

# Versuch 204

## Dampfdruckkurve und Verdampfungswärme

### 1. Aufgaben

- 1.1 Messen Sie den Dampfdruck einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Dampfdruckkurve ist grafisch darzustellen.
- 1.2 Berechnen Sie die molare Verdampfungswärme der untersuchten Flüssigkeit.

### 2. Grundlagen

#### Stichworte:

Phasengleichgewicht, p-T-Diagramm, Sättigungsdampfdruck, Zustandsgleichung realer Gase, Clausius-Clapeyronsche-Gleichung, U-Rohr-Manometer, Maßeinheiten des Druckes

#### 2.1 Dampfdruck

Bringt man eine Flüssigkeit in ein leeres abgeschlossenes Gefäß, so beginnt sie sofort zu verdampfen. Bei kleiner Flüssigkeitsmenge und hinreichend hoher Temperatur setzt sich dieser Prozeß bis zum vollständigen Übergang in den gasförmigen Zustand fort. Anderenfalls stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem pro Zeiteinheit genauso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie ihr durch Kondensation aus dem Dampfraum wieder zugeführt werden. Der Dampf über der Flüssigkeit ist dann „gesättigt“. Der herrschende Druck heißt „Sättigungsdampfdruck“. Die Größe des Sättigungsdampfdruckes  $p_D$  hängt außer von der Art des Stoffes nur noch von der Temperatur  $T$  ab. Sie ist auch unabhängig davon, ob das Gefäß vorher tatsächlich leer war, oder ob sich noch ein anderes Gas (z.B. Luft) darin befand.

Den Zusammenhang  $p_D = f(T)$  beschreibt die Dampfdruckkurve (Phasengrenzkurve zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand im p-T-Diagramm, Bild 1). Erhöht sich die Temperatur im System, so verdampft mehr Flüssigkeit und der Dampfdruck steigt. Sinkt die Temperatur, so kondensiert ein Teil des Dampfes und der Druck wird kleiner. Das System ist in jedem Fall bestrebt, den Gleichgewichtszustand wiederherzustellen. Gleiches passiert, wenn man das Volumen des verwendeten Gefäßes verändert. Bei Volumenvergrößerung wird nicht etwa der Druck kleiner, sondern es verdampft auch hier so viel von der Flüssigkeit, wie zur Aufrechterhaltung des zur jeweiligen Temperatur gehörenden Dampfdruckes notwendig ist. Erst wenn die gesamte Flüssigkeit in die Dampfphase übergegangen ist, verringert sich der Druck bei Volumenzunahme. Der Dampf (jetzt besser als „Gas“ zu bezeichnen) ist dann nicht mehr gesättigt.

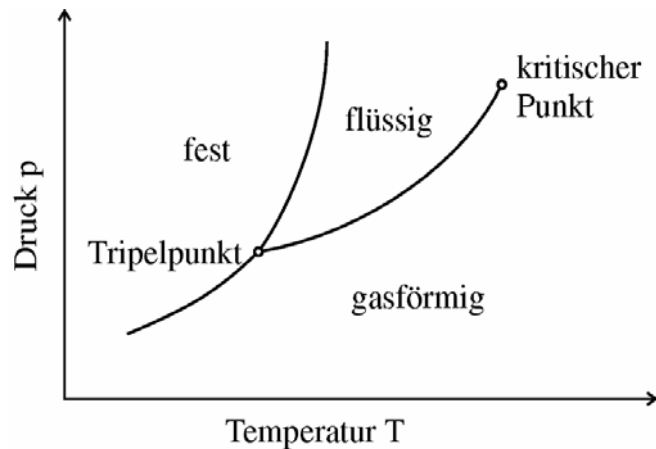


Bild 1: p-T-Diagramm

Bemerkungen:

Das Thema „Sättigungsdampfdruck“ spielt in unserem täglichen Leben eine überaus große Rolle. Ein Beispiel ist die Bildung von Wolken oder Nebel: Wenn aufgrund einer Temperaturabnahme (in höheren Atmosphärenschichten oder bei nächtlicher Abkühlung am Boden) der Sättigungsdampfdruck des Wassers sinkt und damit die relative Luftfeuchtigkeit steigt (bis auf 100 %), so kondensiert der überschüssige Wasserdampf zu kleinen Wassertropfen und wird für uns sichtbar.

Mikroskopisch betrachtet läßt sich das Verdampfen einer Flüssigkeit dadurch beschreiben, daß es immer Moleküle gibt (Boltzmann-Verteilung), die infolge ihrer thermischen Energie in der Lage sind, die Anziehungskräfte aus dem Innern der Flüssigkeit zu überwinden und die Oberfläche zu verlassen. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist der Anteil dieser Moleküle und desto größer wird der Druck, bei dem sich ein Gleichgewicht zwischen Verdampfen und Kondensieren einstellt.

Zu erwähnen ist, daß in einem offenen System dieser Prozeß (als Verdunsten bezeichnet) ebenfalls stattfindet, jedoch nicht zu einem Gleichgewicht führt, da der gebildete Dampf nach außen entweichen kann. Das Verdunsten setzt sich solange fort, bis keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist. Da es immer die energiereicheren Moleküle sind, welche die Flüssigkeit verlassen, verringert sich die mittlere Energie der Teilchen und damit die Temperatur der Flüssigkeit („Verdunstungskälte“).

## 2.2 Meßmethode

Die zu untersuchende Flüssigkeit ( $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) befindet sich im abgeschlossenen Schenkel eines mit Quecksilber gefüllten U-Rohr-Manometers, das einseitig offen ist. Das U-Rohr ist von einem Wasserbad umschlossen, dessen Temperatur über einen Thermostaten geregelt wird (siehe Bild 2). In Abhängigkeit von der Temperatur des Wasserbades ändert sich der Dampfdruck  $p_D$  der zu untersuchenden Flüssigkeit, was eine Änderung der Höhendifferenz  $h_1 - h_2$  am Manometer zur Folge hat.

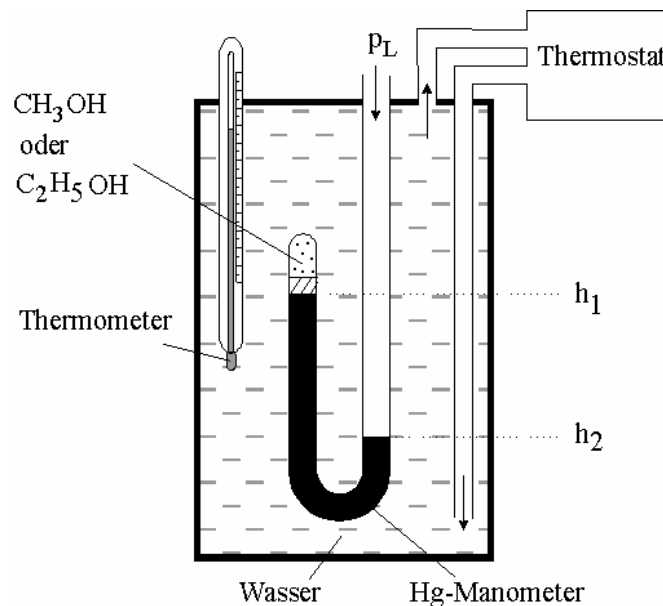


Bild 2: Versuchsaufbau Dampfdruckmessung

### 2.3 Druckmessung

Die Messung des Luftdruckes mit einem U-Rohr (analog Bild 2 aber ohne  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , d.h. mit Vakuum im abgeschlossenen Schenkel) geht auf eine Versuchsanordnung von TORRICELLI zurück. Das Prinzip besteht darin, daß die Kraft, mit welcher der Luftdruck im offenen Teil auf die Manometerflüssigkeit (Quecksilber) drückt, durch das Gewicht der überstehenden Quecksilbersäule im geschlossenen Teil kompensiert wird. Die Höhendifferenz  $\Delta h$  ist damit ein Maß für den Druck. Quecksilber ermöglicht durch seine hohe Dichte die Verwendung relativ kleiner Gefäße ( $\Delta h \approx 76\text{cm}$ ). Mit Wasser als Manometerflüssigkeit können dafür kleine Druckänderungen besser beobachtet werden (vgl. „Goethe-Barometer“ oder Versuch 205). Für die Bestimmung des normalen Luftdruckes wäre ein Wasser-Barometer mit einer Höhe von ca. 10m etwas unhandlich.

Da bei uns im abgeschlossenen Schenkel des U-Rohres anstatt eines Vakuums der Dampfdruck  $p_D$  herrscht, wirkt auf dieser Seite eine zusätzliche Kraft dem Luftdruck entgegen und die Höhendifferenz der Quecksilbersäule ist kleiner.

Es gilt:

$$p_D + \rho \cdot g \cdot \Delta h = p_L \quad (1)$$

$p_D$  ... Dampfdruck der Flüssigkeit,  $p_L$  ... Luftdruck,  $g$  ... Schwerebeschleunigung,  $\rho$  ... Dichte von Quecksilber ( $\rho = 13,55 \text{ g/cm}^3$ ),  $\Delta h$  ... Höhendifferenz am Hg-Manometer:  $\Delta h = h_1 - h_2$ .

Als Maßeinheit des Druckes wurde historisch die Größe „Millimeter-Quecksilbersäule“ benutzt und nach dem Entdecker „Torr“ genannt, d.h. 1 Torr = 1 mm Hg. Die später

eingeführten SI-Einheiten sind „bar“ bzw. „Pascal“ ( $\text{N/m}^2$ ) mit  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ . Als sogenannter Normdruck (mittlerer Luftdruck auf Meeresspiegelhöhe) gilt  $p = 760 \text{ Torr} = 1013 \text{ mbar}$ . In Jena (ca. 150m ü. M.) liegt der Druck etwas niedriger, abhängig von der Wetterlage schwankt er um 745 Torr. Da in unserem Versuch alle Meßwerte mit Quecksilber-Manometern aufgenommen werden, bietet es sich an, auch alle Rechnungen in mm Hg bzw. Torr durchzuführen. Gl. 1 lautet dann nach  $h_D$  umgestellt:

$$h_D = h_L - \Delta h \quad (2)$$

$h_L$  ist jetzt der Luftdruck in Torr (mm Hg, so wie ihn das vorhandene Barometer bereits anzeigt),  $\Delta h$  ist die am U-Rohr gemessene Höhendifferenz ( $h_1 - h_2$ ) und  $h_D$  ist der Dampfdruck in Torr. Eine Umrechnung in Pa ist nicht notwendig. Wer trotzdem umrechnen möchte, multipliziert einfach alle drei Größen mit  $\rho_{\text{Hg}}$  und  $g$  und erhält dieselbe Gleichung in der Form  $p_D = p_L - \Delta p$ , nunmehr aber in der Maßeinheit *Pascal*!

Aufgabe für Physikstudenten: Leiten Sie die Formel  $p = \rho \cdot g \cdot h$  her!

#### 2.4 Verdampfungswärme und Clausius - Clapeyronsche Gleichung

Die molare Verdampfungswärme  $Q_v$  ist die Wärmemenge, die zur Umwandlung eines Mols Flüssigkeit (Molvolumen  $v_{\text{fl}}$ ) in ein Mol Dampf (Molvolumen  $v_D$ ) bei der Temperatur  $T$  benötigt wird. Der Zusammenhang zwischen  $Q_v$  und der Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur wird durch die Gleichung von Clausius und Clapeyron beschrieben:

$$Q_v = T \frac{dp_D}{dT} (v_D - v_{\text{fl}}) \quad (3)$$

Vernachlässigt man  $v_{\text{fl}}$  gegenüber  $v_D$  und berechnet das Molvolumen des Dampfes  $v_D$  näherungsweise mit der idealen Gasgleichung (molare Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), so erhält man

$$Q_v = \frac{T^2 R}{p_D} \cdot \frac{dp_D}{dT} \quad (4)$$

Nach Umstellen und Integration

$$\int \frac{1}{p_D} dp_D = \frac{Q_v}{R} \cdot \int \frac{1}{T^2} dT$$

folgt:

$$\ln p_D = - \frac{Q_v}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} \right) + \text{const.} \quad (5)$$

was einer Geradengleichung der Form

$$y = Bx + A$$

mit  $y = \ln p_D$ ,  $x = \frac{1}{T}$  und  $B = -\frac{Q_v}{R}$  entspricht.

Für die Integrationskonstante wird  $\ln p_0$  eingesetzt, wobei  $p_0$  ein beliebiger Druck (z.B. die Einheit 1 Pa bzw. 1 mm) ist.

Damit kann Gl. 6 geschrieben werden als:

$$\ln \frac{p_D}{p_0} = -\frac{Q_v}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Trägt man in einer grafischen Darstellung  $\ln(p_D/p_0)$  über  $1/T$  auf, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg  $-Q_v/R$ .

### 3. Versuchsdurchführung

3.1 Der Luftdruck  $p_L$  (bzw. die zugehörige Höhendifferenz  $h_L$  in mm Hg) wird am Barometer abgelesen. Über die Bedienung des Thermostaten informieren Sie sich am Versuchsplatz. Es ist zweckmäßig, die Dampfdruckkurve  $p_D(T)$  während der Aufheizphase von Raumtemperatur bis ca. 80 °C zu messen. Dazu sollten jeweils alle 5...10 K die Temperatur und die zugehörigen Höhen  $h_1$  und  $h_2$  abgelesen werden. Das Ablesen darf erst dann erfolgen, wenn sich eine konstante Temperatur eingestellt hat. Die Aufnahme der Dampfdruckkurve ist natürlich in gleicher Weise auch während des Abkühlens möglich.

3.2 Zunächst wird der Druck  $p_D$  als Funktion der Temperatur  $\vartheta$  (Einheit °C) grafisch dargestellt (Dampfdruckkurve).

Die grafische Darstellung von  $\ln\left(\frac{p_D}{p_0}\right)$  über  $1/T$  (Einheit K) ergibt eine Gerade. Die

Bestimmung des Anstieges (einschließlich seines Fehlers) erfolgt näherungsweise grafisch oder genauer durch lineare Regression.

Die Tabellenwerte für  $Q_v$  betragen:

$$\text{CH}_3\text{OH: } Q_v = 35,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (bei 65 °C)} \quad 37,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (bei 25 °C)}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH: } Q_v = 38,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (bei 78 °C)} \quad 42,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ (bei 25 °C)}$$

3.3 (für Physikstudenten) Bei der Umrechnung von Manometerhöhen in Drücke wurde bisher die Temperaturabhängigkeit der Dichte  $\rho$  des Quecksilbers vernachlässigt. Die erhaltenen Ergebnisse sind also noch mit einem systematischen Fehler behaftet. Um

genauere Werte zu bekommen, müssen alle Höhen ( $h_1$ ,  $h_2$ , und  $h_L$ ) auf eine einheitliche Temperatur (z.B.  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) korrigiert werden. Überlegen Sie, welche systematischen Fehler darüber hinaus im Versuch eine Rolle spielen. In welcher Weise beeinflussen sie das Ergebnis  $Q_v$ ?