

<b>Versuch W05: Thermische Zustandsgleichung</b>	
Physik, Studentenfassung(10000) vom 28. Juni 2021	
Gruppe/Versuchs-Nr.: /	Datum:
Name 1:	Name 2:
Note Testat:	Note Testat:
Note Protokoll:	Betreuer:

- **Versuchsziel**

Messung von Isothermen der thermischen Zustandsgleichung von Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) und die Bestimmung von stoffspezifischen makro- und mikroskopischen Parametern. Messung der Dampfdruckkurve und die Bestimmung der Verdampfungswärme.

- **Themen zur Vorbereitung**

Ideales und reales Gas, Kohäsionskräfte und Binnendruck, Eigenvolumen, Van-der-Waalsche Zustandsgleichung, Clapeyron-Diagramm, Kondensations- und Siedelinie, kritischer Zustand, Realgasfaktor; Dampfdruckkurve, Clausius-Clapeyron-Gleichung, Verdampfungsenthalpie

- **Messaufgaben**

**1. Clapeyron-Diagramm:** Messen Sie die Isotherme  $p(V)$  ( $T = \text{const.}$ ) der thermischen Zustandsgleichung des Stoffes Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) bei der Temperatur  $\vartheta = 30$  °C. Verringern Sie dazu das in der Messkapillare eingeschlossene  $\text{SF}_6$  -Volumen beginnend bei ca.  $4 \text{ cm}^3$  bis zur vollständigen Verflüssigung in geeignet gewählten kleinen Schritten.

Wiederholen Sie diese Messung für die Temperaturen  $\vartheta / \text{°C} = 45; 50$ .

Hinweis: Messen sie bis zum Druckwert von 45bar, achten Sie jedoch strengstens darauf, dass der Druck nicht noch höher steigt. Nutzen Sie die Tabelle auf S.18.

**2. Dampfdruckkurve:** Messen Sie die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$ .

Hinweis: Gehen Sie nach dem Messprozedere im Abschnitt 3.3, S.10, vor. Nutzen Sie die Tabellen auf S.19f.

- **Sicherheitshinweise**

Maximaldruck bzw. Minimalvolumen:

Der Druck  $p$  in der Kapillare darf den Höchstwert von  $p_{\text{max}} = 45\text{bar}$  nicht übersteigen. Überschreitung des Grenzwertes kann giftiges Quecksilber (ca. 270 g) explosionsartig austreten, weil dann eine interne (von außen unsichtbare) Membran oder die Glaskapillare bersten. Insbesondere ist darauf zu achten, dass bei vollständiger Verflüssigung des  $\text{SF}_6$  schon kleinste Volumenänderungen große Druckerhöhungen bewirken.

Maximalvolumen bzw. Minimaldruck:

Nach Beendigung der Messungen ist das Volumen auf den größten zulässigen Wert von  $V_{\text{max}} \approx 4 \text{ cm}^3$  einzustellen. Damit wird der Druck mit ca. 10bar minimal, was die Membran im Inneren des Gerätes bei längerer Lagerung des Gerätes schont.  $V_{\text{max}}$  darf nicht überschritten werden, damit das Quecksilber den (internen) Dichtungsbereich vollständig bedeckt und somit den (langsamen) Austritt von gasförmigem  $\text{SF}_6$  verhindert.

• **Auswertung**

**Clapeyron–Diagramm:**

Zeichnen Sie die Messwerte der Isothermen in ein  $p$ – $V$ –Diagramm sowie die entsprechenden Regressionskurven („nach Augenmaß“). Ermitteln Sie aus diesem Clapeyron–Diagramm die kritischen Werte für den Druck, die Temperatur und das Volumen,  $p_c$ ,  $T_c$  bzw.  $V_c$ .

**Makro– und mikroskopische Parameter:**

Berechnen Sie aus den kritischen Werten  $T_c$ ,  $p_c$  und  $V_c$  folgende Parameter von  $\text{SF}_6$  (zur Größtfehlerabschätzung s. Abschnitt 3.2 S. 10):

Stoffmenge $n$	nach Gl. (22), S. 10
kritischer Kompressionsfaktor $Z_c$	nach Gl. (15), S. 8
molare Kovolumen $b$	nach Gl. (34), S. 12
Kohäsionsdruckparameter $a$	nach Gl. (35), S. 12
Van–der–Waals–Radius $r_0$	nach Gl. (17) S. 8
Teilchenvolumen $V_0$	nach Gl. (18), S. 8
mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ bei $T = 293 \text{ K}$ , $p = 1 \text{ bar}$	nach Gl. (19), S. 8
mittlere Stoßzeit $\bar{\tau}$ bei $T = 293 \text{ K}$ , $p = 1 \text{ bar}$	nach Gl. (20), S. 8
mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} = \bar{\lambda}/\bar{\tau}$ bei $T = 293 \text{ K}$ , $p = 1 \text{ bar}$	

Vergleichen Sie den kritischer Kompressionsfaktor  $Z_c$  mit dem theoretischen Wert  $Z_{c,\text{vdW}}$ , Gl. (16), S. (8).

**Dampfdruckkurve:**

Zeichnen Sie die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  aus den Messwerten, mit Regressionskurve entsprechend den Hinweisen auf im Abschnitt 3.4, S. 10.

Entnehmen Sie dem Clapeyron–Diagramm der ersten Messaufgabe die Werte des Sättigungsdampfdruckes  $p_d$  bei den verschiedenen Temperaturen  $T < T_c$  und zeichnen Sie diese (deutlich hervorgehoben) in der Dampfdruckkurve ein.

**Verdampfungswärme:**

Bestimmen Sie aus der Dampfdruckkurve die molare und die spezifische Umwandlungswärme  $Q_m$  bzw.  $q$  für alle Temperaturwerte  $T < T_c$ , für welche Sie in der ersten Messaufgabe Isothermen ausgemessen haben. Geben Sie die Messabweichung an.

Hierzu werden in den Abschnitten 3.4 und 3.5, S. 10f., ausführliche Begründungen gegeben. Auf S. 21 sind die Auswertungsschritte kurz zusammengefasst.

# 1 Thermische Zustandsgleichungen

## 1.1 Ideales Gas

In einem Gas oder einer Flüssigkeit können sich die Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) im Unterschied zu einem Feststoff frei bewegen. Ist eine endliche Stoffmenge in einem beschränkten Volumen  $V$  eingeschlossen, etwa durch feste Wände eines Gefäßes, so stoßen sich die Partikel untereinander wie auch auf die innere Gefäßwand und ändern dabei im Allgemeinen von Stoß zu Stoß ihren Impuls und ihre Energie. Ist die Teilchendichte hinreichend groß, was hier angenommen wird, so wirkt in Folge der Stöße senkrecht auf ein Flächenelement  $A$  der Wand eine nahezu konstante (mittlere) Kraft vom Betrag  $F$ . Das Verhältnis  $p = F/A$  nennt man Druck. Wächst nun mit steigender Temperatur  $T$  die mittlere kinetische Energie der Teilchen, so nimmt auch die Kraft und somit der Druck zu. Für dünne Gase in einem bestimmten Volumen  $V$  findet man experimentell die Proportionalitäten,

$$p \sim T, \quad \text{und} \quad p \sim \frac{1}{V}.$$

Somit gilt insgesamt die Proportionalität  $pV \sim T$ .

Im Unterschied zu  $p$  und  $T$  ist das Volumen eine extensive Zustandsgröße. Das bedeutet,  $V$  wächst mit der Stoffmenge  $n$ . Man bezieht deshalb häufig das Volumen auf  $n$ , und erhält dann das *Molvolumen*

$$V_m \equiv V/n, \quad (1)$$

mit der Einheit  $[V_m] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Mit der Proportionalitätskonstante  $R$  folgt dann die *thermische Zustandsgleichung* eines dünnen (idealen) Gases,<sup>1)</sup>

$$pV_m = RT \quad (2)$$

$R$  heißt *molare Gaskonstante*<sup>2)</sup>, mit dem experimentell ermittelten Wert,

$$R = 8,314\,459\,8(48) \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

<sup>1)</sup>Diese Zustandsgleichung wird auch *universelle* oder *allgemeine* Gasgleichung genannt, nach den Beiträgen verschiedener Wissenschaftler aber auch *Boyle–Mariotte–Gay–Lussacsches Gesetz*. Eine weitere Bezeichnung ist: *Clapeyronsche Zustandsgleichung idealer Gase*.

<sup>2)</sup>Sie wird auch *universelle* oder *allgemeine* Gaskonstante genannt.

Die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol ist durch die *Avogadrosche Zahl*

$$N_A = 6,022\,141\,29(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

gegeben. Somit entfällt auf ein Teilchen der Anteil,

$$\frac{R}{N_A} \equiv k = 1,380\,648\,52(79) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

die sogenannte *Boltzmann–Konstante*. Durch Multiplikation beider Seiten in (2) mit  $n$  erhält man die Darstellung,

$$pV = nRT.$$

Die thermische Zustandsgleichung (2) gilt nur für das Modell des *idealen Gases*. Dabei wird angenommen, dass die Teilchen kein Eigenvolumen haben. Das bedeutet, dass das messbare Volumen  $V$  allein durch die thermische Bewegung der Teilchen bedingt ist. Würden die Teilchen eines idealen Gases bei  $T = 0$  ruhen, würde also das Volumen  $V$  verschwinden. Darüber hinaus wird angenommen, dass zwischen den Teilchen eines idealen Gases keine Kräfte wirken und somit der Druck  $p$  allein durch die erratische (thermische) Bewegung der Teilchen verursacht wird.

## 1.2 Reale Stoffe

### Eigenvolumen:

In einem realen Gas haben die Teilchen, welche das (makroskopisch direkt messbare) Volumen  $V$  ausfüllen, ein gewisses Eigenvolumen (Kovolumen),  $V_{\text{eig}} > 0$ . In eine thermische Zustandsgleichung soll aber nur das *Bewegungsvolumen*  $V - V_{\text{eig}}$  eingehen. Bezieht man das Bewegungsvolumen auch noch auf die Stoffmenge  $n = 1 \text{ mol}$ , so erhält man das molare Bewegungsvolumen

$$\frac{V - V_{\text{eig}}}{n} = V_m - b.$$

Darin ist  $V_m = V/n$  das (makroskopisch direkt messbare) *Molvolumen* und

$$b \equiv V_{\text{eig}}/n$$

das stoffspezifische *molare Kovolumen*, in der Einheit

$$[b] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Somit hat man bei einem realen Gas in der molaren Zustandsgleichung (2)  $V_m$  durch  $V_m - b$  zu ersetzen.

In der kinetischen Gastheorie führt man unter gewissen Modellannahmen (im einfachsten Fall: Teilchen als Hartkugel) das Teilchenvolumen  $V_0 = (4/3)\pi r_0^3$  und damit auch der Teilchenradius  $r_0$  auf die makroskopisch messbare Größe  $b$  zurück (s. Anhang S. 14, Gl. (46)). Dies liefert,

$$r_0 \approx \left( \frac{3b}{16\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (3)$$

### Kohäsionskräfte und Binnendruck:

Darüber hinaus wirken in einem realen Gas zwischen den Teilchen Kohäsionskräfte. Diese bestimmen die thermodynamischen Eigenschaften umso mehr, je geringer die (mittleren) Teilchenabstände sind, also je dichter das Gas ist bzw. kleiner das Molvolumen ist. Besonders bedeutsam werden diese Kräfte in Flüssigkeiten. Ohne die Kohäsionskräfte wäre der Druck bei gegebenem Volumen und gegebener Temperatur größer als der tatsächlich direkt messbare Druck  $p$ . Deshalb vergrößert man in der thermischen Zustandsgleichung (2) den Druck  $p$  um den sogenannten *Binnendruck* (auch: *Kohäsionsdruck*)  $\pi$ . In der Zustandsgleichung (2) wird deshalb  $p$  durch den Term  $p + \pi$  ersetzt.

Bei einer festen Stoffmenge werden für größere Volumina die mittleren Abstände zwischen den Teilchen größer und die entsprechenden Kohäsionskräfte schwächer. Deshalb sollte  $\pi$  mit wachsendem Volumen kleiner werden. Man setzt deshalb  $\pi = a/V_m^2$ , was in der kinetischen Gastheorie tiefer begründet wird. Die Konstante  $a$  hat somit die Einheit

$$[a] = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} .$$

Sie ist ebenso wie das Kovolumen  $b$  stoffspezifisch. Für eine beliebige thermische Zustandsgleichung  $p(V, T)$  berechnet sich der Binnendruck nach,

$$\pi = T \cdot \left. \frac{\partial p(V, T)}{\partial T} \right|_{V=\text{const.}} - p . \quad (4)$$

Für die Zustandsgleichung (2) des idealen Gases erhält man danach  $\pi = 0$ , was Ausdruck der fehlenden Kohäsionskräfte ist. In der kinetischen Gastheorie führt man  $a$  auf die intermolekularen Kräfte zurück (s. Anhang Gl. (47), S. 14).

### Van-der-Waals-Gleichung:

Unter Berücksichtigung des Kovolumens und der Kohäsionskräfte realer Gase bzw. Flüssigkeiten hat *Van der Waals* (1837–1923)<sup>3)</sup> eine nach ihm benannte thermische Zustandsgleichung eingeführt. Für die Stoffmenge 1mol lautet sie,

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (5)$$

Den schematischen Verlauf einiger *Isothermen*  $p(V)|_{T=\text{const.}}$  zeigt Abb. 1. Bei Beachtung von (1) kann man sie wie folgt umschreiben,

$$\left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT . \quad (6)$$

Die Van-der-Waals-Gleichung (5) beschreibt reale Gase und Flüssigkeiten für Molvolumina  $V_m > b$ . Stellt man (5) nach dem Druck  $p$  um, erhält man

$$p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} . \quad (7)$$

Eine einfache Rechnung (s. Anhang, S. 12) liefert für die Van-der-Waals-Gleichung den Binnendruck,

$$\pi = \frac{a}{V_m^2} .$$

Er ist von der Temperatur unabhängig und strebt für größere Molvolumina gegen Null, denn die Kohäsionskräfte werden bei größeren Teilchenabständen kleiner. Mit steigender Temperatur  $T$  bzw. bei wachsendem Volumen  $V_m$  (etwa infolge einer Druckminderung) spielt der Term  $a/V_m^2$  in (6) gegenüber  $RT/(V_m - b)$  eine immer geringere Rolle. Das reale Gas verhält sich dann näherungsweise wie ein ideales, folglich geht (5) über in (2).

Befindet sich im Volumen  $V$  die Stoffmenge  $n$ , so entspricht dies der Teilchenzahl  $N = n \cdot N_A$ . Die *Teilchendichte* ist somit

$$\rho \equiv \frac{N}{V} = \frac{n \cdot N_A}{V} ,$$

mit der Einheit  $[\rho] = \text{m}^{-3}$ . Folglich kann die Van-der-Waals-Gleichung (6) unter Beachtung von  $nR = nN_A k = Nk$  auch wie folgt geschrieben werden,

$$\left( p + \frac{a}{N_A^2 \rho^2} \right) \left( \frac{1}{\rho} - \frac{b}{N_A} \right) = kT . \quad (8)$$

<sup>3)</sup> Nobelpreis für Physik 1910 für seine Arbeiten zur Thermodynamik realer Gase.

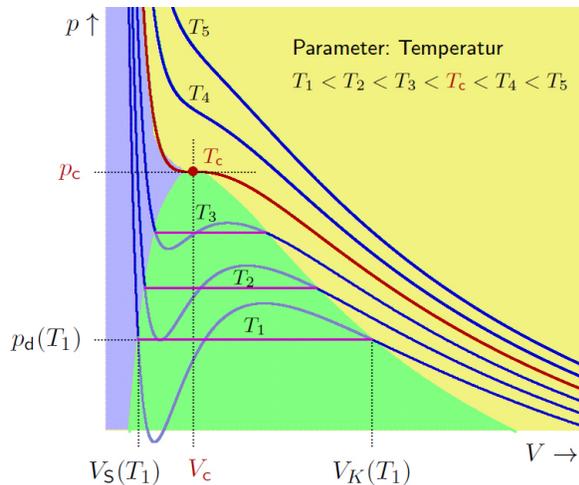


Abb. 1: Clapeyron-Diagramm: Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung (5) (blau). Im grün unterlegten Bereich, unterhalb der Isotherme bei der kritischen Temperatur  $T_c$  (rot), hat die Stoffmenge einen flüssigen und einen gasförmigen Anteil. Dieser Biphasenbereich (sog. *Nassdampfgebiet*) wird links und rechts durch die *Siede-* bzw. *Kondensationslinie* begrenzt. Die Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung werden im Biphasenbereich durch Maxwellsche Geraden (violett) ersetzt. Man nennt die gesamte Isothermen-Darstellung dann *Clapeyron-Diagramm*. Im gelben und blauen Bereich ist die gesamte Stoffmenge monophasig, gasförmig bzw. flüssig. Bei Temperaturen oberhalb von  $T_c$  gibt es für alle Zustände  $(V, p)$  keine flüssige Phase.

### Kondensations- und Siedelinie:

Ändert man den Systemzustand entlang einer Isothermen für eine hinreichend kleine Temperatur  $T < T_c$ , beginnend bei vergleichsweise großem Volumen im gasförmigen Zustand, so erhöht sich zunächst der Druck bis man die sogenannte *Kondensationslinie*<sup>4)</sup> erreicht. Diese Linie begrenzt im  $p$ - $V$ -Diagramm das Biphasengebiet auf der Seite zum rein gasförmigen Zustandsgebiet hin, s. Abb. 1. Bei weiterer Volumenminderung geht ein immer größerer Stoffanteil in den flüssigen Zustand über, bei nahezu konstantem Druck.<sup>5)</sup> Das entsprechende Volumen des Stoffes auf der Kondensationslinie wird mit  $V_K$  bezeichnet.

Ändert man den Systemzustand wiederum entlang einer Isothermen mit  $T < T_c$ , nun jedoch beginnend bei vergleichsweise kleinem Volumen, im flüssigen Zu-

<sup>4)</sup> Bei Wasser auch *Taulinie* genannt.

<sup>5)</sup> Befindet sich der Stoff in einem Gefäß, so bilden sich oftmals Flüssigkeitsperlen (Tau) an der inneren Gefäßwand. Dies ist besonders ausgeprägt, wenn die Gefäßwand vergleichsweise kühl ist. Diese Taubildung beobachtet man auch, wenn man das Gas isochor (bei konstantem Volumen) bis unter die Taulinie abkühlt. So erklärt sich beispielsweise auch die Taubildung an Gegenständen wie Fensterscheiben oder Pflanzen, wenn sich in der Nacht das Wasser in der Außenluft abkühlt.

stand, und überschreitet die sogenannte *Siedelinie*, so bilden sich in der Flüssigkeit spontan Gasblasen. Im Gravitationsfeld der Erde erfahren die Blasen in der verbleibenden Flüssigkeit wegen der vergleichsweise geringen Massedichte einen Auftrieb und treten schließlich durch die Flüssigkeitsoberfläche. Somit separiert sich das Gas von der verbleibenden Flüssigkeit. Die sogenannte *Siedelinie* begrenzt im  $p$ - $V$ -Diagramm das Biphasengebiet auf der Seite zum flüssigen Zustandsgebiet, s. Abb. 1. Das entsprechende Volumen des Stoffes auf der Siedelinie wird mit  $V_S$  bezeichnet. Wird die Siedelinie infolge einer Temperaturabsenkung, isochor unterschritten, fängt die Flüssigkeit ebenfalls an zu siedeln.

### Dampfdruck:

Im Biphasenbereich (Abb.1, grün) beschreibt die Van-der-Waals-Gleichung die Druckabhängigkeit vom Volumen allzu ungenau. Vollzieht man eine isotherme Zustandsänderung für  $T < T_c$ , beginnend in der reinen Gasphase, also hinreichend großem Volumen, und verringert nun das Volumen, so steigt zunächst der Druck bis der sogenannte *Dampfdruck*  $p_d(V_K, T)$  erreicht wird. Im Intervall  $[V_S, V_K]$  findet die Verflüssigung statt. In diesem Bereich hat die gesamte Stoffmenge einen flüssigen und einen dampfförmigen Anteil, man nennt dies *Nassdampf*. Eine Isotherme für  $T < T_c$  verläuft in diesem Intervall nahezu horizontal, also bei konstantem Druck, entlang der sogenannten *Maxwellschen Gerade*,

$$p(V, T) \approx \text{const.} \equiv p_d(T) \quad \text{für } V_S \leq V \leq V_K \quad .$$

Hingegen verläuft eine Isotherme im Biphasenbereich nicht bei konstantem Druck sondern zeigt sich als Van-der-Waals-Schleife. Derartige Zustandsänderungen können jedoch nur unter besonderen Umständen und für kurze Zeit entlang dieser Schleifen verlaufen, etwa bei sehr schnellen Zustandsänderungen, welche einen Siede- bzw. Kondensationsverzug bedingen können, denn diese Zustände sind instabil. Früher oder später verlässt das System die Van-der-Waals-Schleife und geht spontan in einen Zustand auf der Maxwellschen Geraden über.<sup>6)</sup> Zur analytischen Beschreibung ersetzt man deshalb in diesem Volumenbereich die Van-der-Waals-Isotherme durch die Maxwellsche Gerade. Diese isobar verlaufende Gerade wird gerade so gewählt, dass der Druck  $p_d$  die

<sup>6)</sup> Auf der Maxwellschen Geraden ist die freie Enthalpie am kleinsten für konstante Werte von Druck und Temperatur. Die Dynamik von Zustandsänderungen etwa beim Siedeverzug wird mit der hier präsentierten Gleichgewichtsthermodynamik nicht beschrieben.

folgende Bedingung erfüllt,

$$p_d(T) \cdot (V_K - V_S) = \int_{V_S}^{V_K} p(V, T) dV .$$

Damit sind die beiden Teilflächen zwischen der Van-der-Waals-Schleife und der entsprechenden Maxwell'schen Gerade gleich groß. Unter Beachtung von

$$\int p(V, T) dV = nRT \ln(V - nb) + \frac{n^2 a}{V}$$

folgt dann der Dampfdruck,

$$p_d(T) = \frac{nRT}{V_K - V_S} \cdot \ln \left( \frac{V_K - nb}{V_S - nb} \right) - \frac{n^2 a}{V_S V_K} .$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Volumina  $V_K$  und  $V_S$  ihrerseits von der Temperatur abhängen. Die resultierende gesamte Abhängigkeit  $p_d(T)$  wird *Dampfdruckkurve* oder auch *Sättigungsdampfdruckkurve* genannt. Für  $\text{SF}_6$  ist sie in Abb. 2 dargestellt.<sup>7)</sup> Die Dampfdruckkurve separiert in der  $p$ - $T$ -Zustandsebene jene Gebiete, in denen der Stoff in den verschiedenen reinen Phasen flüssig bzw. gasförmig vorliegt. Sie ist nur bis zur kritischen Temperatur  $T_c$  definiert. Setzt man sie für geringere Temperaturen fort, kann man auch Grenzkurven zu anderen Phasenbereichen einzeichnen. Beispielsweise erhält man für Wasser das Diagramm in Abb. 3.

Aus der Sicht der Gleichgewichtsthermodynamik treten im Biphasenbereich einzelne Moleküle in zufälliger Weise von einer in die andere Phase über, jedoch bleibt aus makroskopischer Sicht der Anteil der Stoffmenge einer jeden Phase konstant. Verringert man jedoch das Volumen quasi plötzlich, so ist das System zunächst im Nichtgleichgewicht. Hierdurch verringern sich der Druck und die Temperatur. Der Dampf ist jetzt *ungesättigt* und es treten pro Zeiteinheit mehr Teilchen vom flüssigen in den gasförmigen Anteil über als umgekehrt. Dies geschieht unter Wärmeaufnahme aus der Umgebung. Damit erhöht sich der Druck bis sich wiederum der ursprüngliche *Sättigungs-Dampfdruck*  $p_d$  bei der Umgebungstemperatur  $T$  einstellt, sofern nicht die flüssigen Anteile vorher aufgezehrt sind.<sup>8)</sup>

<sup>7)</sup>Die im Experiment zu ermittelnde reale Dampfdruckkurve von  $\text{SF}_6$  verläuft für  $T < T_c$  unterhalb der in der Abbildung gezeigten. Allein am kritischen Punkt stimmen beide Kurven überein. Dies ist nicht verwunderlich, werden doch die Parameter  $a$  und  $b$  in der Van-der-Waals-Gleichung aus den experimentell ermittelten kritischen Werten  $p_c$  und  $T_c$  berechnet.

<sup>8)</sup>Möchte man beispielsweise Wäsche unter freiem Himmel trocknen, so gelingt dies umso besser (schneller), je geringer

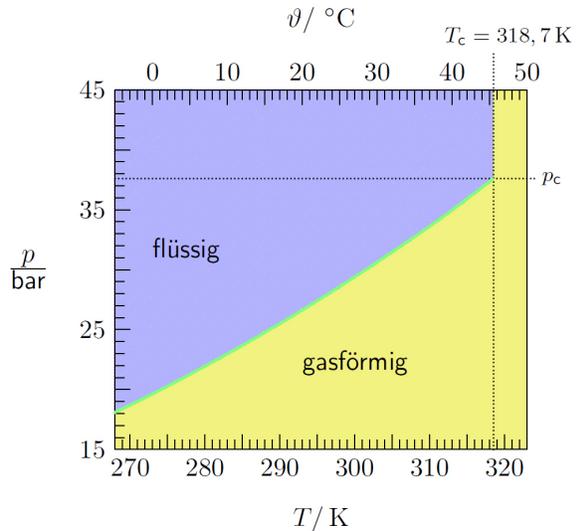


Abb. 2: Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  von  $\text{SF}_6$  (grün), berechnet mit der Van-der-Waals-Gleichung (5) für den Kohäsionsdruckparameter  $a = 0,7880 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$  und das molare Kovolumen  $b = 88,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Die Zustände auf der Dampfdruckkurve entsprechen dem Biphasengebiet in Abb. 1. Bei der kritischen Temperatur  $T_c$  endet die Dampfdruckkurve.

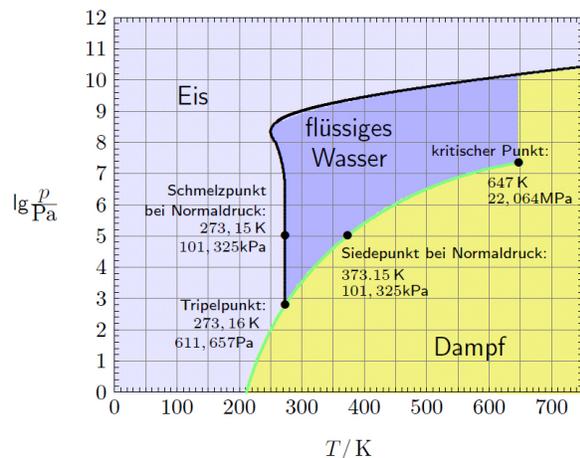


Abb. 3: Phasendiagramm für Wasser. Bei Druckwerten unterhalb des Tripelpunkt-Druckes von ca.  $6 \text{ hPa}$  vollzieht sich die Phasenumwandlung bei Temperaturerhöhung direkt vom Eis zum Dampf, also ohne die flüssige Phase zu durchlaufen. Die Phasenbereiche berühren sich hier entlang der Sublimationskurve, die am Tripelpunkt zum einen in die Dampfdruckkurve (grün) und zum anderen in die Schmelzkurve (schwarz) übergeht. Der Anstieg der Schmelzkurve ist in der Umgebung des Schmelzpunktes bei Normaldruck negativ, was eine Besonderheit des Wassers ist. Für vergleichsweise große Drücke von  $> 5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  ist dieser Anstieg jedoch positiv, wie es generell für die meisten Stoffe entlang der gesamten Schmelzkurve zu trifft.

die relative Luftfeuchtigkeit ist. Das Trocknen gelingt auch dann, wenn das Wasser in der Wäsche gefroren ist, sofern nur

**Clausius–Clapeyron–Gleichung:**

Für die Stoffumwandlung von der flüssigen in die gasförmige Phase wird eine bestimmte Energie (Wärmemenge)  $Q$  benötigt. Unter der Bedingung, dass sowohl der Druck wie auch die Temperatur  $T$  konstant sind, hat Émile Clapeyron (1799–1864) einen Zusammenhang zwischen der Umwandlungswärme und dem Anstieg der Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  gefunden. Später gab Rudolph Clausius (1822–1888) die theoretische Begründung, s. Anhang B.1, S. 15. Bezogen auf die Stoffmenge 1 mol und mit den molaren Volumina  $V_{m,K}(T)$  und  $V_{m,S}(T)$  auf der Kondensations- bzw. Siedelinie bei der Temperatur  $T$  gilt,

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T(V_{m,K} - V_{m,S})} \quad (9)$$

Darin ist  $\Delta H_m$  die auf 1 mol bezogene Verdampfungsenthalpie.<sup>9)</sup> Gleichung (9) eröffnet die Möglichkeit,  $\Delta H_m$  bei der Temperatur  $T$  aus dem Anstieg der Dampfdruckkurve  $dp_d/dT|_T$  und den entsprechenden molaren Volumina  $V_{m,K}$  und  $V_{m,S}$  zu ermitteln,

$$\Delta H_m(T) = T \cdot [V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T)] \cdot \frac{dp_d(T)}{dT} \quad (10)$$

Die bei der isobaren Verdampfung zugeführte Wärmemenge  $\delta Q$  trägt einerseits zur Volumenvergrößerung bei, wozu die molare Volumenarbeit

$$\Delta W_m = (V_{m,K} - V_{m,S}) \cdot p_d$$

gegen den Umgebungsdruck  $p_d$  geleistet werden muss. Andererseits trägt sie zur Erhöhung der molaren inneren Energie um den Wert  $\Delta U_m$  bei.<sup>10)</sup> Somit gilt

$$\Delta H_m = \Delta U_m + \Delta W_m \quad (11)$$

die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit würde feuchte Kleidung niemals trocknen. Das Wäschetrocknen setzt also ein thermisches Nichtgleichgewicht zwischen der flüssigen oder festen Phase (Wasser oder Eis in der Kleidung) und der Dampfphase (Wasser in der Luft) voraus.

<sup>9)</sup>Bezieht man eine thermodynamische Größe auf die Stoffmasse  $m$ ,  $[m] = \text{kg}$ , so verwendet man Kleinbuchstaben. Im Falle der Enthalpie  $H$  ist dann  $h \equiv H/m$  die spezifische Enthalpie, mit der Einheit  $[h] = \text{J/kg}$ . Bezieht man sich jedoch auf die Stoffmenge  $n$ ,  $[n] = \text{mol}$ , so verwendet man üblicherweise den Index  $m$ . Somit ist also  $H_m \equiv H/n$  die molare Enthalpie, mit der Einheit  $[H_m] = \text{J/mol}$ . Im Unterschied zu  $H$  sind  $h$  wie auch  $H_m$  intensive Zustandsgrößen.

<sup>10)</sup>Die mittlere kinetische Energie der Teilchen (als Teil der inneren Energie) bleibt jedoch konstant, denn die Umwandlung erfolgt isotherm. Die Erhöhung der inneren Energie bei Verdampfen ist vor allem auf die Vergrößerung der mittleren Teilchenabstände zurückzuführen.

Diese Betrachtungen gelten nur für Temperaturen  $T < T_c$ , denn andernfalls kann zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase nicht unterschieden werden. Generell nähert sich  $\Delta H_m$  dem Wert null für  $T \uparrow T_c$ .

**Kritische Werte:**

Die Druckabhängigkeit vom Volumen nach Gleichung (6) ist für Temperaturen oberhalb der sogenannten *kritischen Temperatur*  $T_c$  streng monoton fallend. Auf der kritischen Isothermen gibt es einen ausgezeichneten Punkt  $p_c \equiv p(V_c, T_c)$ , bei dem eine Wendetangente<sup>11)</sup> vorliegt. Für alle Temperaturen oberhalb von  $T_c$  gibt es keinen flüssigen Zustand. Die kritischen Werte für den Zustand  $(V, p, T)$  lassen sich aus den Parametern  $a$  und  $b$  der Van–der–Waals–Gleichung berechnen (s. Anhang A.1, S. 12),

$$V_{m,c} = 3b = \frac{3RT_c}{8p_c} \quad (12)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13)$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (14)$$

Die Gleichungen (13,14) gestatten die Berechnung von  $a$  und  $b$  aus  $p_c$  und  $T_c$ , s. Gln. (34,35), S. 12.

Misst man für einen Stoff die drei kritischen Werte  $(V_{m,c}, p_c, T_c)$ , so findet man im Allgemeinen keine Werte für  $(a, b)$ , welche alle drei Gleichungen (12 — 14) erfüllen, was die Grenzen der Modellbildung nach Van der Waals verdeutlicht. Die Van–der–Waals–Gleichung ist eine der einfachsten thermischen Zustandsgleichungen, welche zur Beschreibung der Zustandsänderungen realer Stoffe verwendet werden. In der Praxis, etwa bei der Optimierung von chemischen Großanlagen, verwendet man komplexere, stoffangepasste Zustandsgleichungen.

**Realgasfaktor:**

Die Größe

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

ist der sogenannte *Realgasfaktor* (auch: *Kompressionsfaktor*). Für ideale Gase gilt  $Z = 1$ , für alle möglichen Tripel  $(p, T, V_m)$ .<sup>12)</sup>

<sup>11)</sup>Ein Wendepunkt auf dem Graphen einer Funktion heißt Wendetangente, wenn der Anstieg der Tangente Null ist.

<sup>12)</sup>Der hier betrachtete Kompressionsfaktor  $Z$  ist nicht zu verwechseln mit der Kompressibilität  $\kappa \equiv -V^{-1}\partial V/\partial p$ . Insbesondere ist  $Z$  dimensionslos,  $[Z] = 1$ , wohingegen  $[\kappa] = \text{Pa}^{-1}$  gilt. Für ein ideales Gas gilt  $\kappa = 1/p$ .

Für reale Stoffe weicht der Kompressionsfaktor im Allgemeinen von seinem Wert 1 für ein ideales Gas an. Die Abweichung kann nach unten oder auch oben sein, allerdings gilt immer  $Z \rightarrow 1$  für  $p \rightarrow 0$ . Bei sehr hohen Drücken gilt jedoch  $Z > 1$ . Hier sind die Gase schwerer zu komprimieren, als ein ideales Gas, denn es dominiert die gegenseitige Abstoßung der Moleküle. Bei mittelgroßen Druckwerten gilt hingegen in der Regel  $Z < 1$ , hier dominieren die intermolekulären Anziehungskräfte.

Insbesondere betrachtet man den *kritischen Kompressionsfaktor*

$$Z_c \equiv \frac{p_c V_c}{n R T_c} \quad (15)$$

Beschreibt man die thermodynamischen Eigenschaften des Stoffes durch die Van-der-Waals-Gleichung, so folgt aus den Gleichungen (12, 13, 14) für beliebige Stoffe der kritische Kompressionsfaktor,

$$Z_{c,\text{vdW}} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (16)$$

Misst man allerdings für reale Stoffe die kritischen Werte, so erhält man stoffabhängige kritische Kompressionsfaktoren  $Z_c < Z_{c,\text{vdW}}$ , s. Tab. 1. Somit quantifiziert die Differenz  $Z_{c,\text{vdW}} - Z_c$  die Abweichung des realen thermodynamischen Verhaltens des Stoffes von seiner Modellierung durch die Van-der-Waals-Gleichung.

Tab. 1: Kritische Kompressionsfaktoren  $Z_c$  realer Stoffe.

Stoff		$Z_c$	$Z_c/Z_{c,\text{vdW}}$
Helium	He	0,304	0,811
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	0,303	0,808
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0,291	0,776
Schwefelhexafluorid	SF <sub>6</sub>	0,280	0,747
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	0,280	0,747
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,276	0,736
Wasser	H <sub>2</sub> O	0,185	0,493
Argon	Ar	0,132	0,352

### Mikroskopische Parameter:

Verschiedene mikroskopische Parameter lassen sich aus den leicht messbaren kritischen Werten für den Druck und die Temperatur,  $p_c$  bzw.  $T_c$ , abschätzen. Ersetzt man in (3) das molare Kovolumen  $b$  entsprechend Gl. (12), so folgt unter Beachtung von

$R = N_A k$  der Teilchenradius<sup>13)</sup>

$$r_0 \approx \sqrt[3]{\frac{3kT_c}{128\pi p_c}} \quad (17)$$

Für das Teilchenvolumen  $V_0 = (4/3)\pi r_0^3$  folgt,

$$V_0 \approx \frac{kT_c}{32p_c} \quad (18)$$

Die mittlere freie Weglänge  $\bar{\lambda}$  zwischen den Stößen zweier Teilchen berechnet sich nach Gl. (50), S. 14. Ersetzt man darin den Teilchenradius gemäß (17), so folgt,

$$\bar{\lambda}(T, p) = \sqrt[6]{\frac{2^{13}k^2 \cdot p_c^4}{3^4\pi^2 \cdot T_c^4} \cdot \frac{T}{p}} \quad (19)$$

Die mittlere Zeit  $\bar{\tau}$  zwischen den Stößen zweier Teilchen, mit der Teilchenmasse  $m = M/N_A$ , berechnet sich nach Gl. (51), S. 15, unter Beachtung der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v} = \bar{\lambda}/\bar{\tau}$ , Gl. (49), S. 14, zu

$$\bar{\tau}(T, p) = \sqrt[6]{\frac{2^4\pi m^3 \cdot p_c^4}{3^4k \cdot T_c^4} \cdot \frac{\sqrt{T}}{p}} \quad (20)$$

(Die Molmasse von SF<sub>6</sub> ist in (21), S. 10, angegeben.)

## 2 Versuchsaufbau

### Temperatureinstellung und -messung:

Den gesamten Versuchsaufbau zeigt Abb. 4, oben. Die mit dem untersuchten Stoff SF<sub>6</sub> gefüllte Glasküvette befindet sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur mit einem Thermostat im interessierenden Bereich (5...60) °C eingestellt werden kann. Wegen der Abkühlung des Wassers im externen Abschnitt des Wasserkreislaufs weicht auch im stationären Fall

<sup>13)</sup>Diesen Radius nennt man *Van-der-Waals-Radius*, wenn man in der zugrundeliegenden kinetischen Gastheorie vom Hartkugelmodell ausgeht, wie im Anhang A.4, S. 13. Daneben definiert man auch den sogenannten *kovalenten Radius*, welcher den halben Abstand zweier kovalent, also durch gemeinsame Elektronenpaare, gebundener Atome desselben chemischen Elements bezeichnet. Er hängt von der Anzahl der Elektronenpaare ab.

die am Chassis des Thermostat (Abb. 4, unten) einstellbare Zieltemperatur von der Temperatur  $\vartheta$  des untersuchten Stoffs  $\text{SF}_6$  im Küvettenkopf (Abb. 4, Mitte) ab. Deshalb wird die  $\text{SF}_6$ -Temperatur mit einem zusätzlichen Digitalthermometer gemessen, dessen Sensor dicht am Küvettenkopf angeordnet ist.

### Druckeinstellung und -messung:

Die farblose (transparente) Substanz  $\text{SF}_6$  im Küvettenkopf wird nach unten durch Quecksilber abgedichtet, (Abb. 4, Mitte). Der verstellbare Druck wird aufgebaut, indem die Quecksilbersäule gegen das  $\text{SF}_6$  drückt. Diese Säule kann mit einem Handrad verschoben werden. Dabei wird über eine Spindel ein Stempel in eine hochstabile elastische Membran gedrückt (nicht einsehbar). Am Manometer ist der *relative Druck*  $p^*$  bez. des Luftdrucks von ca. 1bar ablesbar. Die Präzision des Manometers liegt mit ca.  $\pm 0,3\text{bar}$  deutlich über den Schwankungsbereich des natürlichen Luftdrucks von ca.  $\pm 0,05\text{bar}$ . Deshalb ist es hinreichend genau, für den Druck  $p$  der untersuchten Substanz

$$p = p^* + 1 \text{ bar}$$

zu setzen. Der Druck darf nicht größer als ca. 50 bar sein. Andernfalls könnte die Membran bersten und Quecksilber austreten. Im Falle einer solchen Havarie würde das Quecksilber in einer Wanne aufgefangen werden.<sup>14)</sup> Bei vollständiger Verflüssigung ist besondere Vorsicht geboten, denn hier bewirken kleinste Verringerungen des Volumens recht große Druckanstiege. Zum Ende der Messungen ist der kleinst mögliche Druck einzustellen, um die Membran zu entlasten. Dabei sollte jedoch das  $\text{SF}_6$ -Volumen den Wert von ca.  $4 \text{ cm}^3$  nicht übersteigen, so dass das Quecksilber die Anlage im Bereich der Membran abdichtet und damit den schleichenden Austritt von  $\text{SF}_6$  verhindert.

<sup>14)</sup>Quecksilber ist ein starkes Nervengift, das Symptome wie Zittern, Erregbarkeit, Wesensveränderungen und eine Verschlechterung des Kurzzeitgedächtnisses bewirken, bei sehr hoher Belastung auch Krämpfe und Lähmungen. Durch Materialermüdung könnte die Membran selbst bei vergleichsweise kleinen Druckwerten bersten, weshalb auch die abgestellte Apparatur immer in der Wanne gelagert werden muss. Verdampft Quecksilber an der freien Luft, muss das Einatmen der Dämpfe vermieden werden. Nach Verschlucken ist *elementares* Quecksilber jedoch ungefährlich, denn es passiert den Verdauungstrakt, ohne vom Körper aufgenommen zu werden. Anders verhält es sich mit Verbindungen wie Methylquecksilber, die durchaus über den Darm vom Körper absorbiert werden.

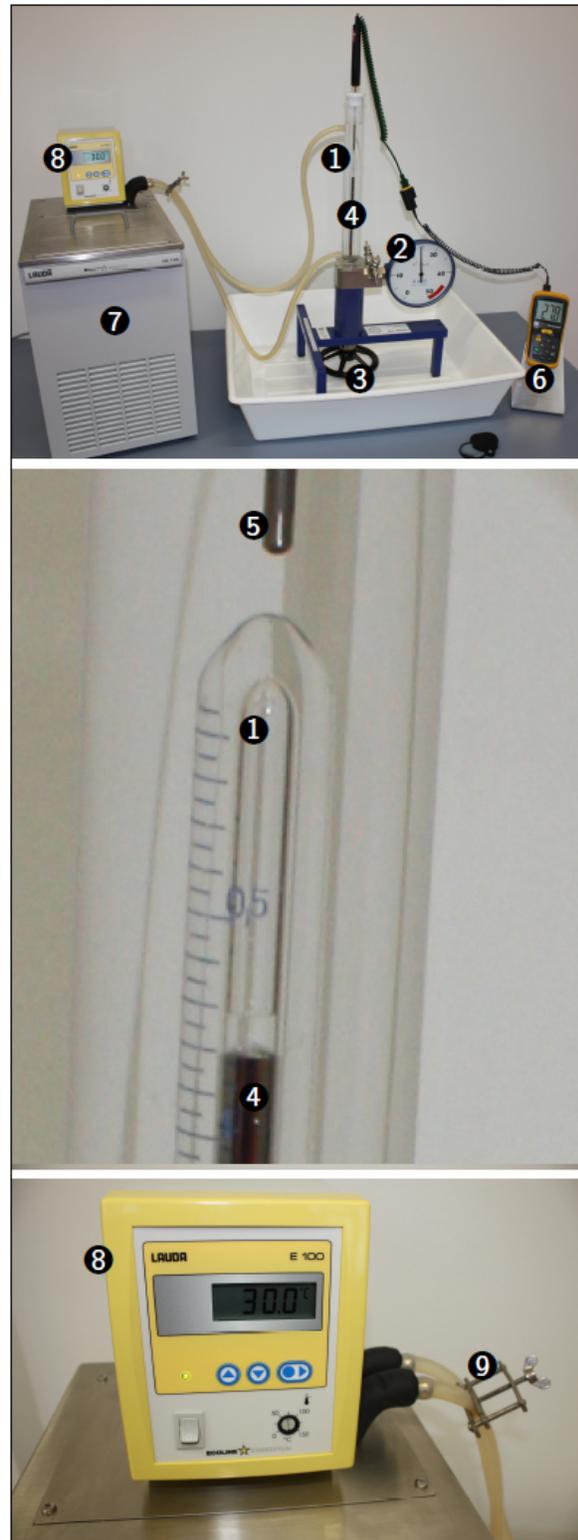


Abb. 4: Versuchsanlage. 1: Küvettenkopf mit  $\text{SF}_6$ , 2: Manometer, 3: Handrad (mit Spindel und Kolben, verdeckt), 4: Quecksilbersäule in Glasküvette, 5: Temperatursensor, 6: Digitalthermometer, 7: Thermostat, 8: Bedienchassis für Thermostat, 9: Flussregler für Thermostat.

### 3 Hinweise

#### 3.1 Stoffmenge in der Anlage

Die Massedichte von  $\text{SF}_6$  am kritischen Punkt beträgt

$$\rho_c = 740 \text{ kg/m}^3 .$$

Mit der Molmasse

$$M = 146,05 \text{ g/mol} \quad (21)$$

erhält man die kritische Mol-dichte

$$\rho_{m,c} = \frac{\rho_c}{M} \approx 5067 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 5,067 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} .$$

Hat man das kritische Volumen  $V_c$  im Experiment gemessen, so kann die in der Anlage enthaltene Stoffmenge  $n$  berechnet werden,

$$n = \rho_{m,c} \cdot V_c \quad (22)$$

#### 3.2 Messabweichungen der makro- und mikroskopischen Parameter

Die Abhängigkeit der makro- und mikroskopischen Parameter ( 22, 15, 34, 35 ) bzw. ( 17–20 ) von den Messwerten  $T_c$ ,  $\rho_c$  und  $V_c$  hat die allgemeine mathematische Struktur

$$y(x_1, x_2, \dots, x_N) = c \cdot \prod_{n=1}^N x_n^{\alpha_n} ,$$

mit einer Konstanten  $c$  und reelwertigen Exponenten  $\alpha_n$ . Die relativen Größtabweichungen  $\Delta x_n/x_n$  pflanzen sich wie folgt fort,

$$\left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \frac{1}{|y|} \sum_{n=1}^N \left| \frac{\partial y}{\partial x_n} \Delta x_n \right| = \sum_{n=1}^N \left| \alpha_n \frac{\Delta x_n}{x_n} \right| .$$

Beispielsweise erhält man für die mittlere Stoßzeit (20)

$$\bar{\tau} = \sqrt[6]{\frac{2^4 \pi m^3}{3^4 k}} \cdot \frac{\sqrt{T}}{p} \cdot T_c^{-2/3} \cdot \rho_c^{+2/3}$$

und somit

$$\frac{\Delta \bar{\tau}}{\bar{\tau}} = \frac{2}{3} \left( \frac{\Delta T_c}{T_c} + \frac{\Delta \rho_c}{\rho_c} \right) .$$

#### 3.3 Messung der Dampfdruckkurve

Die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  könnte man aus einer Vielzahl von Isothermen  $p(V)|_{T=\text{const.}}$  ermitteln. Aus jeder Isotherme folgt dann ein Punkt auf der Dampfdruckkurve, indem man  $p_d(T) = p(V)|_{T=\text{const.}}$  setzt, wobei  $V$  ein Volumen aus dem Biphasenbereich ist. Die Messung von Isothermen entsprechend der ersten Messaufgabe ist jedoch recht aufwändig.

Um dem Dampfdruck bei möglichst vielen Temperaturen in vergleichsweise kurzer Zeit zu ermitteln, kann man wie folgt vorgehen. Man regelt das System zunächst auf eine recht niedrige Temperatur, etwa  $\vartheta = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dann stellt man das  $\text{SF}_6$ -Volumen im Biphasengebiet ein. Nun stellt man die Zieltemperatur am Thermostat zunächst auf etwa  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ein. Während sich das System erwärmt regelt man das Volumen nach (verringert es langsam), so dass man immer im Biphasengebiet bleibt. Dabei misst man die Temperatur und notiert sich etwa im 1 K-Schritten den Druck  $p_d$  und die Temperatur  $\vartheta$ . Die Zieltemperatur wird dabei sukzessive erhöht. So erhält man Messwerte etwas unterhalb der Dampfdruckkurve, weil das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Heizflüssigkeit (Wasser, das die Küvette umspült und dessen Temperatur fortlaufend gemessen wird) und den untersuchten Stoff  $\text{SF}_6$  in der Küvette von Messpunkt zu Messpunkt nicht vollständig vorliegt.

Wiederholt man diese Art der dynamischen Messung, nun aber bei fallender Temperatur, beginnend bei  $T \lesssim T_c \approx (273 + 45) \text{ K}$ , so erhält man Messwerte etwas oberhalb der Dampfdruckkurve. Bei der Regression über alle Messwerte (s.u.) gleichen sich die systematischen Abweichungen aus.

#### 3.4 Berechnung der Verdampfungswärme

Um die Umwandlungsenthalpie nach (10) zu bestimmen, muss die Ableitung  $dp_d(T)/dT$  aus den bei den Temperaturen  $T_i$  gemessenen Dampfdrücken  $p_{d,i}$ ,  $i = 1, 2, \dots$ , bestimmt werden. Dazu ist für die Wertepaare  $(T_i, p_{d,i})$  ein geeigneter Regressionsansatz für die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  zu machen, den man auf folgende Weise findet.

Für die molaren Volumina  $V_{m,K}$  und  $V_{m,S}$  auf der Kondensations- bzw. Siedelinie gilt für Temperaturen  $T$ ,

die deutlich unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  liegen,  $V_{m,K} \gg V_{m,S}$  und somit  $V_{m,K} - V_{m,S} \approx V_{m,K}$ . Setzt man darüber hinaus für den Dampf die Zustandsgleichung des idealen Gases an, so gilt  $V_{m,K} \approx RT/p_d$ . Mit diesen beiden Näherungen geht (9) über in,

$$\frac{1}{p_d} \cdot dp_d \approx \frac{Q_m}{RT^2} \cdot dT \quad (23)$$

(Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde hier  $Q_m$  statt  $\Delta H_m$  geschrieben.) Dies ist eine Differentialgleichung für die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$ . Nimmt man nun auch an, dass  $Q_m$  nicht von  $T$  abhängt, so folgt,

$$p_d(T) \approx p_d^* \cdot \exp\left(-\frac{Q_m}{RT}\right) \quad (24)$$

Dieser Ansatz für die Dampfdruckkurve  $p_d(T)$  gilt für experimentell gewonnene Daten von  $\text{SF}_6$  in guter Näherung auch für Temperaturen  $T \lesssim T_c$ , obgleich hier die Annahme  $V_{m,K} \gg V_{m,S}$  nicht zulässig ist, s. Abb. 1 und 5.

Gleichung (24) kann man wie folgt umformen,

$$\ln\left(\frac{p_d}{\text{bar}}\right) \approx \ln\left(\frac{p_d^*}{\text{bar}}\right) - \frac{Q_m}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (25)$$

Ausgehend von einer Messreihe  $(T_i, p_{d,i})$  stellt man nun  $\ln(p_{d,i}/\text{bar})$  über  $T_i^{-1}$  graphisch dar und macht einen linearen Regressionsansatz,

$$\ln(p_d/\text{bar}) = A + B \cdot T^{-1} \quad .$$

Dann gilt für den Anstieg  $B$  der Regressionsgeraden  $B = -Q_m/R$  und folglich,

$$Q_m = -B \cdot R \quad .$$

Aus dem absoluten Glied erhält man,

$$p_d^*/\text{bar} = \exp(A) \quad .$$

Somit lässt sich (24) wie folgt schreiben,

$$\frac{p_d(T)}{\text{bar}} = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (26)$$

Die Ableitung der Dampfdruckkurve lautet dann,

$$\frac{dp_d(T)}{dT} = \frac{-B}{T^2} \cdot p_d(T) = \frac{Q_m}{RT^2} \cdot p_d(T) \quad .$$

Geht man hiermit und mit der Abkürzung

$$\Delta W_m = [V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T)] \cdot p_d \quad (27)$$

für die bei der isobaren Verdampfung zu leistende molare Volumenarbeit in (10) ein, so folgt, für die molare Verdampfungswärme,

$$Q_m(T) = \frac{-B}{T} \cdot \Delta W_m \quad (28)$$

Der Vergleich mit (11) liefert dann die Änderung der molaren inneren Energie zu,

$$\Delta U_m = \left(\frac{-B}{T} - 1\right) \cdot \Delta W_m \quad (29)$$

### 3.5 Messabweichungen der Verdampfungswärme

Die Messabweichung  $\Delta Q_m(T)$  von  $Q_m(T)$  ergibt sich aus der Fortpflanzung der Abweichungen der Molvolumina  $V_{m,K}$  und  $V_{m,S}$  sowie der Abweichungen  $\Delta A$  und  $\Delta B$  der Regressionsparameter  $A$  bzw.  $B$ . Die Temperatur kann vergleichsweise genau gemessen werden, weshalb deren Messabweichung vernachlässigbar ist. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} V_{m,KS}(T) &\equiv V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T) \\ f_{A,B}(T) &\equiv -(B/T) \cdot e^{A+B/T} \text{ bar} \end{aligned}$$

lässt sich (28) wie folgt schreiben

$$Q_m(T) = V_{m,KS}(T) \cdot f_{A,B}(T) \quad .$$

Die Größtfehlerfortpflanzung lautet dann,

$$\begin{aligned} \Delta Q_m &= \left| \frac{\partial Q_m}{\partial V_{m,KS}} \right| \cdot \Delta V_{m,KS} \\ &+ \left| \frac{\partial Q_m}{\partial A} \right| \cdot \Delta A + \left| \frac{\partial Q_m}{\partial B} \right| \cdot \Delta B \quad . \end{aligned}$$

Mit den Ableitungen

$$\begin{aligned} \partial Q_m / \partial V_{m,KS} &= f_{A,B}(T) = Q_m / V_{m,KS} \\ \partial Q_m / \partial A &= Q_m \\ \partial Q_m / \partial B &= Q_m \cdot (B^{-1} + T^{-1}) \end{aligned}$$

folgt die relative Messabweichung der Verdampfungswärme,

$$\frac{\Delta Q_m}{Q_m} = \frac{\Delta V_{m,KS}}{V_{m,KS}} + \Delta A + \left| \frac{1}{B} + \frac{1}{T} \right| \cdot \Delta B \quad (30)$$

## A Van-der-Waals-Gleichung

### A.1 Kritischer Punkt

Am kritischen Punkt  $(p_c, V_{m,c}, T_c)$  hat die Tangente an die Isotherme  $p(V, T_c)$  der Van-der-Waals-Gleichung (5) den Anstieg null und dies ist zugleich ein Wendepunkt, Abb. 1. Hier verschwinden also die erste und zweite partielle Ableitung von  $p$  nach  $V$ ,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial p(V, T_c)}{\partial V} \right|_{V_{m,c}} &= \frac{-RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0 \\ \left. \frac{\partial^2 p(V, T_c)}{\partial V^2} \right|_{V_{m,c}} &= \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0. \end{aligned}$$

Umgestellt erhält man,

$$\begin{aligned} RT_c(V_{m,c} - b)^{-2} &= 2aV_{m,c}^{-3} & (31) \\ 2RT_c(V_{m,c} - b)^{-3} &= 6aV_{m,c}^{-4}. \end{aligned}$$

Für die Quotienten der Terme auf den jeweiligen Seiten gilt,  $(V_{m,c} - b)/2 = V_{m,c}/3$ . Daraus folgt,

$$V_{m,c} = 3b. \quad (32)$$

Setzt man dies in (6) bzw. (31) ein, erhält man,

$$\begin{aligned} \frac{RT_c}{2b} - p_c &= \frac{a}{9b^2} \\ \frac{RT_c}{4b^2} &= \frac{2a}{27b^3}. \end{aligned} \quad (33)$$

Die Division der Terme auf den jeweiligen Seiten ergibt,

$$\frac{b(RT_c - 2bp_c)}{RT_c} = \frac{3b}{2}$$

Daraus folgt,

$$\boxed{b = \frac{RT_c}{8p_c}} \quad (34)$$

Stellt man (33) nach  $a$  um und ersetzt  $b$  entsprechend (34), so folgt,

$$\boxed{a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}} \quad (35)$$

Kennt man also die kritischen Werte  $T_c$  und  $p_c$ , so kann man aus den beiden Gleichungen (34) und (35) die Van der Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  berechnen. Nach  $T_c$  und  $p_c$  aufgelöst, erhält man umgekehrt (14) und (13).

### A.2 Binnendruck

Der Binnendruck  $\pi$  in (4) berechnet sich für die Van-der-Waals-Gleichung (6) wie folgt,

$$\begin{aligned} \pi &= T \cdot \left. \frac{\partial p(V_m, T)}{\partial T} \right|_{V_m = \text{const.}} - p(V_m, T) \\ &= T \cdot \frac{R}{V_m - b} - p(V_m, T) \\ &= T \cdot \frac{R}{V_m - b} - \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) \\ &= \frac{a}{V_m^2}. \end{aligned}$$

### A.3 Virialdarstellung

Eine (molare) thermische Zustandsgleichung hat die allgemeine funktionale Form

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + f(p, V_m, T). \quad (36)$$

Ein ideales Gas gehorcht der allgemeinen Gasgleichung (2), somit gilt hier  $f(p, V_m, T) = 0$ . Folglich beschreibt der Term  $f(p, V_m, T)$  die Abweichungen vom Idealgas.

Den Term  $f(p, V_m, T)$  kann man für Gase geringer Dichte nach Potenzen von  $p$  oder auch  $V_m^{-1}$  entwickeln, wobei die Entwicklungskoeffizienten nur von der Temperatur abhängen. Man nennt dies *Virialdarstellung*.<sup>15)</sup>

Zur Virialdarstellung der Van-der-Waals-Gleichung (5) klammert man den Term  $pV_m$  auf der linken Seite aus und erhält dann nach leichter Umstellung,

$$\frac{pV_m}{RT} = \left( 1 + \frac{a}{pV_m^2} \right)^{-1} \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^{-1} \quad (37)$$

Für ein hinreichend großes Molvolumen, also für Gase geringer Dichte, gelten

$$\frac{a}{pV_m^2} \ll 1 \quad \text{und} \quad \frac{b}{V_m} \ll 1. \quad (38)$$

Entwickelt man dann die beiden Faktoren auf der

<sup>15)</sup> Den Begriff *Virial* (von lat. vis = Kraft) hat Rudolf Clausius (1822–1888) im Rahmen seiner Arbeiten zur kinetischen Gastheorie 1870 eingeführt. Nach ihm gilt der sogenannte *Virialsatz*. Er macht Aussagen über die Beziehung zwischen den mittleren kinetischen und potentiellen Energien der Teilchen in einem abgeschlossenen System.

rechten Seite von (37) jeweils in eine Taylorreihe<sup>16)</sup> und bricht nach dem linearen Term ab, so erhält man,

$$\frac{pV_m}{RT} = \left(1 - \frac{a}{pV_m^2}\right) \left(1 + \frac{b}{V_m}\right) \\ \approx 1 + bV_m^{-1} - \frac{a}{p}V_m^{-2} .$$

Mit der Maßgabe (38) kann hierin  $p \approx RT/V_m$  wie auch  $V_m^{-1} \approx p/RT$  gesetzt werden. Daraus folgen schließlich nach leichter Umformung die beiden Virialdarstellungen,

$$\frac{p}{RT} \approx \frac{1}{V_m} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{1}{V_m^2} \quad (39)$$

$$\frac{pV_m}{RT} \approx 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot p . \quad (40)$$

Bricht man die Taylorreihen bei höheren Ordnungen ab, so bekommt man nach analoger Rechnung Virialdarstellungen höherer Ordnung,

$$\frac{p}{RT} = \sum_{i=1,2,3,\dots} B_{v,i}(T) \cdot V_m^{-i} \quad (41)$$

$$\frac{pV_m}{RT} = \sum_{i=1,2,3,\dots} B_{p,i}(T) \cdot p^{i-1}$$

Die Terme  $B_{v,i}(T)$  bzw.  $B_{p,i}(T)$  bezeichnet man als  $i$ -ten Virialkoeffizient bezüglich der Entwicklung nach dem Molvolumen  $V_m$  bzw. dem Druck  $p$ . Sie hängen nur von der Temperatur  $T$  ab. Hat man eine Reihe von Messpaaren  $(p, V_m)$  für eine bestimmte Temperatur  $T$  experimentell ermittelt, kann man die Virialkoeffizienten für diese bestimmte Temperatur mit dem Ansatz (41) als Regressionsparameter ermitteln.

Im Falle der Van-der-Waals-Gleichung liefert der Vergleich mit (39) und (40) den ersten und zweiten Virialkoeffizienten,

$$B_{v,1}(T) = 1$$

und

$$B_{v,2}(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (42)$$

bzw.

$$B_{p,1}(T) = 1 \quad \text{und} \quad B_{p,2}(T) = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) .$$

<sup>16)</sup> Für jedes reelle  $\varepsilon \neq 0$  gilt  $(1 - \varepsilon)^{-1} = 1 + \varepsilon + \varepsilon^2 + \varepsilon^3 + \dots$ . Somit gilt auch für  $|\varepsilon_{1,2}| \ll 1$ ,

$$(1 + \varepsilon_1)^{-1}(1 - \varepsilon_2)^{-1} \approx (1 - \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2) \\ = 1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1\varepsilon_2 \\ \approx 1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 .$$

Ersetzt man in (42) die Parameter  $a$  und  $b$  nach (35) bzw. (34), so folgt,

$$B_{v,2}(T) = \frac{RT_c}{8p_c} \left(1 - \frac{27T_c}{8T}\right) . \quad (43)$$

Somit kann man  $B_{v,2}(T)$  aus den beiden makroskopisch messbaren kritischen Werten  $T_c$  und  $p_c$  berechnen.

## A.4 Kinetische Gastheorie

In der kinetischen Gastheorie wird zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten (bez. des Volumens) und den intermolekularen Wechselwirkungen eine Beziehung abgeleitet. Ist  $\phi(r)$  das Paar-Potential der Kohäsionskräfte zwischen zwei Molekülen im gegenseitigen Abstand  $r$ , so gilt,

$$\frac{B_{v,2}(T)}{2\pi N_A} = \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\phi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr . \quad (44)$$

Haben alle Teilchen den gleichen Radius  $r_0$ , so geht man im Hartkugelmodell davon aus, dass der Abstand  $r$  der Kugelzentren nicht kleiner als  $2r_0$  werden kann. Folglich sollte das Potential (die potentielle Energie) die folgende Form haben,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & : r < 2r_0 \\ \varphi(r) & : r > 2r_0 \end{cases}$$

Das Potential wird also unendlich gesetzt für Abstände  $r$  kleiner als dem Hartkugeldurchmesser  $2r_0$ . Für  $r > 2r_0$  wird  $\varphi(r) < 0$  gesetzt und  $\varphi(\infty) = 0$ .<sup>17)</sup> Geht man hiermit in (44) ein und nimmt man weiter an, dass die Temperaturen groß sind,<sup>18)</sup> so folgt,

$$\frac{B_{v,2}(T)}{2\pi N_A} = \int_0^{2r_0} r^2 dr + \dots \\ \dots + \int_{2r_0}^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{kT}\right)\right] r^2 dr \\ \approx \frac{(2r_0)^3}{3} + \frac{1}{kT} \int_{2r_0}^\infty \varphi(r) r^2 dr . \quad (45)$$

<sup>17)</sup> Ein anderer, häufig verwendeter Ansatz für das Wechselwirkungspotential geht auf Gustav Mie (1868–1957, 1902–1917 in Greifswald) zurück,  $\phi(r) = C_n \cdot r^{-n} + C_m \cdot r^{-m}$ , mit geeigneten Konstante  $C_{n,m}$ . Für  $n = 12$  und  $m = 6$  ist dies das nach Lennard und Jones benannte Potential.

<sup>18)</sup> Für hinreichend große Temperaturen gilt  $|\varphi(r)| \ll kT$  und folglich  $1 - \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{kT}\right) \approx \frac{\varphi(r)}{kT}$ .

Der Vergleich mit dem zweiten Virialkoeffizienten (42) Darin bezeichnet der Van-der-Waals-Gleichung liefert,

$$b \approx 2\pi N_A \cdot \frac{(2r_0)^3}{3} . \quad (46)$$

Hieraus folgt Gleichung (3). Darüber hinaus ergibt der Vergleich mit (42), bei Beachtung von  $R = N_A k$ ,

$$a \approx -2\pi N_A^2 \int_{2r_0}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr . \quad (47)$$

Wegen  $\varphi(r) < 0$  gilt hier  $a > 0$ , und unter Beachtung von  $[\varphi] = \text{Nm}$  wie auch  $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$  folgt für  $a$  die Einheit  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ . Wegen (47) kann die Konstante  $a$  in der Van-der-Waals-Gleichung als Maß für das mittlere Potential der attraktiven Kräfte bei Teilchenabstände  $r > 2r_0$  interpretiert werden.

## A.5 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die Änderungen der Geschwindigkeit  $v_x$  eines Teilchens der Masse  $m$  in  $x$ -Richtung denkt man sich häufig durch eine Vielzahl voneinander unabhängiger zufälliger Einflüsse verursacht, die sich additiv überlagern. Dann ist nach dem zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung  $v_x$  normalverteilt, mit der Wahrscheinlichkeitsdichte (Gaußglocke),

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) .$$

Darin sind  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die (absolute) Temperatur. Für den Mittelwert und die Standardabweichung gelten,

$$\overline{v_x} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sigma = \sqrt{kT/m} .$$

Die Geschwindigkeitskomponenten  $v_y$  und  $v_z$  in den beiden anderen Raumrichtungen seien analog verteilt und alle drei Komponenten paarweise statistisch unabhängig. Dann ist der Verbundverteilungsdichte das Produkt der einzelnen Dichten,

$$\begin{aligned} g(v_x, v_y, v_z) &= f(v_x)f(v_y)f(v_z) \\ &= \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma^2}\right) . \end{aligned}$$

Darin bezeichnet  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  den Betrag der Geschwindigkeit. Die Wahrscheinlichkeit  $p(v)dv$ , dass dieser Betrag im Intervall  $[v, v + dv]$  liegt, berechnet sich dann aus einem Dreifachintegral,

$$\begin{aligned} p(v)dv &= \int_{v < v^* < v+dv} g(v_x^*, v_y^*, v_z^*) dv_x^* dv_y^* dv_z^* \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dK(v) . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dK(v) &= \int_{v < v^* < v+dv} dv_x^* dv_y^* dv_z^* \\ &= 4\pi v^2 dv \end{aligned}$$

das Kugelschalenvolumenelement gleicher Geschwindigkeit  $v$ . Die nach J. C. Maxwell (1831–1879) und L. E. Boltzmann (1844–1906) bezeichnete Verteilungsdichte des Betrags der Teilchengeschwindigkeit lautet somit,

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (48)$$

Die mittlere Geschwindigkeit und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat sind,

$$\bar{v} \equiv \int_0^{+\infty} v \cdot p(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (49)$$

bzw.

$$\overline{v^2} \equiv \int_0^{+\infty} v^2 \cdot p(v) dv = \frac{3\pi}{8} \bar{v}^2 .$$

Für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens folgt,

$$\overline{E_{\text{kin}}} \equiv \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT .$$

Reale Gase werden durch die Geschwindigkeitsverteilung (48) umso besser beschrieben, je geringer die Dichte und höher die Temperatur sind.

## A.6 Mittlere freie Weglänge

In der kinetischen Gastheorie geht man häufig davon aus, dass die Geschwindigkeit eines Teilchens nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (48) variiert. Dann berechnet sich die mittlere Teilchengeschwindigkeit nach (49). Die mittlere Weglänge zwischen zwei Stößen hängt vom Teilchendurchmesser  $2r_0$  und der Teilchendichte  $N_A/V_m$  ab. Für die *mittlere freie Weglänge* findet man,

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(N_A/V_m)(2r_0)^2} .$$

Für dünne Gase kann man nun mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases rechnen, so dass  $N_A/V_m = p/(kT)$  gilt und folglich,

$$\bar{\lambda} = \frac{k}{4\sqrt{2}\pi r_0^2} \cdot \frac{T}{p} . \quad (50)$$

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen beträgt

$$\bar{\tau} = \bar{\lambda} / \bar{v} . \quad (51)$$

## B Verdampfungswärme

### B.1 Gleichung von Clausius und Clapeyron

Die nach Josiah Willard Gibbs (1839–1903) benannte *Fundamentalgleichung der Thermodynamik* beschreibt die innere Energie  $U$  eines thermodynamischen Systems im Gleichgewichtszustand als Funktion aller extensiven Zustandsgrößen. Für nichtmagnetische Mehrstoffsysteme sind die unabhängigen Variablen die Gesamtentropie  $S$ , das Gesamtvolumen  $V$  und die Molzahlen  $n_i$  der beteiligten Stoffe,

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) . \quad (52)$$

In differentieller Schreibweise gilt,<sup>19)</sup>

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i .$$

Hierin sind die Temperatur und der Druck gegeben durch,

$$T \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad \text{bzw.} \quad p \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} .$$

Die chemischen Potentiale erhält man aus

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq i} .$$

Sie lassen sich als Funktion von  $T$  und  $p$  auch aus der freien Enthalpie

$$G(T, p, n_i) = U + pV - TS$$

berechnen,

$$\mu_i(T, p, n_i) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} .$$

<sup>19)</sup>Die innere Energie einer Stoffmenge setzt sich aus einer Vielzahl von Anteilen zusammen, u.a. aus der thermischen Bewegungsenergie der Teilchen, der chemische Bindungsenergie und der Kernenergie. Ihre vollständige Auflistung ist kompliziert und für viele thermodynamische Fragestellungen auch nicht nötig. Hier reicht es oftmals, nur die Veränderungen der inneren Energie bei bestimmten thermodynamischen Zustandsänderungen zu betrachten, was durch die Differentiale beschrieben wird.

Das totale Differential des chemischen Potentials eines Einkomponentensystems in den Variablen  $T$  und  $p$  lautet dann,

$$d\mu = -S \cdot dT + V \cdot dp . \quad (53)$$

Hierin sind die Entropie  $S$  und das Volumen  $V$  gegeben durch,

$$S \equiv - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{bzw.} \quad V \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T .$$

Im Biphasegebiet stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ein. Man kann das System dann als ein Stoffgemisch aus Flüssigkeit und Dampf auffassen, mit den entsprechenden chemischen Potentials  $\mu_f$  und  $\mu_d$ . Diese geben an, wie sich die innere Energie  $U_f$  bzw.  $U_d$  der Teilsysteme beim Übergang einer bestimmten Teilmenge des Stoffes von der flüssigen in die gasförmige Phase bzw. umgekehrt ändert. Befindet sich das Stoffgemisch im thermodynamischen Gleichgewicht, so gilt  $\mu_f(T, p_d) = \mu_d(T, p_d)$  im Biphasegebiet, also für alle Werte von  $T$  und  $p_d$  auf der Dampfdruckkurve  $p_d(T)$ , (Abb. 2, grün). Diese Gleichheit gilt dann auch für die Differentiale,

$$d\mu_f(T, p_d) = d\mu_d(T, p_d) .$$

Unter Beachtung von (53) folgt schließlich, die Clausius-Clapeyron-Gleichung,

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{S_d - S_f}{V_K - V_S} \quad (54)$$

Die Phasenumwandlung findet bei konstanter Temperatur  $T$  statt (isotherm). Die Umwandlungsentropie  $S_d - S_f$  kann dann aus der Umwandlungswärme  $\Delta Q = (S_d - S_f) \cdot T$  berechnet werden, was auf die Gleichung (9) führt, wenn man sich auf die Stoffmenge 1mol bezieht. Weil die Umwandlung auch isobar verläuft, entspricht die Umwandlungswärme der -enthalpie,  $\Delta Q = \Delta H$ , so dass auch

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_K - V_S)} \quad (55)$$

geschrieben werden kann.

### B.2 Enthalpie

Die Enthalpie  $H = U + pV$  ist ebenso wie die innere Energie (52) eine Fundamentalfunktion, welche

die gesamte thermodynamische Information über das System enthält, sofern sie als Funktion ihrer natürlichen Variablen gegeben ist. Dies sind die Entropie  $S$ , der Druck  $p$  und die Molzahlen  $n_i$  der im System enthaltenen Komponenten. Ihr totales Differential lautet

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \ .$$

Für isobare Zustandsänderungen eines chemisch reinen Stoffes gilt  $dp = 0$ , so dass vereinfacht

$$dH = dU + p \cdot dV$$

geschrieben werden kann. Oftmals laufen physikalische oder chemische Prozesse bei konstantem Druck ab. Dies ist beispielsweise der Fall beim Verdampfen von flüssigem Wasser in einen offenen Wasserkocher beim gegebenem Luftdruck  $p$  unter Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge  $\delta Q$ . Diese Wärmemenge bewirkt dann zum einen die Änderung der inneren Energie,  $dU$ , und zum anderen die Volumenarbeit  $p \cdot dV$  gegen den Außendruck  $p$ , sofern nicht noch andere Arten von Arbeit geleistet werden. Die Änderung der Enthalpie ist dann gleich der zugeführten Wärmemenge,

$$dH = \delta Q \ .$$

## C Van-der-Waals-Isothermen für Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)

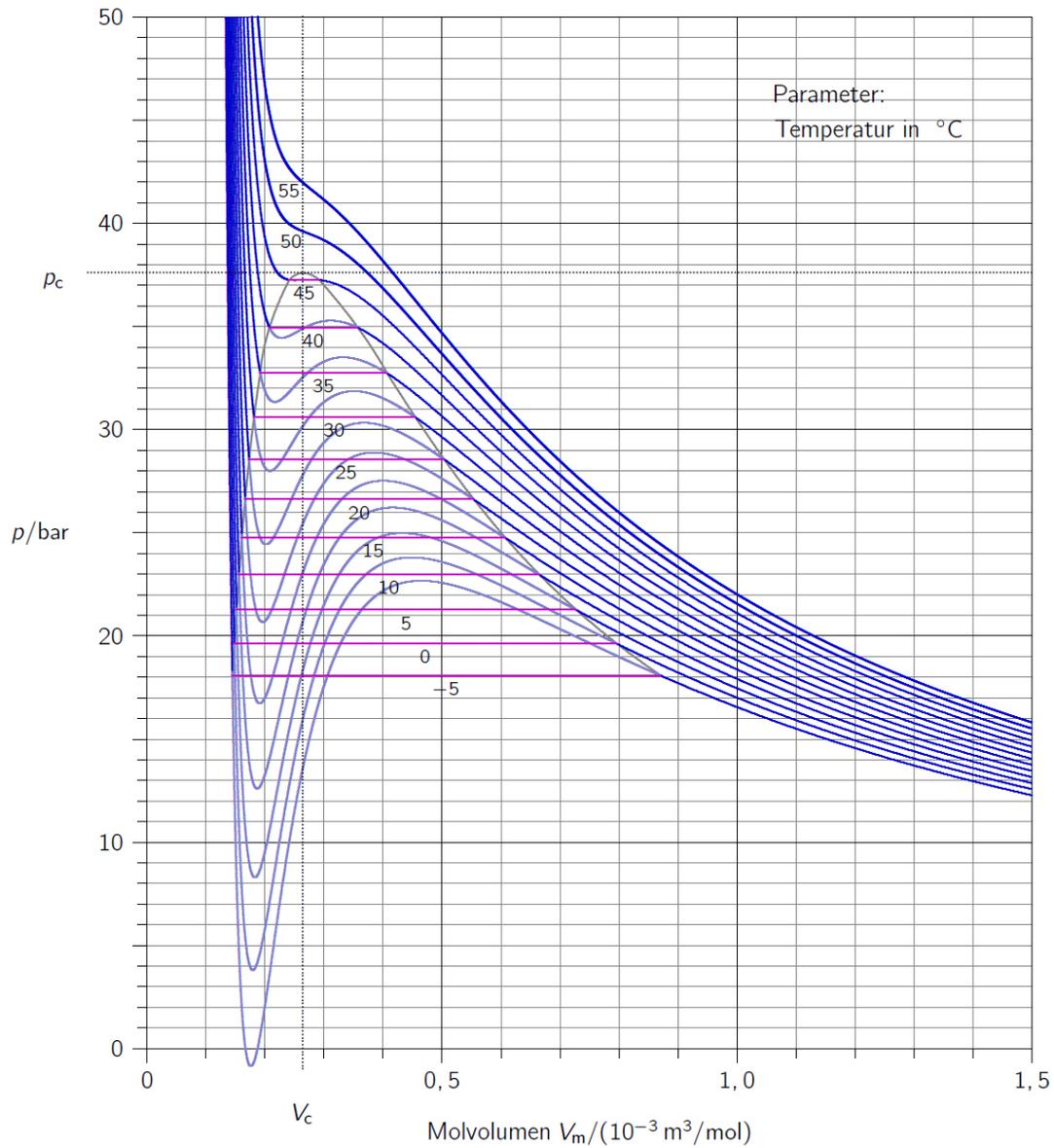


Abb. 5: Isothermen der Van-der-Waals-Gleichung (7) für Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub>, berechnet mit der Van-der-Waals-Gleichung (5) für den Kohäsionsdruckparameter  $a = 0,7880 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$  und das molare Kovolumen  $b = 88,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

## D Aufgabe 1: Messwerte der Isothermen

		$\vartheta / ^\circ\text{C} = 30$	$\vartheta / ^\circ\text{C} = 40$	$\vartheta / ^\circ\text{C} = 45$	$\vartheta / ^\circ\text{C} = 50$	$\vartheta / ^\circ\text{C} =$
$i$	$V / \text{cm}^3$	$p / \text{bar}$	$p / \text{bar}$	$p / \text{bar}$	$p / \text{bar}$	$p / \text{bar}$
1	4,0					
2	3,8					
3	3,6					
4	3,4					
5	3,2					
6	3,0					
7	2,9					
8	2,8					
9	2,7					
10	2,6					
11	2,5					
12	2,4					
13	2,3					
14	2,2					
15	2,1					
16	2,0					
17	1,9					
18	1,8					
19	1,7					
20	1,6					
21	1,5					
22	1,4					
23	1,3					
24	1,2					
25	1,1					
26	1,0					
27	0,9					
28	0,8					
29	0,7					
30	0,6					
31	0,5					

## E Aufgabe 2: Dampfdruckkurve

Temperatur steigend

$i$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$p / 10^{-1} \text{bar}$	$V / 10^{-2} \text{cm}^3$
1	5		
2	6		
3	7		
4	8		
5	9		
6	10		
7	11		
8	12		
9	13		
10	14		
11	15		
12	16		
13	17		
14	18		
15	19		
16	20		
17	21		
18	22		
19	23		
20	24		
21	25		
22	26		
23	27		
24	28		
25	29		
26	30		
27	31		
28	32		
29	33		
30	34		
31	35		
32	36		
33	37		
34	38		
35	39		
36	40		
37	41		
38	42		
39	43		
40	44		

**Temperatur fallend**

$i$	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$p/10^{-1}\text{bar}$	$V/10^{-2}\text{cm}^3$
1	5		
2	6		
3	7		
4	8		
5	9		
6	10		
7	11		
8	12		
9	13		
10	14		
11	15		
12	16		
13	17		
14	18		
15	19		
16	20		
17	21		
18	22		
19	23		
20	24		
21	25		
22	26		
23	27		
24	28		
25	29		
26	30		
27	31		
28	32		
29	33		
30	34		
31	35		
32	36		
33	37		
34	38		
35	39		
36	40		
37	41		
38	42		
39	43		
40	44		

## F Aufgabe 2: Bestimmung der Verdampfungswärme aus der Dampfdruckkurve

### 1. Lineare Regression:

Ansatz

$$y = A + Bx \text{ ,}$$

mit den Messwertepaaren

$$x_i = T_i^{-1} \text{ , } y_i = \ln(p_{d,i}/\text{bar})$$

Die Maßeinheiten der Regressionsparameter sind dann,

$$[A] = 1 \text{ , } [B] = \text{K} \text{ .}$$

Der entsprechende Dampfdruck ist

$$p_d(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \text{ bar .}$$

### 2. Molare Verdampfungswärme:

$$Q_m(T) = \frac{-B}{T} \cdot [V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T)] \cdot \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \text{ bar}$$

$V_{m,K}(T)$  und  $V_{m,S}(T)$  sind die molaren Volumina auf den Schnittpunkten der Kondensations- bzw. Siedelinie mit der Isothermen bei der Temperatur  $T$ . Die Differenz  $V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T)$  ist also die Länge der Maxwellgeraden im Biphasegebiet bei der Temperatur  $T < T_c$ , was im Clapeyron-Diagramm der ersten Messaufgabe abgelesen werden kann.

### 3. Relative Messabweichung der Verdampfungswärme:

$$\frac{\Delta Q_m}{Q_m} = \frac{\Delta V_{m,K} + \Delta V_{m,S}}{V_{m,K}(T) - V_{m,S}(T)} + \Delta A + \left| \frac{1}{B} + \frac{1}{T} \right| \cdot \Delta B$$

Darin sind  $\Delta A$  und  $\Delta B$  die Messabweichungen des Regressionsparameter  $A$  bzw.  $B$  sowie  $\Delta V_{m,K}$  und  $\Delta V_{m,S}$  die Messabweichungen der molaren Volumina  $V_{m,K}(T)$  bzw.  $V_{m,S}(T)$ .

### 4. Spezifische Verdampfungswärme:

$$q = \frac{Q_m}{M} \text{ , } \text{ mit der Molmasse von SF}_6 \quad M = 0,146 \text{ kg/mol}$$

Relative Messabweichung

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta Q_m}{Q_m}$$