

Über die Verdampfungswärme

von

Dr. Gustav Jäger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. October 1891.)

Die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten wird wesentlich durch drei Umstände bedingt.

1. Muss die sich in Dampf verwandelnde Flüssigkeit äussere Arbeit leisten. Dieselbe ist $a = pv$, wenn p der Druck, unter welchem die Flüssigkeit verdampft, und v der Unterschied zwischen dem Dampfvolumen und dem ursprünglichen Volumen der verdampften Flüssigkeit ist. Für die praktische Rechnung können wir das Flüssigkeitsvolumen vernachlässigen und v einfach als das Dampfvolumen ansehen. Nehmen wir ferner noch das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz auch für Dämpfe als gültig an, so

$$pv = p_0v_0(1 + \alpha t) = a_0(1 + \alpha t),$$

wenn wir mit a_0 die zu leistende äussere Arbeit bei der Temperatur 0° bezeichnen.

2. Hat die sich in Dampf verwandelnde Flüssigkeitsmolekel Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte zu leisten, welche beim Passiren der Flüssigkeitsoberfläche in Wirksamkeit treten. Diese Arbeit wird sich mit der Temperatur ändern, und zwar wollen wir annehmen, dass der entsprechende Temperaturcoefficient mit jenem der Capillaritätsconstanten übereinstimmt. Dies kann natürlich nur angenähert der Fall sein, indem wir bei der Bestimmung der Capillaritätsconstanten nur jene Arbeit in Betracht ziehen, welche die Molekel leistet, wenn sie aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche tritt. Beim continuirlichen Übergange, welchen wir zwischen Flüssigkeit und Dampf

annehmen müssen, ist es jedoch unmöglich, die wirkliche Lage der Flüssigkeitsoberfläche zu bestimmen. Indem nämlich mit wachsender Temperatur die Dichte des Dampfes rasch zu-, diejenige der Flüssigkeit hingegen abnimmt, so ist damit jedenfalls eine Verschiebung der idealen Flüssigkeitsoberfläche verbunden, was zur Folge hat, dass der Temperaturcoefficient des bewussten Theiles der Verdampfungswärme mit jenem der Capillaritätsconstanten nicht übereinstimmen kann. Doch glaube ich, dass, so lange wir unsere Untersuchungen weit unterhalb der kritischen Temperatur der Flüssigkeit ausführen, wir die Dampfdichte gegenüber der Flüssigkeitsdichte gleich Null setzen mithin auch die oben gemachte Annahme bezüglich des Temperaturcoefficienten als angenähert richtig ansehen können. Es ist daher die bei der Verdampfung der Masseneinheit Flüssigkeit zur Überwindung der Capillarkräfte nöthige Arbeit

$$b = b_0(1 - \varepsilon t),$$

wenn b_0 die entsprechende Arbeit bei 0° und ε der Temperaturcoefficient der Capillaritätsconstanten ist.

3. Müssen wir annehmen, dass die Flüssigkeits- und Dampf-molekeln von einander verschieden sind. Es leuchtet dies ein, wenn wir bedenken, unter welch bedeutenden Druckunterschieden in den verschiedenen Aggregatzuständen die Molekeln stehen. Die zur Umwandlung der Constitution der Molekeln erforderliche Arbeitsgrösse bildet ebenfalls einen Bestandtheil der Verdampfungswärme. Wollten wir feststellen, inwieweit diese dritte Componente der latenten Wärme von der Temperatur abhängt, so müssten wir uns allzusehr ins Gebiet der Hypothese begeben, als dass wir davon für unsere Zwecke einen Nutzen hätten. Wir wollen daher diesen Theil der Verdampfungswärme durch

$$c = c_0(1 + \beta t)$$

darstellen, wobei c auch alles enthalten soll, was etwa sonst noch auf die Verdampfungswärme von Einfluss sein könnte. Wir können daher letztere darstellen durch

$$r = a_0(1 + \alpha t) + b_0(1 - \varepsilon t) + c_0(1 + \beta t) = r_0 + (\alpha a_0 - \varepsilon b_0 + \beta c_0)t. \dots 1)$$

Wir erhalten also die Verdampfungswärme in erster Annäherung als lineare Function der Temperatur, ein Resultat,

welches auch die mechanische Wärmetheorie sowie das Experiment ergibt.

Von den einzelnen Constanten der Gleichung 1) kennen wir aus den Messungen der Verdampfungswärme $r_0 = a_0 + b_0 + c_0$, ferner die äussere Arbeit a_0 , den Ausdehnungscoefficienten der Gase α und den Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten. Diese Grössen genügen aber noch nicht, um daraus Aufschluss über den Werth von b_0 , c_0 und β zu erhalten.

Was uns besonders interessirt, ist die Grösse $b = b_0(1 - \varepsilon t)$, die zur Überwindung der Capillarkräfte erforderliche Arbeit, weil wir mit Hilfe dieser Constanten einen Schluss auf die Grösse des inneren Druckes als auch auf den gegenseitigen Abstand der Molekeln der Flüssigkeit machen können. Ist die Grösse b bekannt, so findet man aus obigen Gleichungen mit Leichtigkeit β und c_0 .

Die Kenntniss von b erlangen wir aus den Eigenschaften der Lösungen. Nach der bekannten Gleichung von Clapeyron-Clausius gilt für die Verdampfungswärme die Beziehung

$$r = ATu \frac{\partial p}{\partial T},$$

wenn A das calorische Äquivalent der Arbeit, T die absolute Temperatur, u den Unterschied zwischen dem specifischen Volumen des Dampfes und jenem der Flüssigkeit und p die Dampfspannung bedeutet. Für eine zweite Flüssigkeit ist gleicherweise

$$r' = ATu' \frac{\partial p'}{\partial T},$$

folglich

$$\frac{r'}{r} = \frac{u'}{u} \frac{\partial p'}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial T}$$

Machen wir die bereits eingangs erwähnten Vernachlässigungen, indem wir nämlich annehmen, dass das specifische Volumen der Flüssigkeit gegenüber jenem des Dampfes verschwindend ist, dass wir ferner für die Dämpfe das Mariotte-

Gay-Lussac'sche Gesetz als gültig voraussetzen können, so

$$\frac{u'}{u} = \frac{p}{p'} \text{ also}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{p \frac{\partial p'}{\partial T}}{p' \frac{\partial p}{\partial T}} \quad \dots 2)$$

Wie ich in den Abhandlungen: „Zur Theorie der Dampfspannung“¹ und „Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen“² gezeigt habe, lässt sich innerhalb enger Temperaturgrenzen die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur darstellen durch

$$p = Ce^{-k \frac{1-\varepsilon'}{1+\gamma t}},$$

wobei C und k Constanten, γ der Ausdehnungscoefficient der Gase sind. Differenziren wir die Gleichung nach t , so

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial T} = pk \frac{\varepsilon + \gamma}{(1 + \gamma t)^2}$$

und gleicherweise

$$\frac{\partial p'}{\partial T} = p'k' \frac{\varepsilon' + \gamma}{(1 + \gamma t)^2}.$$

Mit Zuhilfenahme dieser Gleichungen verwandelt sich Gleichung 2) in

$$\frac{r'}{r} = \frac{k'(\varepsilon' + \gamma)}{k(\varepsilon + \gamma)} \quad \dots 3)$$

Ist a die Arbeit, welche eine Flüssigkeitsmolekel von der Masse m bei der Verdampfung zur Überwindung der Capillarkräfte zu leisten hat, und c die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln, so

$$k = \frac{3a}{mc^2}, \quad k' = \frac{3a'}{mc'^2}.$$

¹ Wiener Berichte, XCIX, S. 679 ff.
Ebenda, C, S. 511.

Wir nehmen nun an, dass die gestrichelten Buchstaben einer verdünnten Lösung, die ungestrichelten dem entsprechenden Lösungsmittel angehören; ferner sei die Lösung so beschaffen, dass bei der Verdampfung nur das Lösungsmittel verdampft, nicht aber die gelöste Substanz. Für diesen Fall habe ich gezeigt,¹ dass

$$a' = a(1 + qz) \quad \dots 4)$$

$$mc'^2 = mc^2(1 + q\lambda), \quad \dots 5)$$

wobei z und λ Constanten, q die Zahl der im Liter der Lösung enthaltenen Grammmolekeln der gelösten Substanz sind, und c' sich nur auf die Molekel des Lösungsmittels bezieht. Es ist daher

$$\frac{k'}{k} = \frac{1 + qz}{1 + q\lambda} = 1 + q(z - \lambda),$$

da qz und $q\lambda$ gegen Eins kleine Grössen sind. Beachten wir noch, dass für verdünnte Lösungen ε' von ε sehr wenig verschieden ist, so können wir $\frac{\varepsilon' + \gamma}{\varepsilon + \gamma} = 1$ setzen, woraus für die Gleichung 3) folgt

$$r' = r[1 + q(z - \lambda)]. \quad \dots 6)$$

Diese Gleichung, welche für Lösungen gilt, aus denen nur das Lösungsmittel verdampft, enthält den wichtigen Satz:

Die Verdampfungswärme der Lösung ist grösser als die des reinen Lösungsmittels, und es ist die Zunahme der Verdampfungswärme der Zahl der gelösten Molekeln proportional.

Wir haben hier also ein analoges Gesetz wie für die Dampfspannung, den Gefrierpunkt, die Capillaritätsconstante etc. der Lösungen.

Dasselbe Gesetz lässt sich auch aus der Gleichung 1) folgern. Halten wir nämlich die Temperatur constant, so

$$r = a + b + c, \quad r' = a + b' + c. \quad 7)$$

Dass die äussere Arbeit a für Lösung und Lösungsmittel dieselbe Grösse ist, leuchtet ein, da wir aus beiden Flüssigkeiten

¹ Wiener Berichte, C, S. 512 ff.

denselben Dampf erhalten. Aber auch die Arbeit c halte ich für constant; denn es ist kein Grund vorhanden, in verdünnten Lösungen die Constitution der Molekeln für eine andere zu halten als im reinen Lösungsmittel. Das einzige, was nämlich die Molekel des Lösungsmittels in der Lösung erfährt, ist eine gewisse Energievermehrung, welche Gleichung 5) kennen lehrt. Diese Erhöhung der Energie ist gleichbedeutend mit einer Temperaturerhöhung. Da sich nun die specifische Wärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur nur wenig ändert, so können wir daraus schliessen, dass die Constitution der Flüssigkeitsmolekeln durch die Temperatur ebenfalls nur geringe Änderungen erfährt, welche wir für unsere Zwecke vollständig vernachlässigen können.

Es unterscheidet sich also die Gleichung der Verdampfungswärme der Lösung von jener des Lösungsmittels nur durch das veränderte b , jene Grösse, welche die zur Überwindung der Capillarkräfte nöthige Arbeit enthält. Es ist nun der Gleichung 4) entsprechend

$$b' = b(1 + qz),$$

was in Gleichung 7) eingesetzt, ergibt

$$r' = r \left(1 + \frac{bz}{r} q \right)$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit 6), so finden wir, dass

$$z - \lambda = \frac{bz}{r},$$

oder

$$b = \frac{z - \lambda}{z} r \quad \dots 8)$$

ist. Es ist somit ein Mittel gefunden, die Grösse b und damit auch alle übrigen Constanten der Gleichung 1) zu berechnen.

Aus den Messungen der Capillaritätsconstanten, welche ich an wässrigen Lösungen vornahm,¹ fand ich für Wasser $z = 0.00808$. Dabei zeigte sich auch, dass die moleculare Änderung der Dampfspannung

$$\frac{p' - p}{p} = q(z - \lambda)k,$$

wobei die Buchstaben die bereits oben erwähnte Bedeutung haben. Aus dieser Gleichung ergab sich $\kappa - \lambda = 0.00165$. Nach Regnault ist die Verdampfungswärme des Wassers in Calorien

$$r = 606.5 - 0.695 t,^1$$

daraus folgt für die Temperatur 13.5° — für diese Temperatur sind nämlich die Grössen κ und $\kappa - \lambda$ bestimmt — $r_{13.5} = 597.1$. Nach Gleichung 8) ist sodann

$$b = 121.9 \text{ Calorien.}$$

In der Abhandlung „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln“² zeigte ich, dass der innere Druck der Flüssigkeit

$$A = \frac{a\rho}{2m},$$

der Abstand der Flüssigkeitsmolekeln von einander

$$\delta = \frac{3m\alpha}{a\rho}$$

ist. $\frac{a}{m}$ ist die Arbeit, welche bei der Überführung der Masseneinheit Flüssigkeit in Dampf zur Überwindung der Capillarkräfte geleistet werden muss, also $\frac{a}{m} = b$; α ist die Capillaritätsconstante, ρ die Dichte der Flüssigkeit. Unsere Formeln werden demnach

$$A = \frac{b\rho}{2}, \quad \delta = \frac{3\alpha}{b\rho}$$

Setzen wir für Wasser $\rho = 1$, $\alpha = 74.4$ (c.-g.-s.) und verwandeln wir alles in absolutes Mass, so erhalten wir für den inneren Druck

$$A = 254.10^7 \text{ (c.-g. s.)}$$

oder gleich 2508 Atmosphären, für den Abstand der Wassermolekeln von einander

$$\delta = 44.10^{-9} \text{ cm.}$$

¹ Wüllner, Experimentalphysik, III, S. 716.

² Wiener Berichte, XCIX, S. 860 ff.

Wir müssen es wohl Zufall nennen, dass wir bei den gemachten Vernachlässigungen für δ trotzdem genau denselben Werth erhielten, welcher aus den Reibungsversuchen mit Wasserdampf¹ gefunden wurde.

Leider liegen geeignete Messungen der Capillaritätsconstanten von anderen als wässerigen Lösungen vorderhand nicht vor, um daraus direct obige Constanten berechnen zu können, doch dürfte ein indirecter Weg zur Auffindung derselben nicht weit von unserem Ziele abweichen. Ist nämlich p der osmotische Druck, welchen eine Grammmolekel im Liter ausübt, so ist, wie ich in der bereits erwähnten Abhandlung „Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen“ (S. 509) zeigte,

$$\delta = \frac{2\alpha z}{p},$$

für eine andere Flüssigkeit also

$$\delta' = \frac{2\alpha' z'}{p},$$

da p von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist. Also

$$\frac{\delta}{\delta'} = \frac{\alpha z}{\alpha' z'}$$

Den relativen Abstand der Molekeln können wir aus dem specifischen und Moleculargewicht der Flüssigkeiten leicht berechnen. Kennen wir daher für eine Flüssigkeit bereits z' , so sind uns die Mittel gegeben, das z verschiedener anderer Flüssigkeiten zu bestimmen. Aus den bekannten Grössen des Wassers berechnete ich die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen.

		$\frac{\delta}{\delta'}$	
Äther 1·77	20·65	0·0535
Schwefelkohlenstoff	1·48	33·84	0·0272
Chloroform	. 1·64	27·58	0·0370
Aceton .	1·59	27·33	0·0363

¹ Siehe O. E. Meyer, 'Theorie der Gase, S. 231.

Die Werthe für α , welche für die Temperatur 0° gelten, entnahm ich meinen eigenen Messungen.¹

$\alpha - \lambda$ wurde aus den bereits oben angeführten Formeln

$$p = Ce^{-k \frac{1-\alpha t}{1+\gamma t}}, \quad \frac{p'-p}{p} = q(\alpha - \lambda)k$$

berechnet. Zur Berechnung von k benützte ich die Werthe der Dampfspannung bei 20° und 25° , welche Regnault² angibt.

Die Werthe von $\frac{p'-p}{p}$ fand ich aus den Angaben F. M. Raoult's.³

Dieselben mussten jedoch erst nach unseren Masseinheiten umgerechnet werden, da Raoult die relative Änderung der Spannkraft angibt, die „ein Molekül einer festen Substanz in 100 g einer flüchtigen Flüssigkeit“ hervorbringt. In folgender Tabelle habe ich Raoult's Angaben unter $\frac{p'-p}{p}$ (R.) angeführt, die nach unserem Masse unter $\frac{p'-p}{p}$. Die letzte Spalte enthält die Verdampfungswärme in Calorien.

	k	$\frac{p'-p}{p}$ (R.)	$\frac{p'-p}{p}$	$\alpha - \lambda$	
Äther	.4·71	0·71	0·097	0·0205	94·00
Schwefelkohlenstoff	5·82	0·80	0·062	0·0106	90·20
Chloroform	.6·33	1·30	0·085	0·0135	67·08
Aceton.	...6·59	0·59	0·073	0·0110	140·1

Folgende Tabelle enthält nun die Werthe für b , den inneren Druck in absolutem Masse A (c.-g.-s.), sowie in Atmosphären A (Atm.).

	b	A (c.-g.-s.)	A (Atm.)
Äther	.36·02	55·10 ⁷	545
Schwefelkohlenstoff.	.35·15	95	935
Chloroform	.24·47	78	768
Aceton	.42·45	72	711

¹ Wiener Berichte, C, S. 258.

Pogg. Annalen, CXI.

³ Beibl. XII, S. 40 ff.

Es wäre jedenfalls werthvoll, wenn wir directe Bestimmungen der Capillaritätsconstanten auch anderer als wässeriger Lösungen hätten, wie auch Untersuchungen über die Verdampfungswärme von Lösungen.

Wie aus der Gleichung 6)

$$r' = r[1 + q(z - \lambda)]$$

hervorgeht, ist die Grösse der Änderung der Verdampfungswärme lediglich von $z - \lambda$ abhängig. Für Wasser ist nun $z - \lambda = 0 \cdot 00165$, d. h. durch eine Grammmolekel im Liter gelöster Substanz würde die Verdampfungswärme noch nicht um 2^o/₀₀ erhöht. Es würde sich also diese Flüssigkeit zur Untersuchung nicht eignen. Doch dürfte sich an anderen Flüssigkeiten, wie etwa am Äther, für welchen $z - \lambda = 0 \cdot 0205$, die Erhöhung der Verdampfungswärme also schon 2^o/₀ ausmacht, unsere Theorie prüfen lassen.

Es liegt auch in meiner Absicht, sowohl bezüglich der Capillaritätsconstanten, als auch der Verdampfungswärme nicht wässeriger Lösungen entsprechende Experimente durchzuführen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die Verdampfungswärme. 1122-1131](#)