

## Versuch 2.

### Dampfdruckkurve von Wasser

Stichworte zur Theorie: Ideales und reales Gas, Sättigungsdampfdruck, Phasenübergang, Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Literatur: P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH Weinheim

#### 1. Grundlagen

Bringt man eine Flüssigkeit in ein evakuiertes Gefäß, so beobachtet man in dem Raum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ein Ansteigen des Druckes, da ein Teil der Flüssigkeitsmenge verdampft, d.h. in die Gasphase übergegangen ist. Der Vorgang der Verdampfung besteht darin, dass diejenigen Moleküle, welche gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung maximale kinetische Energie besitzen, die Flüssigkeitsoberfläche verlassen. Die Moleküle in der Dampfphase bewegen sich im Raum über der Flüssigkeit wie Gasmoleküle und erzeugen durch Stöße auf die Gefäßwand und die Flüssigkeitsoberfläche den oben erwähnten Druck. Diejenigen Moleküle, welche auf die Flüssigkeitsoberfläche treffen, werden zum Teil wieder eingefangen. Nach hinreichend langer Zeit und konstanten äußeren Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, indem ebenso viele Moleküle die Flüssigkeit verlassen, wie in sie zurückkehren. Für die makroskopische Beobachtung ist dann der Vorgang der Verdampfung beendet. Man sagt: Flüssigkeit und Dampf koexistieren. Da jetzt die Zahl der Moleküle in der Dampfphase im zeitlichen Mittel konstant ist, beobachtet man einen konstanten Druck, den Sättigungsdampfdruck. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur darstellt, bezeichnet man als Dampfdruckkurve. Wesentlich ist, dass der Druck des mit seiner Flüssigkeit koexistierenden Dampfes nicht vom Volumen des Gasraumes abhängt. Bei Änderungen des Volumens verdampft oder kondensiert eine entsprechende Flüssigkeitsmenge, bis der Gleichgewichtsdruck wieder erreicht ist. Das Verhalten des gesättigten Dampfes (d.h. des Systems Gas- Flüssigkeit) lässt sich demnach nicht durch die allgemeine Gasgleichung  $p\bar{V} = RT$  ( $R=8,413 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  universelle Gaskonstante) beschreiben.

Da die Teilchen zur Verdampfung Arbeit gegen die Molekularkräfte leisten müssen, muss zur Verdampfung einer Flüssigkeitsmenge Energie von außen zugeführt oder dem Energievorrat der Flüssigkeit entnommen werden, was zu ihrer Abkühlung führt. Die zur Umwandlung von einem Mol einer Flüssigkeit in Dampf bei gleicher Temperatur erforderliche Energie bezeichnet man als Verdampfungsenthalpie  $\Delta\bar{H}_V$ . Sie besitzt die Dimension Joule/mol (J/mol). Diese Wärmemenge wird beim umgekehrten Vorgang der Kondensation wieder frei.

Die folgende Abb. 1 zeigt schematisch (nicht maßstäblich) das Druck, Molvolumen ( $p-\bar{V}$ ) Diagramm für ein Mol eines reinen Stoffes oberhalb von  $0^\circ\text{C}$ . Die Phasengrenzlinie

(Koexistenzkurve) L-L-KP-G-G und einige Isothermen sind ebenfalls eingezeichnet. Die Phasengrenzlinie umfasst den Bereich, in dem flüssige und gasförmige Phase koexistieren. Punkte links der Siedelinie L-L-KP entsprechen Zuständen der flüssigen Phase, Punkte rechts der Taulinie G-G-KP entsprechen Zuständen der Gasphase. Die Projektion des Koexistenzbereiches auf die  $p, T$  Ebene ergibt die Dampfdruckkurve.

Im Koexistenzbereich stellen sich die Isothermen als horizontale Abschnitte dar, die jeweils den steilen Ast der Isotherme bei geringen Molvolumina und den flach verlaufenden Ast der Isotherme bei großen Molvolumina verbinden. Mit steigender Temperatur (und steigendem Druck) verringert sich der Unterschied zwischen den Molvolumina der beiden Phasen. Am kritischen Punkt (KP) haben die beiden Phasen

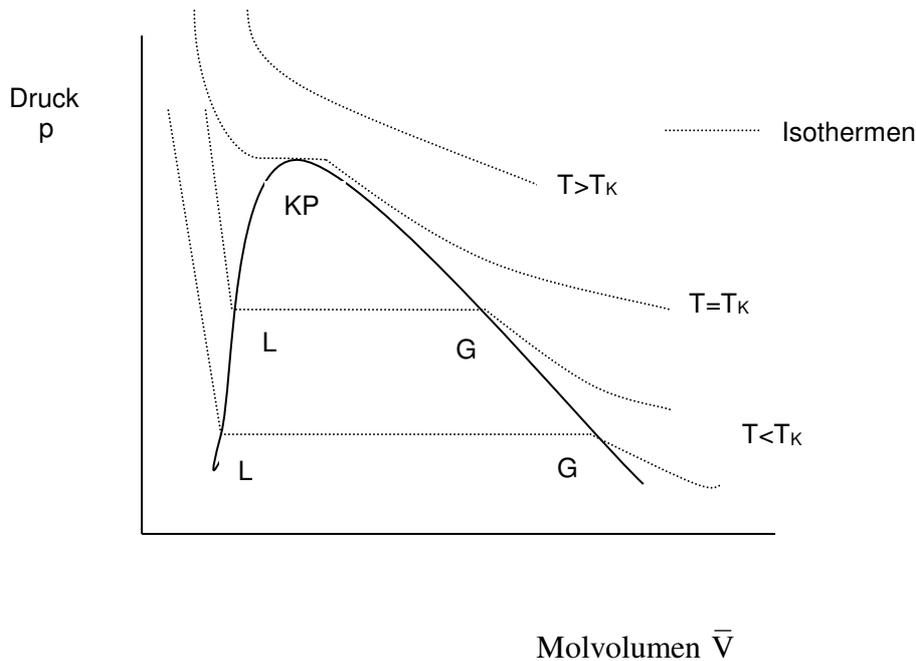


Abb. 1:  $p$ - $\bar{V}$  Diagramm eines reinen Stoffes

das gleiche Molvolumen, und eine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist nicht mehr möglich. Die Isotherme durch den kritischen Punkt heißt kritische Isotherme, die zugehörige Temperatur heißt kritische Temperatur; analog spricht man vom kritischen Druck. Die Isothermen oberhalb der kritischen Isotherme zeigen einen stetigen, monotonen Verlauf.

## 2. Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung wird die in Abb. 2 gezeigte Apparatur verwendet.

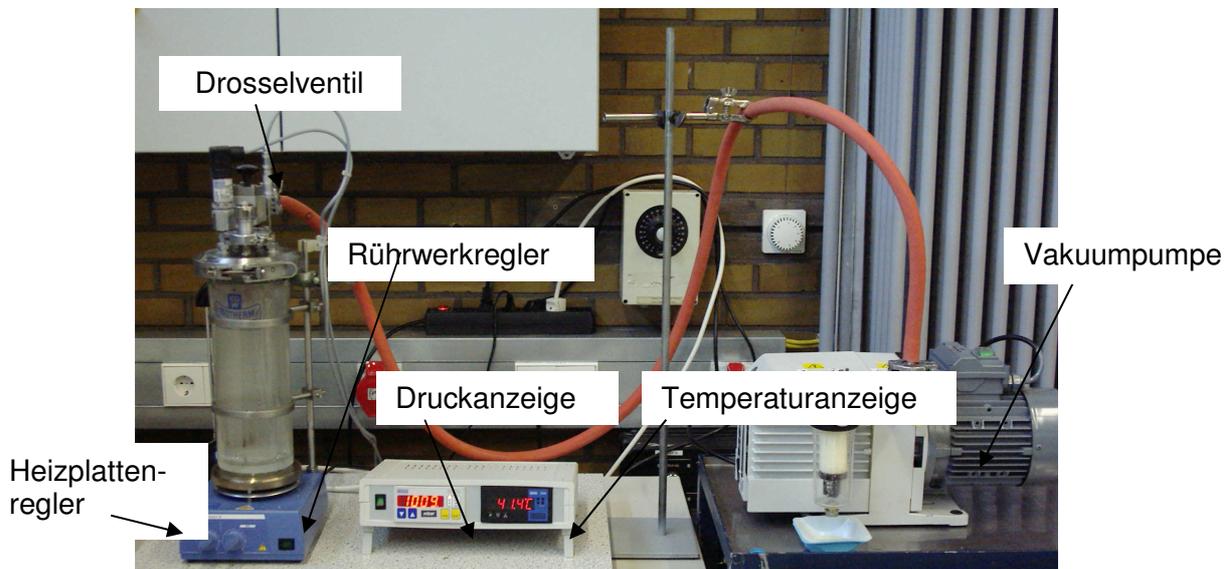


Abb.2: Apparatur zur Bestimmung der Dampfdruckkurve von Wasser

Die folgenden Schritte werden zur Durchführung benötigt:

1. Zuerst wird eine Temperatur von 25°C eingestellt. Der Magnetrührer sollte auf mittlere Stufe gestellt sein, um den Siedeverzug zu minimieren.
2. Anschließend wird das Drosselventil geöffnet und die Anlage vorsichtig evakuiert bis das Wasser anfängt zu „sieden“.
3. Gleichgewicht abwarten bis  $p$ ,  $T$  konstant sind. Wertepaar aufnehmen
4. Den Druck im Gefäß über den Sättigungsdampfdruck hinaus erhöhen. Dann wird die neue Temperatur eingestellt.

Die Schritte 1–4 werden für jede Temperatur wiederholt. Es sollen 15 Messwerte zwischen 25 und 70°C aufgenommen werden.

Hinweis:

- Den Druck immer vom höheren zum niedrigeren variieren und langsam durch das Drosselventil absenken.

### 3. Versuchsauswertung

1. Bestimmen Sie aus Ihren Messwerten graphisch die Dampfdruckkurve von Wasser. Warum steigt bei steigender Temperatur der Sättigungsdampfdruck?
2. Vergleichen Sie die gemessenen Werte mit den Literaturwerten z.B. aus dem VDI Wärmeatlas indem Sie beide in einem Diagramm darstellen. Wo liegen Ihrer Meinung nach die größten Fehlerquellen bei der Durchführung des Versuches?
3. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen ergibt sich für die Steigung der Dampfdruckkurve eines reinen Stoffes folgende Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_V}{T \cdot (\bar{V}^G - \bar{V}^L)} \quad (1)$$

Hierbei sind  $\Delta\bar{H}_V$  die molare Verdampfungsenthalpie,  $\bar{V}^G$  das Molvolumen der Gasphase und  $\bar{V}^L$  das Molvolumen der flüssigen Phase. Unter welchen Annahmen kann man mit Hilfe von Gleichung (1) die Verdampfungsenthalpie von reinem H<sub>2</sub>O bestimmen?

Hinweise:

Die Siedetemperatur des Wassers und der Luftdruck nehmen mit der Höhe ab.

Ort	Hamburg (Meereshöhe)	Zugspitze	Mt. Everest
Höhe	ca. 0 m	ca. 3000 m	ca. 8910 m
Luftdruck in hPa	ca. 1013 hPa (mbar)	ca. 701 hPa (mbar)	ca. 312 hPa (mbar)
Siedetemp. (in Kelvin)	ca. 100 °C (ca. 373 K)	ca. 90 °C (ca. 363 K)	ca. 70 °C (ca. 343 K)