

## Versuch Nr. 57

### Dampfdruck von Flüssigkeiten (Clausius-Clapeyron' sche Gleichung)

#### Stichworte:

Dampf, Dampfdruck von Flüssigkeiten, dynamisches Gleichgewicht, gesättigter Dampf, Verdampfungsenthalpie, Dampfdruckkurve, Zustandsdiagramm von Wasser, Unterkühlung, relative Luftfeuchtigkeit, Clausius-Clapeyron' sche Gleichung

#### Literatur:

Atkins, „Physikalische Chemie“

Christen, „Grundlagen der allg. und anorg. Chemie“

Gerthsen, Kneser, Vogel, „Physik“

#### Grundlagen

Als Dampf bezeichnet man die gasförmige Phase eines Stoffes, die durch nicht allzu große Volumen- oder Temperaturänderungen zur Kondensation gebracht werden kann. Ist ein geschlossenes Gefäß teilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so verdampft diese solange, bis sie mit ihrem Dampf im dynamischen Gleichgewicht steht. Die Dampfphase ist dann gesättigt. Der Sättigungsdampfdruck bleibt bei Volumenänderungen des gesättigten Dampfes konstant (folgt also nicht dem Boyle Mariotte'schen Gesetz !!). Er hängt jedoch stark von der Temperatur ab und steigt mit dieser monoton und beschleunigt an (s. Abb. 1).

Molekular gesehen besteht der Vorgang des Verdampfens darin, daß Moleküle die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Dazu müssen sie hauptsächlich die Kohäsionskräfte, sowie den Außendruck überwinden. Die entsprechende Energie wird der Flüssigkeit durch die Verdampfungsenthalpie zugeführt, die keine Temperaturerhöhung bewirkt, sondern nur die Möglichkeit schafft, daß die Moleküle die Oberfläche verlassen können. Diese beim Verdampfen zugeführte sog. latente Wärme wird beim Kondensieren als Kondensationswärme wieder frei.

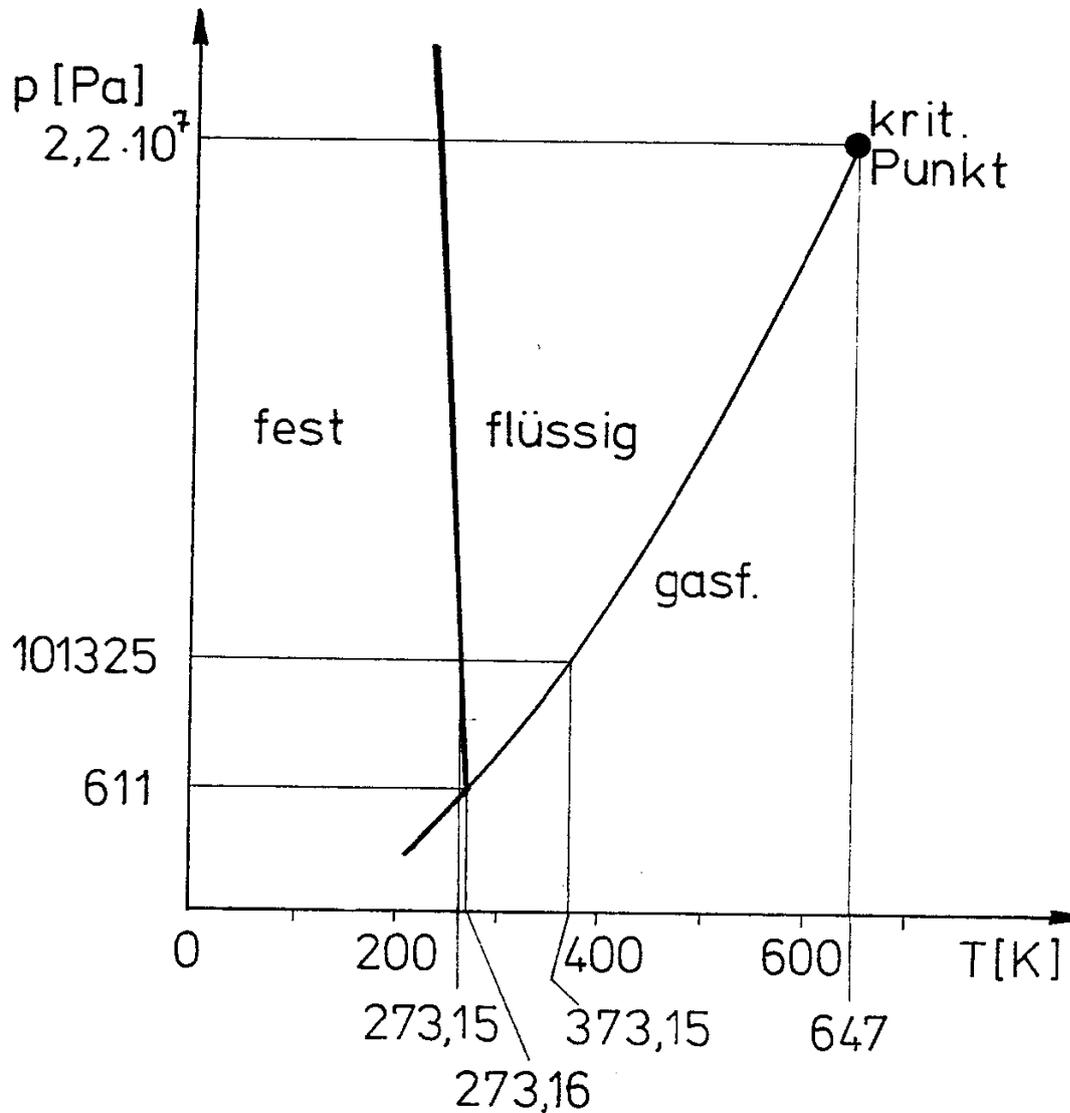


Abb. 1.: Zustandsdiagramm von Wasser (Druckachse nicht maßstabsgerecht)

Die  $p, T$  - Beziehung eines gesättigten Dampfes wird nach Clausius und Clapeyron mathematisch beschrieben. Die unter Näherungen integrierte Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung, die August'sche Gleichung, liefert eine Exponentialfunktion der Form:

$$(1) \quad p = \text{const.} \cdot \exp(-\Delta H_v / R \cdot 1 / T)$$

Durch diese Gleichung wird die thermodynamisch wichtige Größe Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  experimentell zugänglich gemacht. Gl. (1) ist wegen der physikalischen Vereinfachungen, die ihr zugrunde liegen, nur begrenzt gültig. Da die Dampfdruckkurve in der Regel aber nur in einem beschränktem Temperaturgebiet benötigt wird, kann ihr tatsächlicher Verlauf mit praktisch hinreichender Genauigkeit durch Gl. (1) wiedergegeben werden.

Logarithmieren von Gl. (1) ergibt:

$$(2) \quad \ln p = - \Delta H_v / R \cdot 1 / T + \text{const.}$$

$$y = m \cdot x + b$$

Gl. (2) entspricht somit einer Geraden, aus deren Steigung die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  bestimmt werden kann. Es ist experimentell möglich, einen Stoff bei gegebenem Druck auf eine niedrigere Temperatur zu kühlen als es dem Aggregatzustand, in dem er vorliegt, entspricht. Kleine Störungen, wie z. B. plötzliches Erschüttern, Einbringen von Kristallisationskeimen, usw., genügen dann, um den labilen Zustand der Unterkühlung sofort aufzuheben.

Die relative Luftfeuchtigkeit gibt den Wasserdampfgehalt der Luft relativ zum Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur an. Bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt.

#### Aufgabe:

Der Dampfdruck von Wasser wird zwischen 0 °C und 20 °C gemessen und die Verdampfungsenthalpie in diesem Temperaturbereich bestimmt.

#### Zum Versuchsaufbau:

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2 dargestellt. Als Kältebad zur Herstellung von 0 °C in der Meßflüssigkeit dient eine Mischung aus Eis, Kochsalz und Wasser, die nach Auskondensieren eines Teils des Wassers natürlich wieder entfernt und durch ein Eis-Wasser-Gemisch ersetzt werden muß. Die Temperaturen oberhalb von 0 °C werden mit einem Bad aus Leitungswasser durch Zufügen von Eiswasser hergestellt. Zum besseren Temperatenausgleich zwischen Kältebad, Meßflüssigkeit und Thermometer wird ein Magnetprüher verwendet.

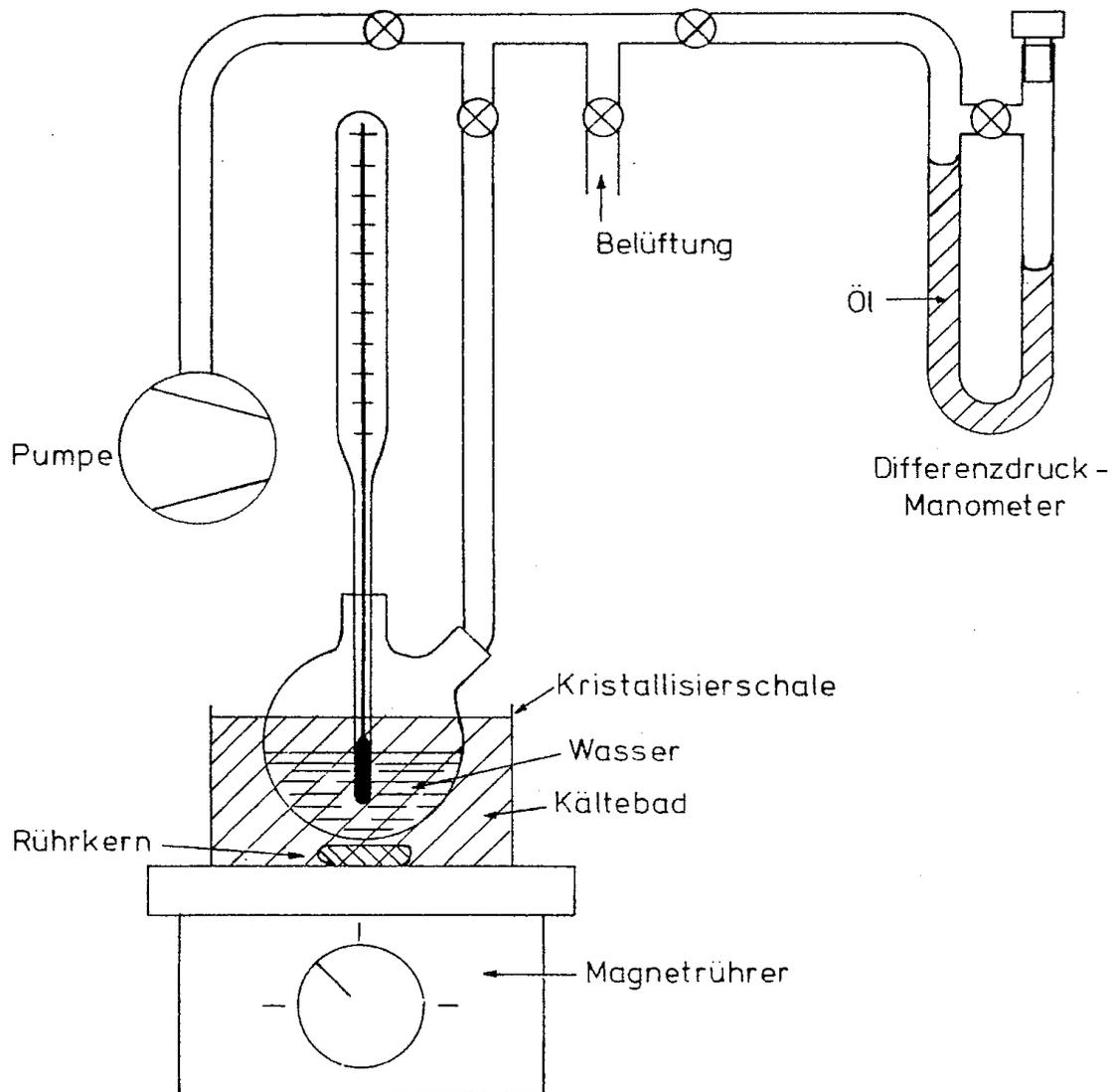


Abb. 2: Schematischer Aufbau der Apparatur

Kleine Drücke können genauer gemessen werden, wenn als Manometerflüssigkeit statt Quecksilber eine Flüssigkeit mit einer wesentlich kleineren Dichte verwendet wird. Für einen gegebenen Druck ist die Höhendifferenz  $\Delta h$  zwischen beiden Manometerschenkeln beim Ölmanometer um den Faktor  $\rho(\text{Hg}) / \rho(\text{Öl})$  größer als beim Quecksilbermanometer ( $\rho = \text{Dichte}$ ):

$$(3) \quad \frac{\Delta h (\text{Öl})}{\Delta h (\text{Hg})} = \frac{\rho (\text{Hg})}{\rho (\text{Öl})}$$

Das hier verwendete Öl hat bei 20 °C eine Dichte von 0,891 g•cm<sup>-3</sup> ; die Dichte des Quecksilbers beträgt bei 20 °C 13,5462 g•cm<sup>-3</sup>.

#### Durchführung:

- 1) Der Zweihalskolben wird etwa bis zur Hälfte mit (VE-) Wasser gefüllt und mit der Glasapparatur verbunden.
- 2) Aus der Apparatur wird durch kurzzeitiges Absaugen der größte Teil der Luft entfernt.
- 3) In der Kristallisierschale wird ein Eis-Kochsalz-Gemisch hergestellt ( $t < -15^{\circ}\text{C}$ ). Der Zweihalskolben wird bis oberhalb des Wasserspiegels in das Bad eingetaucht und der Magnetrührer angestellt.
- 4) Nach dem teilweisen Ausfrieren des Wassers im Kolben wird etwa 15 s lang nochmals das Gas über dem Wasser abgesaugt; dann wird die Verbindung zur Pumpe geschlossen und das Eis-Kochsalz-Bad durch ein Eis-Wasser-Gemisch ersetzt. Wenn sich der Dampfdruck in der Apparatur nicht mehr ändert, werden Druck und Temperatur notiert.
- 5) Es werden ca. 6 Kältebäder zwischen 0 °C und etwa 20 °C hergestellt. Nach Einstellen des thermischen Gleichgewichts, Temperatur in Kolben und Bad müssen gleich sein, werden jeweils Druck und Temperatur gemessen.

### Auswertung:

- 1) Die mit dem Ölmanometer gemessenen Höhenunterschiede  $\Delta h$  werden in mm Hg und mbar umgerechnet.
  
- 2) Auf Millimeterpapier werden zwei Diagramme gezeichnet:
  - a) Dampfdruck als Funktion der zugehörigen absoluten Temperaturen
  - b) Dampfdruck logarithmisch als Funktion der zugehörigen reziproken absoluten Temperaturen
  
- 3) Bestimmen Sie aus der graphischen Darstellung 2b) die Verdampfungsenthalpie von Wasser im gemessenen Temperaturbereich.
  
- 4) Diskutieren Sie die Genauigkeit Ihrer Messungen:
  - a) Wie groß ist der mittlere Fehler für die Verdampfungsenthalpie?
  - b) Liegt der Literaturwert für die Verdampfungsenthalpie innerhalb der Fehlergrenzen des eigenen Wertes?

### Zubehör:

Zweihalskolben, Thermometer, evakuierbare Glasapparatur, Ölmanometer, Magnetrührer mit Rührstäbchen, Schliffthermometer, Holzstab, Dewargefäß