich aus den Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit ausrechnen. Der sich ergebende Wert weicht von dem Tabellenwert  $40.605\text{ kJ/mol}$  um weniger als 1% ab.

Aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung folgt auch, dass am kritischen Punkt die Verdampfungswärme null wird, denn dort sind die Molvolumina  $V_1/n$  und  $V_2/n$  gleich.

Die zugeführte Verdampfungswärme wird zum größten Teil zur Überwindung der Molekularkräfte verbraucht. Das Volumen des Dampfes ist jedoch größer als das der Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur. Deshalb muss auch Ausdehnungsarbeit  $p \cdot \Delta V$  verrichtet werden. Bei Wasser ist die gesamte spezifische Verdampfungswärme  $2256\text{ kJ/kg}$ , davon ist  $167\text{ kJ/kg}$  Ausdehnungsarbeit.

**Spezifische Wärmekapazität gesättigter Dämpfe.** Jetzt wird Wärme einem System, es sei z. B. Wasser, zugeführt, für das als spezielle Bedingung gilt, dass der Dampf stets

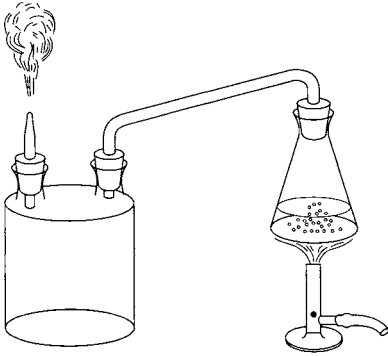
gesättigt bleiben soll. Man nennt daher  $C_1$  bzw.  $c_1$  die molare bzw. spezifische Wärmekapazität des gesättigten Dampfes. Dass hier besondere Verhältnisse vorliegen, erkennt man aus folgender Überlegung. Man will die Temperatur des Dampfes bei konstantem Volumen um  $\Delta T$ , z. B. 1 K erhöhen. Dazu ist die Wärme pro Masse und Temperaturdifferenz  $Q_1/(m \cdot \Delta T) = q_1$  erforderlich. Dadurch aber wird der Dampf überhitzt, er bleibt nicht mehr gesättigt. Das kann man durch isotherme Kompression rückgängig machen, wobei man gleichzeitig  $q_2$  abführen muss. Insgesamt ist dem Dampf dann  $q_1 - q_2$  zugeführt worden. Der Zahlenwert entspricht der spezifischen Wärmekapazität  $c_1$  des gesättigten Dampfes. Man sieht, dass je nach der Größe von  $q_1$  und  $q_2$  die spezifische Wärmekapazität gleich, größer oder kleiner als null sein kann. So ist die spezifische Wärmekapazität von gesättigtem Wasserdampf bei 100 °C  $c_1 = -4.73 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ . Daraus ergibt sich ein eigenartiges Verhalten des gesättigten Wasserdampfes. Bei einer adiabatischen Expansion tritt keine Verdampfung der Flüssigkeit ein, sondern Kondensation.

Im Gegensatz zum Wasserdampf ist die spezifische Wärmekapazität anderer gesättigter Dämpfe positiv. Werden diese adiabatisch komprimiert, bildet sich Nebel infolge Kondensation, während adiabatische Ausdehnung sie überhitzt. Chloroformdampf unterhalb 123 °C, Benzoldampf unter 100 °C und Alkohol unter 135 °C verhalten sich wie Wasserdampf, oberhalb der genannten Temperaturen umgekehrt. Bei den genannten Temperaturen ist  $c_1 = 0$ , d. h., weder Ausdehnung noch Kompression erzeugt Nebelbildung.

Das eigenartige Verhalten des Wasserdampfes weist man z. B. in folgender Weise nach: In einen Glasballon, der mit Ansatzrohr und Hahn versehen ist, füllt man etwas Wasser ein, so dass nach einiger Zeit der übrige Raum mit Wasserdampf gesättigt ist. Evakuiert man teilweise mit Hilfe einer Luftpumpe, tritt sofort intensive Nebelbildung ein, die bei Wiedereinströmenlassen der Luft verschwindet.

Dabei beobachtet man noch folgende Erscheinung: Wenn man diesen Versuch mehrere Mal rasch hintereinander macht, tritt schließlich – wenn nicht sehr große Expansion vorgenommen wird – keine Nebelbildung mehr ein. Dann genügt es, etwas Zigarrenrauch oder elektrische Ladungen in den Ballon zu bringen, um die Erscheinung in alter Stärke wieder zu erzielen. Hier liegt etwas Ähnliches wie beim Siedeverzug vor. Wie in ganz reinen Flüssigkeiten die ersten Dampfbläschen sich schwer bilden, so auch die ersten Nebeltröpfchen in ganz staubfreier Luft. Wie die Dampfblasenbildung sich an das Vorhandensein kleiner Luftmengen anschließt, bedarf der Nebel zu seiner Entstehung sogenannter Kondensationskerne, als die eben Staubeilchen oder elektrische Ladungen dienen. Wenn man z. B. aus einer nicht zu engen Düse einen Dampfstrahl austreten, d. h. sich ins Freie expandieren lässt, beobachtet man in staubarmer Luft (Abb. 20.20), dass schwache Nebelbildung erst eine Strecke (einige Zentimeter) oberhalb der Düsenöffnung auftritt. Kommt man jetzt mit einem glimmenden Streichholz, einer brennenden Zigarre oder einer elektrisch aufgeladenen Spitze in die Nähe der Düse, bildet sich unmittelbar an ihrer Öffnung ein außerordentlich dichter Nebel, da nunmehr zahlreiche Kondensationskerne vorhanden sind.

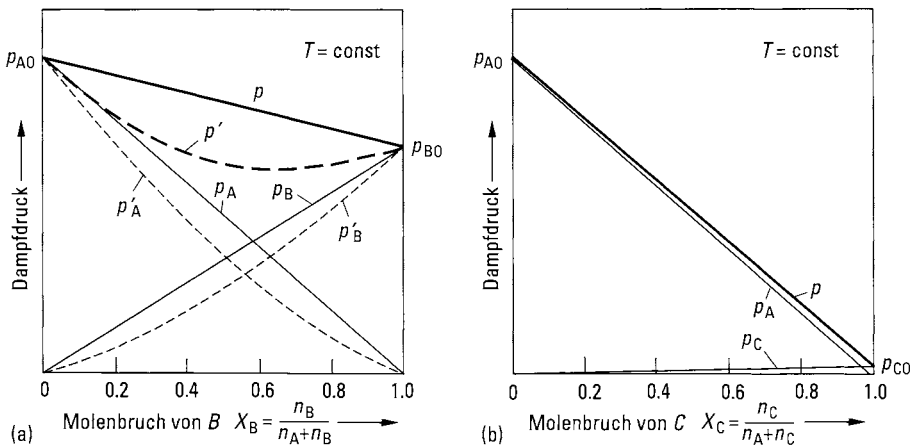
Diese Erscheinung hat in der Kernphysik außerordentliche Bedeutung erlangt. Man erzeugt nämlich in einer völlig staubfreien, mit gesättigtem Wasserdampf gefüllten *Nebelkammer* (*Wilson-Kammer*, nach C. T. R. Wilson, 1869–1959, Nobelpreis 1927) eine bestimmte, nicht zu große Expansion, so dass noch keine Nebelbildung auftritt. Lässt man nun  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen in die Kammer eintreten und expandiert jetzt, sieht man die „Bahnen“ der Teilchen in Form perlschnurartig aneinandergereihter Nebeltröpfchen.



**Abb. 20.20** Nebelbildung an Kondensationskernen

**Dampfdruck und Siedepunkt von Lösungen, Raoult'sches Gesetz.** Die Untersuchung des Dampfdrucks von Lösungen ist von besonderem Interesse, weil man daraus auf die Bindungskräfte zwischen den Lösungsmittel-Molekülen und den Molekülen des gelösten Stoffes schließen kann. Man kann sich vorstellen, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels kleiner wird, wenn die Kräfte zwischen seinen Molekülen und denen des gelösten Stoffes groß sind. Denn dann treten in der gleichen Zeit weniger Moleküle aus der Lösung aus. Zunächst wollen wir die Mischung zweier Stoffe  $A$  und  $B$  betrachten, die bei einer bestimmten Temperatur die Dampfdrücke  $p_{A0}$  und  $p_{B0}$  haben sollen. Sind die Kräfte zwischen den Molekülen  $A$  untereinander und den Molekülen  $B$  untereinander genauso groß wie die zwischen den verschiedenen Molekülen  $A$  und  $B$ , so ist es für ein verdampfendes Molekül  $A$  gleichgültig, ob in seiner Umgebung  $A$ - oder  $B$ -Moleküle waren. Der Partialdruck  $p_A$  nimmt, wie Abb. 20.21a zeigt, linear mit dem Anteil von  $A$  an der Mischung ab. Entsprechendes gilt für den Partialdruck von  $B$ . Der Dampfdruck verläuft dann linear zwischen  $p_{A0}$  und  $p_{B0}$ . Man nennt eine solche Mischung eine *ideale Mischung*.

Das Dampfdruckdiagramm hat eine andere Form, wenn zwischen einem Molekül  $A$  und einem Molekül  $B$  größere Kräfte wirken als zwischen den gleichartigen Molekülen



**Abb. 20.21** Dampfdruck der Mischungen zweier Stoffe, (a) mit ähnlichen Dampfdrücken, (b) mit einem für den einen Stoff  $C$  sehr kleinen Dampfdruck

$A$  und  $B$ . Dann werden durch Zugabe der fremden Substanz die Moleküle am Austreten gehindert, was zu einer Verringerung des Dampfdrucks führt (gestrichelter Verlauf der Dampfdruckkurve  $P'$  und der Partialdrücke  $P'_A$  und  $P'_B$  in Abb. 20.21a).

Im Folgenden wollen wir nur Mischungen von Stoffen betrachten, von denen der eine bei der betreffenden Temperatur einen sehr kleinen Dampfdruck hat (in Abb. 20.21b der Stoff  $C$ ). Der gesamte Dampfdruck  $p$  ist dann praktisch gleich dem Partialdruck von  $A$ . Diese Dampfdruckerniedrigung hat zur Folge, dass der Siedepunkt einer solchen Lösung höher liegt als der des reinen Lösungsmittels  $A$ .

Als *relative Dampfdruckänderung* wird der Ausdruck  $(p - p_0)/p_0$  bezeichnet, worin  $p_0$  den Dampfdruck über dem reinen Lösungsmittel,  $p$  den über der Lösung bezeichnet. Sind die Lösungen sehr verdünnt, befindet man sich in Abb. 20.21b ganz in der Nähe von  $p_{A0}$ . Für dieses Gebiet, in dem der Unterschied in der Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle untereinander und mit den Molekülen der gelösten Substanz  $C$  vernachlässigbar ist, gilt das von F. M. Raoult (1830 – 1901) gefundene Gesetz, wie Abb. 20.21b zeigt:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = -\frac{n_1}{n_0 + n_1} = -X_1. \quad (20.9)$$

Darin ist  $X_1$  der *Molenbruch*,  $n_1$  die Stoffmenge der gelösten Substanz und  $n_0$  die Stoffmenge des Lösungsmittels. Bei sehr verdünnten Lösungen, wie wir sie hier allein betrachten, kann man im Nenner  $n_1$  gegen  $n_0$  vernachlässigen und erhält mit genügender Genauigkeit

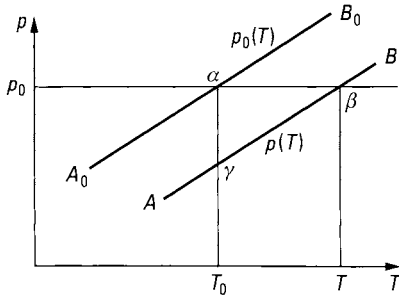
$$\frac{p - p_0}{p_0} = -\frac{n_1}{n_0}. \quad (20.10)$$

Das Minuszeichen zeigt an, dass es sich um eine Erniedrigung des Dampfdrucks handelt. Wie man sieht, ist in diesem *Raoult'schen Gesetz* tatsächlich nur das Verhältnis der Stoffmengen zueinander enthalten. Es gilt also für die Mischung von beliebigen Partnern, von denen einer allerdings einen kleinen Dampfdruck haben muss. Raoult hat das Gesetz durch eine Reihe sorgfältiger Messungen begründet. Nur Wasser als Lösungsmittel zeigt erhebliche Abweichungen, die sich indessen dadurch vollkommen erklären, dass die gelösten Stoffe ganz oder teilweise dissoziiert sind.

Infolge der Dampfdruckerniedrigung beträgt am Siedepunkt z. B. des reinen Wassers bei 100 °C der Dampfdruck über der Lösung nicht 1013 hPa, sondern weniger, so dass die Lösung erst bei einer etwas höheren Temperatur sieden kann als das Lösungsmittel. Diese *Siedepunkterhöhung von Lösungen* ist also eine direkte Folge der Dampfdruckerniedrigung, und ihre Größe ist durch sie bestimmt, wie die folgende Betrachtung zeigt (Abb. 20.22). In dem  $p$ - $T$ -Diagramm ist ein kleines Stück  $A_0B_0$  der Dampfdruckkurve  $p_0(T)$  für das reine Lösungsmittel in der Nähe ihres Siedepunkts  $T_0$  eingezeichnet, ebenso das tiefer liegende Stück  $AB$  der Dampfdruckkurve  $p(T)$  der Lösung. Die Stücke sind geradlinig angenommen, da es sich nur um ein kleines Intervall handelt. Auf der Ordinate ist noch der Druck  $p_0$  eingetragen, der z. B.  $p_0 = 1013$  hPa sein kann. Die Temperaturen  $T_0$  und  $T$  wären dann die Siedetemperaturen bei 1013 hPa.

Folgende Beziehung lässt sich ablesen:

$$\frac{\overline{\alpha\gamma}}{\overline{\alpha\beta}} = \frac{p_0 - p}{T - T_0} \approx \frac{dp}{dT}.$$



**Abb. 20.22** Zur Siedepunkterhöhung von Lösungen

In dieser Gleichung kann man, da es sich nur um kleine Druck- und Temperaturdifferenzen handelt, den Differenzenquotienten  $(p_0 - p)/(T - T_0)$  mit hinreichender Genauigkeit durch den Differentialquotienten  $dp/dT$  ersetzen, und dafür gilt die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (20.8), wonach

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p_0 - p}{T - T_0} = \frac{n_0 A_0}{T_0(V_1 - V_2)}$$

ist.  $A_0$  ist die molare Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels. Da  $V_1$  viel größer als  $V_2$  ist, können wir letzteres neben  $V_1$  vernachlässigen und für  $V_1$  die (nur angenähert geltende) Zustandsgleichung für ideale Gase benutzen, wonach  $V_1 = n_0 RT_0/p_0$  zu setzen ist. Das führt zu der Gleichung

$$\frac{p_0 - p}{T - T_0} = \frac{A_0 p_0}{RT_0^2}.$$

Daraus folgt für die Siedepunkterhöhung:

$$T - T_0 = \frac{p_0 - p}{p_0} \cdot \frac{RT_0^2}{A_0},$$

und diese ist, da alle Größen auf der rechten Seite größer als null sind, in der Tat positiv. Gleichzeitig erkennt man, dass sie proportional zur Dampfdruckerniedrigung ist. Setzt man für diese ihren Wert aus Gl. (20.10) ein, erhält man das *Raoult'sche Gesetz für die Siedepunkterhöhung*:

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{A_0} \cdot \frac{n_1}{n_0}, \quad (20.11)$$

bzw. wenn mehrere Stoffe mit den Stoffmengen  $n_1, n_2, n_3, \dots$  gelöst sind:

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{A_0} \cdot \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0}. \quad (20.12)$$

Man kann Gl. (20.11) noch in eine etwas andere Form bringen, indem man den Massenbruch

$$w_1 = \frac{\text{Masse des gelösten Stoffes}}{\text{Masse des Lösungsmittels}} = \frac{m_1}{m_0}$$

eingeführt. Nun ist

$$m_1 = M_{n,1} \cdot n_1, \quad m_0 = M_{n,0} \cdot n_0,$$

worin  $M_{n,1}$  und  $M_{n,0}$  die entsprechenden molaren Massen sind. Der Massenbruch ist daher

$$w_1 = \frac{M_{n,1}n_1}{M_{n,0}n_0} \quad \text{oder} \quad \frac{n_1}{n_0} = \frac{M_{n,0}}{M_{n,1}} \cdot w_1.$$

Damit wird Gl. (20.11):

$$T - T_0 = \frac{R \cdot T_0^2}{A_0} \cdot \frac{M_{n,0}}{M_{n,1}} \cdot w_1 = \text{const} \cdot \frac{w_1}{M_{n,1}}. \quad (20.13)$$

In dieser Form lautet das *Raoult'sche Gesetz für die Siedepunkterhöhung*:

- Die Siedepunkterhöhung einer Lösung ist proportional zu ihrem Massenbruch  $w_1$  und umgekehrt proportional zur molaren Masse der gelösten Substanz. Die Proportionalitätskonstante

$$\frac{RT_0^2 M_{n,0}}{A_0}$$

hängt von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab.

Daher eignet sich Gl. (20.13) zur Bestimmung der molaren Masse der gelösten Substanz.

**Luftfeuchtigkeit.** Die freie atmosphärische Luft besitzt einen gewissen Wasserdampfgehalt, ihr Druck daher einen Wasserdampfpartialdruck, der durch die Verdunstung der großen freien Wasserflächen (Meere, Seen, Flüsse) erzeugt wird. Auf die Größe des Wasserdampfpartialdrucks der Luft hat auch der Wasserhaushalt der Pflanzen entscheidenden Einfluss. So verdunstet z. B. eine ausgewachsene Sonnenblume an einem Sommertag etwa 1 l Wasser. Durch die etwa 200 000 Blätter einer Birke werden täglich 60 – 70 l Wasser abgegeben. Ein Hektar Buchenwald verdunstet pro Tag 20 000 l. Die Waldbestände haben dadurch einen großen Einfluss auf das Klima. Bei Abkühlung kann dann Übersättigung eintreten, und je nach den vorliegenden Bedingungen geht das Wasser in der Luft in die flüssige (Nebel, Regen) oder in die feste Phase (Schnee, Hagel) über. Manchmal ist auch am Morgen die Erdoberfläche kälter als die darüber befindliche Luft, so dass sich das Wasser direkt auf der Oberfläche in Form von Tau oder Reif abscheidet. Den Gehalt der Luft an Wasserdampf nennt man *Luftfeuchtigkeit*. Mit ihrer Messung beschäftigt sich die *Hygrometrie*. Neben der absoluten Luftfeuchtigkeit wird im Allgemeinen die *relative Luftfeuchtigkeit*  $f_r$  benutzt, das Verhältnis der absoluten, wirklich vorhandenen Wasserdampfmenge zu der Sättigungsmenge bei der vorliegenden Temperatur. Sie wird meistens in Prozent angegeben.

Die relative Luftfeuchtigkeit bestimmt man z. B., indem man die Luft durch Temperaturerniedrigung mit dem in ihr vorhandenen Wasserdampf sättigt. Diese Temperatur, den sogenannten *Taupunkt*, erkennt man daran, dass sich auf dem abgekühlten Körper kleine Wassertröpfchen bilden, er „beschlägt“. Es sei z. B. die Temperatur  $T$ , bei der die relative Luftfeuchtigkeit gemessen werden soll, und der Taupunkt  $\tau$  festgestellt. Aus einer Dampfdrucktabelle entnimmt man dann die Werte von  $p_T$  und  $p_\tau$ , und erhält damit die relative Luftfeuchtigkeit  $p_\tau/p_T$ .

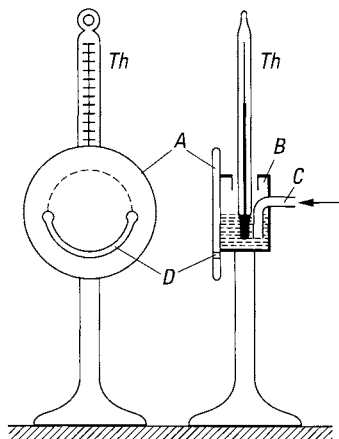


Abb. 20.23 Taupunkthygrometer

Von den verschiedenen *Taupunkthygrometern* zeigt Abb. 20.23 die heute am meisten gebräuchliche Form. Eine auf der Vorderseite blank polierte Metallplatte *A* trägt auf der Rückseite eine runde Metalldose *B*, in die von oben ein Thermometer *Th* hineinragt. Die Metalldose wird zur Hälfte mit Äther gefüllt. Bläst man dann durch das Rohr *C* mittels eines Handgebläses einen Luftstrom durch den Äther, verdunstet dieser und kühlt das ganze Gefäß und auch die Luft in der näheren Umgebung ab. Wenn der Taupunkt erreicht ist, kondensiert das in der Luft enthaltene Wasser und beschlägt die blank Fläche der Platte *A*. Damit man den Augenblick des Beschlagens der Metallfläche gut beobachten kann, um sofort das Thermometer abzulesen, ist der mittlere Teil der Fläche durch einen Schlitz *D* von dem darunter liegenden Teil getrennt. Der Beschlag tritt dann zuerst nur auf dem oberen mittleren, mit der Metalldose verbundenen Teil der Fläche auf und kann gut gegen den unbeschlagenen Teil erkannt werden.

Manche Stoffe aus dem Tier- und Pflanzenreich, insbesondere solche mit faseriger Struktur, z. B. Haare, Darmsaiten usw., besitzen die Eigenschaft, Wasserdampf aus der Luft zu absorbieren und sich dabei zu verlängern. In trockener Luft geben sie das aufgenommene Wasser wieder ab und nehmen ihre ursprüngliche Länge wieder an. Dies wird zum Bau eines einfachen *Haarhygrometers* benutzt.