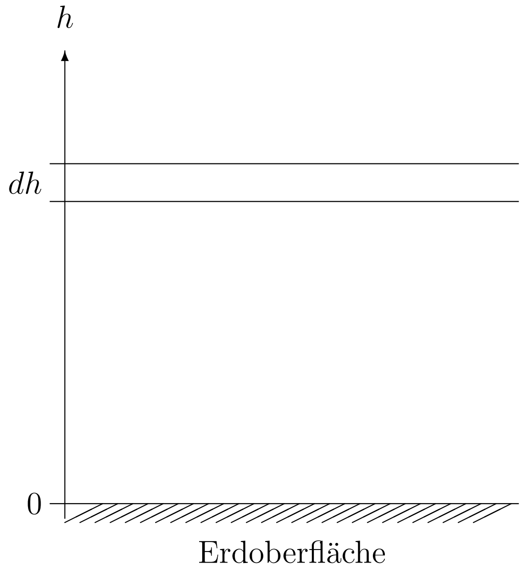
0.1 Barometrische Höhenformel

Da, wie aus den bisherigen Überlegungen hervorgegeangen ist, Gase kompressibel sind, kann deren Dichte nicht als konstant angesehen werden. Dies hat Konsequenzen auf den Schweredruck der Luft unserer Erde. Es folgt daraus, dass höhere Luftschichten die unteren zusammendrücken. Die Dichte ϱ der Luft ist deshalb eine Funktion der Höhe.

$$\varrho = \varrho(h)$$

Betrachten wir nun allerdings eine unendlich dünne Luftschicht der Dicke dh,



so kann man innerhalb dieser Schicht die Dichte als konstant ansetzen. Damit ergibt sich über diese Schicht eine Druckänderung von

$$dp = -\varrho\, g\, dh \tag{1}$$

Da sich in der Tropossphäre (bis $h \approx 11 \cdot 10^3$ m) das Wettergeschehen der Erde abspielt, kann man davon ausgehen, dass diese Schicht gut vermischt wird und daher die Zusammensetzung der Luft in dieser Schicht konstant ist. Unter dieser Voraussetzung lässt sich nun die molare Masse der Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff, andere Beiträge, wie Edelgase, seien hier vernachlässigt) berechnen.

$$\begin{aligned} M(\text{Luft}) &= 0.8\, M(\text{N}_2) + 0.2\, M(\text{O}_2) \\ &= 28.8 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Die Dichte berechnet sich damit aus der idealen Gasgleichung zu

$$\begin{aligned} p\, V &= n\, RT \\ &= M\, n\, \frac{R}{M}\, T \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{M}{V} &= \frac{M\,p}{n\,RT} \\
\varrho = \frac{M}{V_m} &= \frac{M\,p}{RT} \qquad\qquad
\begin{array}{ll}
V_m\!: & \text{molares Volumen von Luft} \\
 & = 2.48 \cdot 10^{-2}\ \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{mol}} \\
 & \text{bei } T = T^{\ominus} = 298 \text{ K} \\
 & \text{und } p = p^{\ominus} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}
\end{array}
\end{aligned}
$$

Einsetzen in Gleichung (1) ergibt nun

$$
\begin{aligned}
dp &= -\frac{M\,p}{RT}\,g\,dh \\
\frac{d\,p}{p} &= -\frac{M}{RT}\,g\,dh
\end{aligned} \tag{2}
$$

Temperaturunabhängige Lösung

betrachtet man die Temperatur über die Höhe als konstant ($T = T^{\ominus}$), was bekanntlich ja falsch ist, ergibt sich folgende Lösung

$$
\begin{aligned}
\int\limits_{p^{\ominus}}^{p} \frac{d\,p}{p} &= -\frac{M}{RT^{\ominus}}\,g \int\limits_{h=0}^{h} dh \\
\ln p\Big|_{p^{\ominus}}^{p} &= -\frac{M}{RT^{\ominus}}\,g\;\,h\Big|_{h=0}^{h} \\
\ln\frac{p}{p^{\ominus}} &= -\frac{M}{RT^{\ominus}}\,g\,h \qquad\qquad \Big|\; e^{\cdots} \\
p(h) &= p^{\ominus}\,e^{-\frac{M}{RT^{\ominus}}g\,h}
\end{aligned}
$$

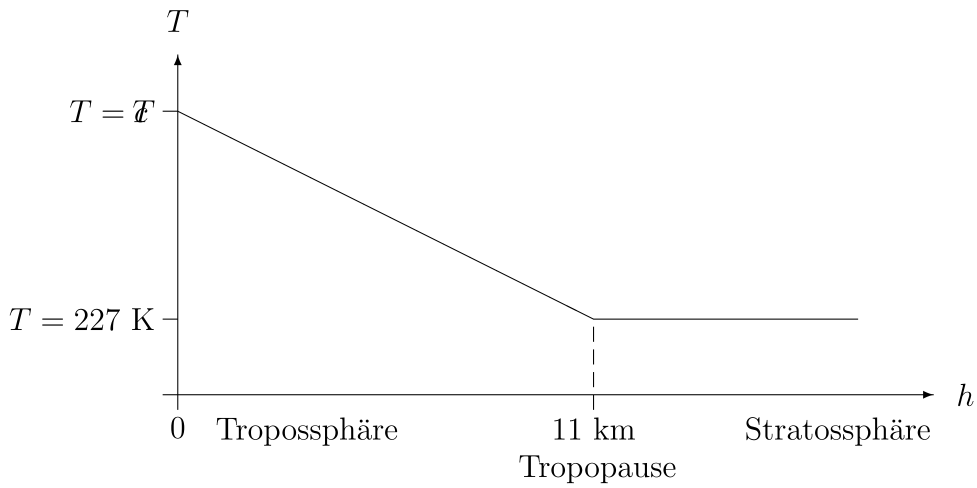
$$
\boxed{\;p(h) = p^{\ominus}\,e^{-\frac{\varrho^{\ominus} g\,h}{p^{\ominus}}}\;} \qquad \text{barometrische Höhenformel}
$$

Hieraus ergibt sich nun z.B. der Luftdruck am Mount Everest ($h = 8848$ m) zu

$$
p = 3.65 \cdot 10^4 \text{ Pa}
$$

Temperaturabhängige Lösung

Hierbei muss man sich zunächst Gedanken über den Temperaturverlauf zu machen. Dieser ist in der Tropossphäre linear abnehmend mit der Höhe und in der Stratossphäre konstant [1]



Beschäftigen wir uns mit der Tropossphäre, nur das soll hier behandelt werden, so ergibt sich

$$\frac{dT}{dh} \quad = \quad -a$$

wobei sich a aus der Literatur ergibt zu

$$a \quad = \quad 6.5 \cdot 10^{-3} \ \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{m}}$$

Für den Temperaturverlauf gilt daher

$$\int\limits_{T=T^{\ominus}}^{T} dT \quad = \quad -a \int\limits_{h=0}^{h} dh$$

$$T(h) \quad = \quad T^{\ominus} - a\,h$$

Einsetzen in Gleichung (2) führt nun zu

$$\int\limits_{p^{\ominus}}^{p} \frac{d\,p}{p} \quad = \quad -\frac{M\,g}{R} \int\limits_{h=0}^{h} \frac{1}{T^{\ominus} - a\,h}\,dh$$

$$\ln p\Big|_{p^{\ominus}}^{p} \quad = \quad -\frac{M\,g}{R}\left(\frac{1}{-a}\ \ln\left(T^{\ominus} - a\,h\right)\right)\Big|_{h=0}^{h}$$

[1] R. Lux, Institut für Luftfahrt, TU Dresden;
URL http://www.ifl.tu-dresden.de/fach/pdf/ad_kap12.pdf

$$
\begin{aligned}
\ln \frac{p}{p^{\ominus}} &= \frac{M\,g}{a\,R}\,\ln\left(T^{\ominus} - a\,h\right)\Big|_{h=0}^{h} & \Big|\; e^{\cdots} \\
\frac{p}{p^{\ominus}} &= \left(\frac{T^{\ominus} - a\,h}{T^{\ominus}}\right)^{\frac{M\,g}{a\,R}}
\end{aligned}
$$

$$
\boxed{p(h) = p^{\ominus}\left(1 - \frac{a\,h}{T^{\ominus}}\right)^{\frac{M\,g}{a\,R}}} \qquad \text{barometrische Höhenformel (temperaturabhängig)}
$$

Hieraus ergibt sich nun der Luftdruck am Mount Everest ($h = 8848$ m) zu

$$
p = 3.26 \cdot 10^{4}\ \mathrm{Pa}
$$

also etwa 10 % geringer als bei der temperaturunabhängigen barometrischen Höhenformel.

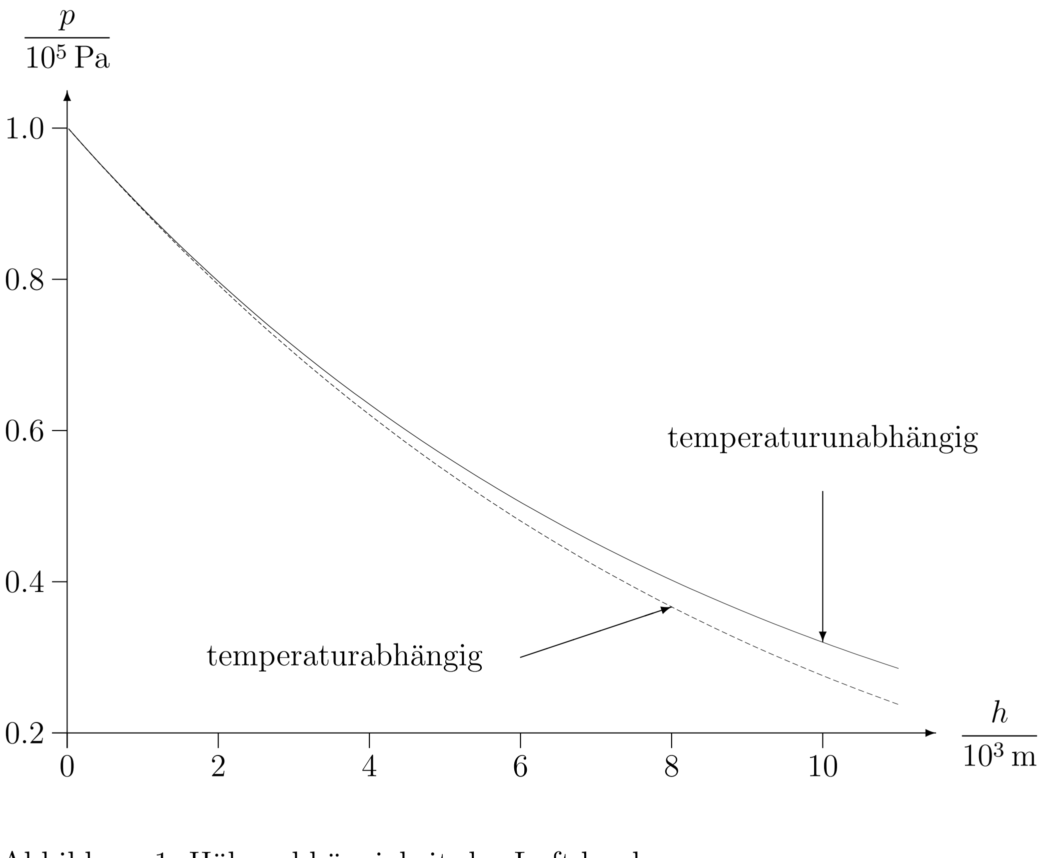


Abbildung 1: Höhenabhängigkeit des Luftdrucks

So nun zur eigentlichen Frage

1 Druckabhängigkeit der Siedetemperatur des Wassers

Hierzu ist es wichtig die Clausius Clapeyron'sche Gleichung

$$\ln \frac{p(T_1)}{p(T_0)} = \frac{\Delta H^{\ominus}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad \text{Gleichung von Clausius Clapeyron}$$

näher zu betrachten. Diese geht aus der Betrachtung des Phasengleichgewichts reiner Stoffe hervor. Eine weitere Herleitung sei hier nicht gegeben. Diese geht aus einschlägigen Lehrbüchern sowie ausführlich aus [2] hervor.

Setzt man nun hier die Siedebedingung

> Eine Flüssigkeit siedet, wenn ihr Dampfdruck gleich dem Umgebungsdruck ist.

ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\ln \frac{p(T_1)}{p^{\ominus}} &= \frac{\Delta H^{\ominus}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_1} \right) \\
\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_1} &= \frac{R}{\Delta H^{\ominus}_{vap}} \ln \frac{p(T_1)}{p^{\ominus}} \\
\frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_b} + \frac{R}{\Delta H^{\ominus}_{vap}} \ln \frac{p^{\ominus}}{p(T_1)} \\
T_1 &= \left(\frac{1}{T_b} + \frac{R}{\Delta H^{\ominus}_{vap}} \ln \frac{p^{\ominus}}{p(T_1)} \right)^{-1}
\end{aligned}$$

Mit $\Delta H^{\ominus}_{vap} = 40.6 \ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ und der Siedetemperatur $T_b = 373$ K bei Standardbedingungen ergibt sich damit für die Siedetemperatur von Wasser am Mount Everest zu

$$T_1 = \begin{cases} 346.3 \text{ K} & \text{temperaturunabhängige} \\ 343.6 \text{ K} & \text{temperaturabhängige} \end{cases} \quad \text{barometrische Höhenformel}$$

Da nun aber der tatsächliche Luftdruck am Mount Everest vom tatsächlichen Luftdruck auf Meereshöhe und nicht von einem genormten Standardluftdruck $p^{\ominus} = 10^5$ Pa abhängt,

[2] W. Häfner, *Physikalische Chemie für Lehramtsstudierende, Thermodynamik, Elektrochemie und Kinetik*, Vorl. Skriptum, Universität Bayreuth PC II, 2002.

ist die Siedetemperatur natürlich abhängig von den Wetterbedingungen. Bei einem Tief- bzw. Hochdruckgebiet kann der Luftdruck durchaus um $\pm 10\,\%$ variieren. Dies führt zu Änderungen der Siedetemperatur im Bereich von Graden. Es ist deshalb an dieser Stelle nicht möglich zu entscheiden, liegt die Siedetemperatur aktuell ober- oder unterhalb von $70\,°C$.