

Spezifische Erstarrungs- und Verdampfungsenthalpie des Wassers (Latente Wärme)

Stichworte: Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Kalorimeter, Phasenumwandlung, Latente Wärme

1 Grundlagen

Solange ein chemisch einheitlicher Körper seinen Aggregatzustand (fest, flüssig oder gasförmig) nicht ändert, erhöht sich seine Temperatur, wenn man ihm Wärmeenergie zuführt:

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \quad (1)$$

mit dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre:

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

dQ = zugeführte Wärme
 dU = Zunahme der inneren Energie
 $p \cdot dV$ = Ausdehnungsarbeit

(2)

ergibt sich:

$$dU = m \cdot c \cdot dT$$

m = Masse
 dT = Temperaturänderung
 c = spezifische Wärmekapazität

(3)

da man die Ausdehnungsarbeit wegen der sehr geringen Volumenänderung dV vernachlässigen kann.

Die Temperatur kann nun nicht beliebig erhöht werden, sondern bei einer bestimmten Temperatur ändert sich der Aggregatzustand, d. h. der Körper schmilzt.

Erwärmt man eine Flüssigkeit, so tritt ebenfalls bei einer bestimmten Temperatur, die hier stark vom Druck abhängt, eine Phasenumwandlung ein, d. h. die Flüssigkeit siedet.

Solche Umwandlungen gibt es auch, ohne dass der Aggregatzustand sich ändert. Feste Körper können ihre Kristallstruktur ändern, z. B. kann Schwefel vom amorphen in den kristallinen, oder vom kristallinen rhombischen in den monoklinen Zustand übergehen. Allen diesen Umwandlungen ist gemeinsam, dass sich die Struktur, d. h. die gegenseitige Lage und Anordnung der Atome oder Moleküle ändert. Da dies zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der potentiellen Energie führt, sind diese Umwandlungen mit Freiwerden oder Verbrauch von Wärmeenergie verbunden, die auch **latente Wärme** genannt wird. Charakteristisch ist für diese Phasenumwandlungen, dass sich dabei die Temperatur nicht ändert.

Betrachtet man den Schmelzvorgang, der bei der (konstanten) Schmelztemperatur erfolgt, so wird die zugeführte Energie zur Umwandlung in den flüssigen Zustand gebraucht. Die Gitterbausteine werden aus ihren Gleichgewichtslagen entfernt, wobei Arbeit gegen die Bindungskräfte aufgebracht werden muss. Die gesamte bei der Schmelztemperatur zuzuführende Arbeit wird als Schmelzwärme $Q_{schmelz}$ definiert, die bei konstantem Druck p der Schmelzenthalpie $\Delta H_{schmelz}$ gleichgesetzt werden kann.

Aus dem Energieprinzip folgt auch, dass die bei einer Phasenänderung in eine Richtung verbrauchte Wärme beim Phasenübergang in die entgegengesetzte Richtung wieder frei wird. Es gilt also:

$$\text{Schmelzwärme } Q_{schmelz} = \text{Erstarrungswärme } Q_{erst}$$

Beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand (Sieden) tritt eine vergleichsweise beträchtliche Volumenvergrößerung auf, woraus sich die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äußeren Druck ergibt (Dampfdruck!). Das Sieden erfolgt wieder bei konstanter Temperatur, wobei die aufzuwendende Verdampfungswärme bzw. -enthalpie dazu benötigt wird, um die Moleküle gegen die van-der-Waalskräfte auf die im Gaszustand wesentlich größeren Abstände voneinander zu bringen. Zusätzlich muss Ausdehnungsarbeit gegen den äußeren Druck (Luftdruck) aufgebracht werden.

Die gesamte, zum Verdampfen bei konstanter Siedetemperatur aufzubringende Energie heißt Verdampfungswärme (-enthalpie).

Definition

Bezieht man die Schmelz- bzw. Verdampfungswärme auf die Masse m , so erhält man die spezifische Schmelz- oder Erstarrungswärme

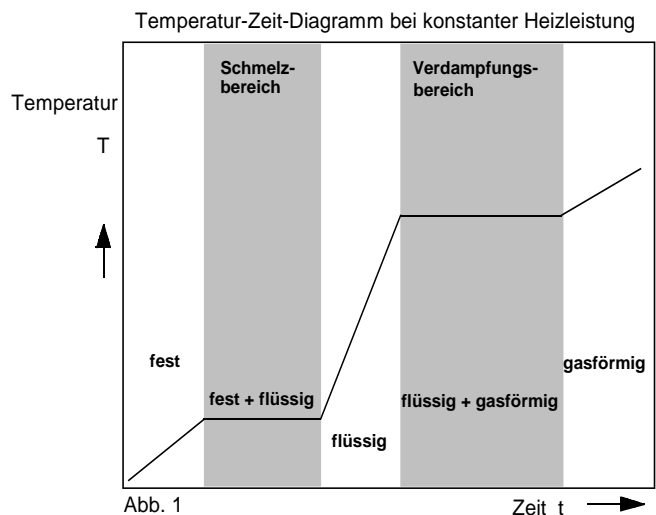
$$q_{schmelz} = \frac{Q_{schmelz}}{m}$$

und die spezifische Verdampfungs- oder Kondensationswärme

$$q_{verdampf} = \frac{Q_{verdampf}}{m}$$

wobei die Größen $q_{schmelz}$ und $q_{verdampf}$ Stoffkonstanten sind.

Der Temperaturverlauf eines Körpers bei konstanter Zufuhr von Wärmeenergie ist in Abb. 1 als Funktion der Zeit dargestellt. Der Körper geht dabei vom festen in den flüssigen, dann vom flüssigen in den gasförmigen Zustand über. Aus den ansteigenden Kurventeilen lässt sich (bei bekanntem Wärmestrom) die spezifische Wärmekapazität c berechnen. Den horizontal verlaufenden Kurventeilen entnimmt man einerseits die Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur (Haltepunkte), zum anderen kann man die Umwandlungswärme berechnen, wenn der Wärmestrom bekannt ist.



Enthalpie-Änderungen:

Da für die Enthalpie H eines Körpers

$$H = U + p \cdot V \tag{4}$$

gilt, ergibt sich für die Änderung ΔH :

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \tag{5}$$

Wird nun (wie beim Schmelzen und Verdampfen) der Druck p konstant gehalten, wird daraus:

$$dH = dU + p \cdot dV \tag{6}$$

Vergleicht man nun mit dem 1. Hauptsatz

$$dQ = dU + p \cdot dV \tag{7}$$

so erkennt man, dass beim Schmelz- bzw. Verdampfungsvorgang gilt:

$$dQ = dH \quad (p = \text{konst}) \tag{8}$$

D. h.: Wir haben eine Möglichkeit, durch Messung der Prozessgröße Wärme die Änderung der Zustandsgröße Enthalpie zu erhalten.

Es gilt also:

	spezifische Verdampfungswärme = spezifische Verdampfungsenthalpie $q_{verdampf} = \Delta h_{verdampf}$
und	spezifische Schmelzwärme = spezifische Schmelzenthalpie $q_{schmelz} = \Delta h_{schmelz}$

1.1 Kalorimetrie und Mischungsregel

Bringt man eine bestimmte Menge Eis ($\vartheta = 0^\circ\text{C}$) in ein Wasserkalorimeter bestimmter Temperatur, so schmilzt das Eis; das Schmelzwasser sowie das Kalorimeterwasser nehmen die Mischungstemperatur ϑ_m an. Das Kalorimeter gibt die Wärme

$$\Delta Q_1 = -(m_W + m_O) \cdot c_W \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m)$$

$$\begin{aligned} m_W &= \text{Masse des eingewogenen Wassers} \\ m_O &= \text{Wasserwert des Kalorimeters} \\ c_W &= \text{spezifische Wärmekapazität von Wasser} \\ \vartheta_2 &= \text{Ausgangstemperatur des Kalorimeters} \end{aligned} \quad (9)$$

ab, das Eis nimmt

$$\Delta Q_2 = m_E \cdot c_W \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{\text{schmelz}}) + m_E \cdot q_{\text{schmelz}}$$

$$\begin{aligned} m_E &= \text{Masse des Eises} \\ \vartheta_m &= \text{Mischungstemperatur} \\ \vartheta_{\text{schmelz}} &= 0^\circ\text{C} = \text{Schmelztemperatur des Eises} \\ q_{\text{schmelz}} &= \text{spezifische Schmelzwärme von Eis} \end{aligned} \quad (10)$$

auf. Mit

$$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \quad (11)$$

erhält man

$$q_{\text{schmelz}} = \frac{(m_W + m_O) \cdot c_W \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_m)}{m_E} - c_W \cdot (\vartheta_m - \vartheta_{\text{schmelz}}) \quad (12)$$

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme, die gleich der spez. Verdampfungswärme q_{verdampf} ist, wird analog Wasserdampf in das Kalorimeter eingeleitet, wobei q_{verdampf} folgendermaßen berechnet wird:

$$q_{\text{verdampf}} = \frac{(m_W + m_O) \cdot c_W \cdot (\vartheta_m - \vartheta_1)}{m_{\text{verdampf}}} - c_W \cdot (\vartheta_{\text{verdampf}} - \vartheta_m) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{verdampf}} &= \text{Masse des Dampfes} \\ \vartheta_1 &= \text{Anfangstemperatur des Kalorimeters} \\ \vartheta_{\text{verdampf}} &= \text{Dampf Temperatur} \end{aligned}$$

Der Wasserwert m_O , der die Wärmekapazität des Wasserkalorimeters berücksichtigt, kann ebenfalls durch die Mischungsregel bestimmt werden.

2 Aufgabenstellung

- In dem Versuch soll die spezifische Erstarrungs- und Schmelzwärme des Wassers mit Hilfe der Mischungsregel bestimmt werden. Dazu werden Wasserkalorimeter benutzt.
- Der Temperaturgang für beide Versuche ist auf mm-Papier darzustellen und die Ausgangs- sowie die Mischungstemperatur durch graphische Extrapolation zu bestimmen.

Fragen:

- Wie kann man verstehen, dass bei der Änderung der Kristallstruktur eines festen Körpers Wärme verbraucht bzw. freigesetzt wird?
- Warum muss man vor dem Einbringen des Eises und nach Erreichen der Schmelztemperatur einige Minuten lang messen?
- Welcher systematische Fehler bei der Bestimmung der Kondensationswärme kann das Ergebnis sehr stark beeinflussen?
- Worin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen Sieden und Verdunsten einer Flüssigkeit?
- Warum kann ein Eis-Wassergemisch nicht wärmer als 0°C sein?

3 Versuchsordnung und Durchführung

- Für die Bestimmung der Schmelzwärme wird ein gewöhnliches Wasserkalorimeter mit Rührer und Digitalthermometer benutzt.
- Die Versuchsanordnung für die Kondensationswärmebestimmung (Abb. 2) besteht aus einem elektrisch beheizten Siedekolben mit nachgeschaltetem Kondenswasserabscheider. Dadurch soll gewährleistet werden, dass möglichst reiner Dampf in das Kalorimeter gelangt.

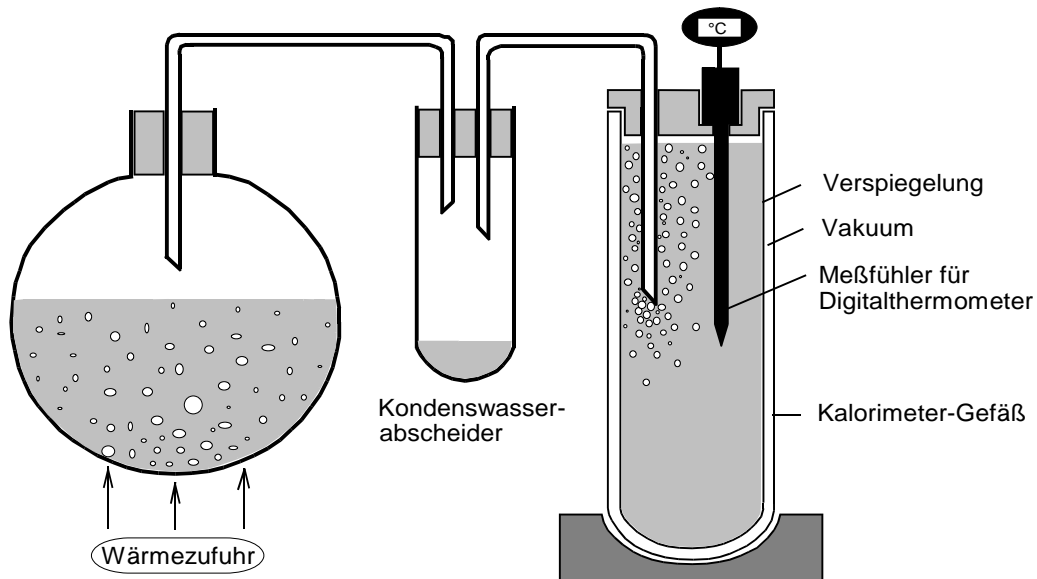


Abb. 2: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Kondensationsenthalpie von Wasser

3.1 Bestimmung des Wasserwerts m_0 und der Schmelzwärme

Tippe: Bereiten Sie inzwischen Versuch 3.2 vor. Benutzen Sie immer dest. Wasser.

Zur Bestimmung von m_0 des kleinen Kalorimeters wiegen Sie in das getrocknete und auf Raumtemperatur ϑ_1 gebrachte Kalorimetergefäß eine bestimmte Wassermenge m_W der Temperatur ϑ ($\approx 40^\circ\text{C}$). Nach **vorsichtigem** Umrühren stellt man nach 1-2 Minuten eine etwas niedrigere Mischtemperatur fest. Mit Hilfe der Mischungsregel (bzw. der Wärmebilanz) berechnet man m_0 .

Zur Schmelzwärmebestimmung messen und protokollieren Sie zunächst 3 Minuten lang in 30 Sekunden Abstand das bereits eingebrachte Wasser (m_W) von ca. 40°C . Dann bringt man **trockenes** Eis der Temperatur 0°C in das Wasser (Eiswürfel aus dem Gefrierschrank haben im allgemeinen nicht diese Temperatur) und misst unter ständigem Umrühren (ca. alle 15 Sekunden) die Temperatur, bis alles Eis geschmolzen ist und sich die Mischungstemperatur eingestellt hat (sollte 5-10 K unterhalb der Ausgangstemperatur liegen). Danach misst man weitere 3 Minuten und protokolliert den Temperaturverlauf.

3.2 Bestimmung der Kondensationswärme

Eine Viertelstunde vor Beginn ist der Heizpilz auf hoher Stufe einzuschalten. Nach dem ersten Austreten des Dampfes sollte man noch 5 - 10 Minuten warten, bis sich möglichst keine Wassertropfen mehr am Rohrende bilden. (Der Heizregler kann etwas heruntergedreht werden). Bitte achten Sie darauf, dass die Heizwendel ausreichend mit destilliertem Wasser bedeckt ist.

In das hohe Kalorimeter ($m_0 = (25 \pm 5)\text{g}$) ist eine bestimmte Wassermenge von Zimmertemperatur einzuwiegen. Nach dreiminütigem Messen der Kalorimetertemperatur steckt man das Rohrende vorsichtig durch den Deckel bis zur Rohrisolierung und protokolliert die Temperatur, bis ca. 70°C erreicht sind. Dann unterbricht man die Dampfzufuhr und misst weitere 5 Minuten. Durch Rückwiegen des Kalorimeters wird die eingeleitete Dampfmenge ermittelt.

4 Auswertung

Die Ausgangstemperatur ϑ_2 und die Mischungstemperatur ϑ_m müssen graphisch aus der Temperatur-Zeit-Kurve ermittelt werden (Abb.: 2). Da der Ausgleich nicht schlagartig erfolgt, sondern sich erst nach einiger Zeit einstellt, die auch vom Mischen abhängt, kann eine geringe Wärmeabgabe an die Umgebung erfolgen. Das Wasser erreicht also unter Umständen nicht die wahre Mischungstemperatur. Eine gute Näherung für die wahren Temperaturen ϑ_2 bzw. ϑ_m erreicht man durch graphische Extrapolation des (linearen) Anfangs- bzw. Endteils der Kurve, wobei eine vertikale Gerade so gelegt wird, dass die schraffierten Flächenstücke A_1 und A_2 etwa gleich groß sind.

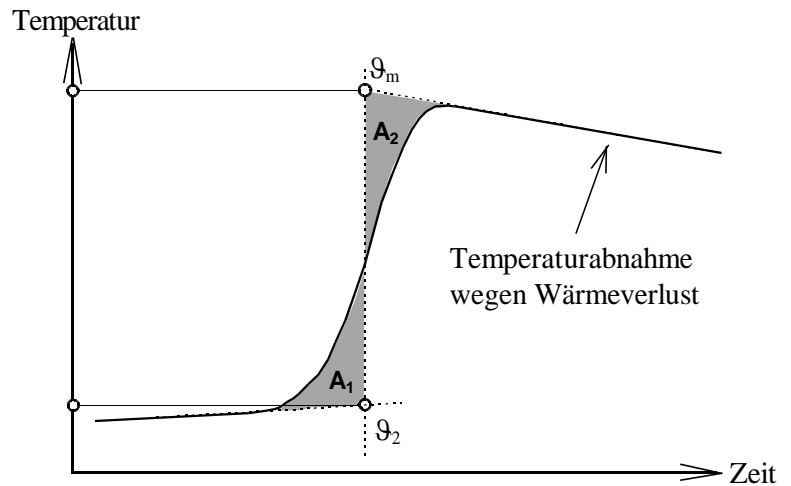


Abb. 2: Temperatur-Zeit-Kurve

Begründung: In einer Temperatur-Zeit-Darstellung entspricht die Fläche unter der Kurve der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme, d. h. auch z. B. der mit dem heißen Körper in das Kalorimeter eingebrachten Wärme. Um die unvermeidlichen Verluste an die Umgebung zu korrigieren, simuliert man mit der eingezeichneten vertikalen Geraden einen schlagartigen Temperatursprung von $\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_m$, so dass das Kalorimeter „keine Zeit hat“, Wärme an die Umgebung zu verlieren. Die beiden schraffierten Flächenstücke müssen jedoch gleich groß sein, damit die Gesamtfläche unter der wahren und der simulierten Kurve gleich groß bleibt. Die Schnittpunkte ergeben die gesuchten Temperaturen ϑ_2 bzw. ϑ_m .

Als Dampftemperatur wird die Siedetemperatur des Wassers unter dem herrschenden Luftdruck angenommen. Sofern der Wasserwert aus Zeitgründen nicht selbst bestimmt werden kann, ist er zu erfragen.

5 Messunsicherheitsabschätzung

Bestimmen Sie die relative oder absolute maximale Messunsicherheit der Ergebnisse q_{schmelz} und q_{verdampf} , bzw. $\Delta h_{\text{schmelz}}$ und $\Delta h_{\text{verdampf}}$.

Da die Berechnungsformeln keine Potenzprodukte sind, müssen Sie das vollständige Differential der Ergebnisgrößen berechnen. Dies wird wesentlich vereinfacht, wenn Sie die Klammerausdrücke (Temperaturdifferenzen) als **eine** Größe, z. B. $\Delta \vartheta_i$ auffassen und auch nach diesen Größen partiell differenzieren. Die Messunsicherheit dieser Temperaturdifferenzen ergibt sich aus der Unsicherheit der einzelnen Temperaturen, die man am besten dem Diagramm entnimmt.

Literatur:

Walcher: *Praktikum der Physik*, B. G. Teubner; Stuttgart 1989

Bergmann-Schäfer: *Experimentalphysik*, Gruyter

Dobrinski, Krakau, Vogel: *Physik für Ingenieure*, B. G. Teubner; Stuttgart 1993